

Kapitel 4

Experimentelle Methoden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Halbleiter bezüglich ihrer Kristallstruktur, ihrer optischen, ihrer elektrischen und ihrer photoelektrochemischen Eigenschaften untersucht. Im folgenden werden die vornehmlich genutzten Analysemethoden näher vorgestellt. Für eine bessere Übersicht wurde das Kapitel 4 dazu in die vier Blöcke - die Herstellung von Photoelektroden, die Methoden der Strukturaufklärung, die Charakterisierung optischer und elektronischer Eigenschaften und die qualitative und quantitative Analyse photochemischer Reaktionen - unterteilt.

4.1 Verfahren zur Herstellung der Photoelektroden

Die Punkte a) bis c) zeigen die drei in dieser Arbeit verwendeten Verfahren zur Herstellung von Photoelektroden aus pulverförmigem Ausgangsmaterial auf. In Punkt d) sind zwei Beispiele einer in-situ Kristallisation von TiO_2 auf dem Substrat aufgeführt und unter Punkt e) ist die Art der Kontaktierung der verwendeten, mit Fluor-dotierten Zinndioxid beschichteten, Floatglas-Substrate (FTO-Glas) beschrieben.

a) Das Doctorblade-Verfahren

Bei der Doctor-Blade Methode (DB) wurde zunächst eine Dispersion aus typischerweise 50 mg Probenmaterial, 600 μl Ethanol (Merck, p.A.), 12 μl Acetylaceton (Fluka, p.A.) und 8 μl Triton X (Fluka, p.A.) hergestellt und in einem (Achat)-Mörser gut homogenisiert. Das Acetylaceton, wie auch das Triton X, wirkte dabei als Komplexbildner für eine energetische und sterische Stabilisierung der im Ethanol dispergierten Metalloxid-Partikel. Nach der Homogenisierung im Mörser wurde mit Hilfe einer Eppendorff-Pipette ein definiertes Volumen der Dispersion (i.d.R.: 50 μl) auf ein, mit Klebeband fixiertes und mit einer 1x1 cm Maske versehenes leitfähiges Floatglas-Substrat (F: SnO_2 -Glas, d: 2,9 mm; R: 10-20 $\frac{\Omega}{cm^2}$) gegeben und der so erhaltene Tropfen zügig und homogen mit einem Glasstab auf dem Substrat verteilt. Die Schichtdicke konnte durch das zugegebene Volumen Ethanol, die Anzahl der Wiederholungsschritte und die Dicke des Klebebandes variiert werden. Zum Abschluss wurden die Elektroden 1 Stunde bei 450°C an Luft getempert, um erstens Lösungsmittelreste zu entfernen und um zweitens eine gute Versinterung der Partikel untereinander sowie mit dem Rückkontakt zu erreichen. Die-

se Beschichtungsmethode selbst ist dem technischen Siebdruckverfahren nachempfunden. Sie profitiert von einem äußerst geringen Materialbedarf und einer schnellen Handhabung. Nachteile ergeben sich jedoch aus den geringfügigen Inhomogenitäten in den Schichtdicken zwischen einzelnen Proben. Da jedoch das Höhenprofil jeder Elektrode standardmäßig mit einem Nadel-Profilometer bestimmt wurde (Dek-Tak 8) konnten diese Schwankungen durch eine nachträgliche Normierung der Messgröße, wie z.B. dem Photostrom, ausgeglichen werden.

b) Das Dipcoating-Verfahren

Die alternativ verwendete Methode der Elektrodenherstellung beruht auf dem Dipcoating-Verfahren (DC). In diesem wurde das zu beschichtende FTO-Glas-Substrat senkrecht in eine zuvor vorbereitete alkoholische Dispersion - i.d.R. 2 g Probenmaterial, 10 ml Ethanol (Merck, p.A.), 60 μl Acetylaceton (Fluka, p.A.) - eingetaucht und langsam mit Hilfe einer automatischen Seilwinde wieder herausgezogen. Bei dieser Beschichtungsmethode konnte die Schichtdicke durch die Konzentration des Probenmaterials im Dispersionsmittel, die Höhe der Ausziehgeschwindigkeit (i.d.R.: 0,25 $\frac{\text{cm}}{\text{s}}$) und die Anzahl an Wiederholungsschritten (i.d.R.: 10) variiert werden. Anschließend wurden auch diese Schichten 1 Stunde an Luft getempert (450°C). Ein Vorteil dieser Methode beruht in der besseren Kontrolle der Schichtdicken. Nachteilig wirkt sich dagegen der ungleich höhere Materialbedarf aus.

c) Die Beladung von Glassy-Carbon Elektroden

Die aus einer Teflonhülse und einer darin eingebetteten 0,071 cm^2 großen Glassy-Carbon-Fläche (Graphit) bestehenden Arbeitselektroden der RDE und RRDE-Messplätze wurden 5x mit 5 μl einer Dispersion aus dem zu untersuchendem Probenmaterial und einer ethanolschen Lösung eines protonenleitenden Polymers (*Nafion*[®]) benetzt. Die Einwaage der zu untersuchenden Probe betrug i.d.R. ~ 2 mg zu der nachfolgend 400 μl einer 2 wt% Nafion-Lösung zugegeben wurde. Anschließend wurde die Dispersion mit Hilfe einer Ultraschall-Kanone 2 Minuten homogenisiert. Jeder Beschichtung auf der Glassy-Carbon Elektrode schloss sich ein 5-minütiger Trocknungsschritt im Muffelofen an (100°C). Nach dem letzten Trocknungsschritt wurde die nun fertig präparierte Arbeitselektrode mit einem Tropfen Elektrolyt-Lösung benetzt und möglichst blasenfrei in den Elektrolyten (0,5M H_2SO_4 , 10 Min. N_2 -begast) eingesetzt. Die Beladung der Arbeitselektrode betrug nach dem obigen Beispiel der Einwaage 25 μg .

d) In-Situ Kristallisation von TiO_2 auf leitfähigen FTO-Glas Substraten

Bei der Herstellung der TiO_2 -Spray- und der mesoporösen TiO_2 -Elektroden ($m\text{-TiO}_2$) erfolgte eine direkte Auskristallisation der Titanionen-haltigen Precursor-Lösung auf dem leitfähigen FTO-Glas. Für die experimentellen Details sei auf die Kapitel 5.1.2 und 5.1.3 verwiesen.

e) Die Kontaktierung der Photoelektroden

Die Kontaktierung der Elektroden erfolgte durch Aufkleben eines Kupferdrahtes auf das mit Fluor-dotiertem Zinndioxid beschichteten Floatglas-Substrat (FTO-Glas - F:SnO_2 -, d: 2,9 mm;

R : 10-20 $\frac{\Omega}{cm^2}$, Transmission: siehe Kapitel 5.1.2) mit Hilfe eines Silber-Epoxy 2-Komponentenklebers (Ecolit-100). Vor den Messungen im wässrigen Elektrolyten wurden freiliegende Silber bzw. Kupferdrahtstellen mit einem lösungsmittelfesten Epoxidharzkleber (UHU-Sekundenkleber) gründlich isoliert und das Substrat auf einen Probenhalter aus Polypropylen fixiert (Hohlzylinder R_{Kreis} : 0,50 cm, A_{Kreis} =0,785 cm^2). Der Anteil etwaig unvollständig isolierter F:SnO₂-Bereiche am Dunkel- und am Photostrom ist gering. Testexperimente mit unbeschichteten F:SnO₂-Elektroden (A =3,5 cm^2) ergaben im Potentialbereich -0,1 bis +0,8 V/NHE Stromdichten von $\approx 5 \frac{\mu A}{cm^2}$ und im Potentialbereich +0,8 bis +1,4 V/NHE Stromdichten von $\approx 11 \frac{\mu A}{cm^2}$. Eine Sauerstoffentwicklung wurde erst bei Potentialen größer 1,7 V/NHE gefunden. Die mit Licht bestrahlte, aktive Fläche der Photoelektroden betrug 0,785 cm^2 . Für die Darstellung der Photostromdichte pro Quadratcentimeter erfolgte daher eine anschließende Normierung der Photoströme auf eine Fläche von 1 cm^2 .

4.2 Methoden der Strukturaufklärung

4.2.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Röntgenstrahlen eignen sich aufgrund ihrer kleinen Wellenlängen zur Untersuchung von Materialien in atomarer Auflösung [117]. Eine Bedingung für das Messen von Röntgenreflexen sind jedoch regelmäßig angeordnete Atomlagen in der Probe, denn nur dann kommt es, je nach Abstand zwischen diesen Atomlagen (Netzebenenabstand) und in Abhängigkeit vom Einfallswinkel des Röntgenstrahls zur Auslöschung oder zur Superposition der an den (schwingenden) Elektronen der Gitteratome gestreuten Lichtwellen. Aus dem so erhaltenen Muster an Reflexen können Aussagen zur Kristallstruktur bzw. zur Geometrie der Elementarzelle, zu Bindungslängen, zu Bindungswinkeln, zu Gitterverformungen und zu der Kristallitgröße (Scherrer-Gleichung) gewonnen werden (Abb.: 4.1). Mathematische Grundlage für positive Interferenzen gestreuter Röntgenstrahlen ist das Braggsche-Gesetz: $n * \lambda = 2d * \sin\Theta$ mit n der Ordnung der Reflexe ($n = 0, 1, 2, \dots$), λ der Wellenlänge des einfallenden Röntgenstrahls, d dem Abstand der Atomlagen und Θ dem Einfallswinkel. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen erfolgten mit Cu- $K\alpha$ -Strahlung (154,13 pm) in einem Siemens 5000 Pulver-Diffraktometer mit Bragg-Bretano-Geometrie. In einer typischen Messung wurde der Einfallswinkel (2Θ)

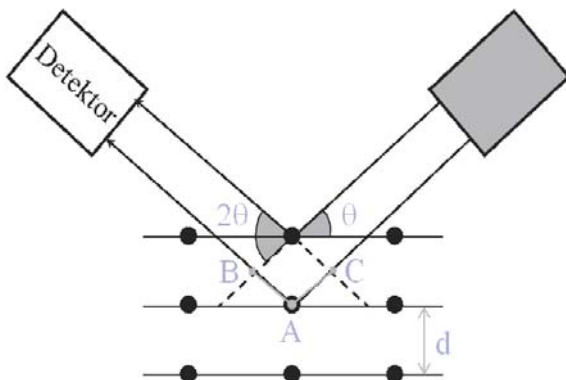


Abbildung 4.1: Darstellung der Röntgenstrahlreflexion an den im Abstand d angeordneten Atomlagen eines Kristalls. Für ganzzahlige Verhältnisse von $\overline{CA} + \overline{AB}$ erfolgt eine Verstärkung des einfallenden Lichtstrahles (Welle).

zwischen 10 und 60° variiert, wobei mit einer Auflösung von 0,005° und einer Verweildauer von 1 bzw. 4 Sekunden für jeden Winkel gearbeitet wurde. Die Beschleunigungsspannung betrug 40 kV. Als Substrathalter wurde eine (100)-Silizium Scheibe verwendet. Proben, die nicht als Pulver, sondern in Form dünner Schichten vorlagen, wurden mit ihrem Substrat (z.B. FTO-Glas, Floatglas, Titanblech) untersucht. Zur Auswertung der Signallagen wurde auf die elektronisch vorhandene JCPDS-Datenbank zurück gegriffen [148]. Die Partikelgröße (d) wurde nach Bestimmung der Peakhalbwertsbreite (FWHM) eines starken Röntgenreflexes bei kleinen 2Θ -Winkeln mit Hilfe einer für dieses Messgerät modifizierten Scherrer-Gleichung (Gl.: 4.1) bestimmt. Die Größe 7,95 stellt dabei eine Apparatekonstante dar, in der bereits die Wellenlänge des Röntgenstrahls (Cu- $K\alpha$, 154,13 pm) und der Scherrer-Quotient berücksichtigt wurden.

$$d = \frac{7,95}{\sqrt{(FWHM)^2 - (0,0174)^2 * \cos\Theta}} \quad (4.1)$$

Aussagen zur Gitterspannung ε_L im Kristall wurden aus den jeweiligen XRD-Spektren anhand der folgenden Gleichung getroffen [199]:

$$\varepsilon_L = \left(\frac{1,541}{d * \cos\Theta} - (FWHM) \right) * \frac{1}{\tan\Theta} \quad (4.2)$$

in die wiederum die Peakhalbwertsbreite (FWHM), der Beugungswinkel des betrachteten Reflexes Θ und der Partikeldurchmesser d einfließen.

4.2.2 Rasterelektronenstrahl-Mikroskopie (REM)

Zur Charakterisierung der Elektroden-Morphologie und zur Bestimmung von Partikelgrößen wurden die Proben mit Elektronenstrahlen im Reflektions-Modus untersucht (LEO 440, 3-elektrische Linsen, max. 25 kV, 4-Quadranten-Detektor). Die auf diese Art und Weise erhaltenen REM-Aufnahmen resultieren aus der Detektion von Sekundärelektronen, die aus dem Beschuss der Probe mit dem Elektronenstrahl herausgeschlagen wurden (1-25 kV) sowie aus der Detektion von an der Probenoberfläche rückgestreuter Elektronen. Aufgrund der geringen Leitfähigkeit von stöchiometrischem TiO_2 (Tab.: 3.4) konnte nur mit geringen Beschleunigungsenergien (typischerweise 2-5 kV) und damit mit einer vergleichsweise geringen Auflösung (max. 250.000x) gearbeitet werden. Von einer Behandlung der Oberfläche mit Gold oder Kohlenstoff wurde bei „Aufsicht-Aufnahmen“ Abstand genommen, um morphologische Details nicht zu verfälschen.

4.2.3 Elementaranalyse mit elastischer Rückstreuanalyse (ERDA)

Bei der elastischen Rückstreu-Analyse (ERDA-Elastic Recoil Detection) wird die Oberfläche der zu untersuchenden Probe mit stark beschleunigten, aber chemisch inerten-Ionen, wie z.B. Gold (Au^+) oder Xenon (Xe^+), beschossen. Die dadurch aus der Probe herausgeschlagenen

Atome können dann anhand ihrer massenspezifischen Flugzeit (TOF=Time of Flight Analysis) und ihrer Energie qualitativ und quantitativ analysiert werden. Auch die Erstellung eines Tiefenprofils ist mit dieser Messmethode möglich. Da die Nachweisempfindlichkeit für eine Vielzahl der Elemente in einer gleichen Größenordnung (Ausnahme Wasserstoff) vorliegt, können quantitative Messungen ohne einen internen Standard durchgeführt werden. Die am Ionenstrahl-Labor des Hahn-Meitner Instituts (ISL) durchgeführten Messungen erfolgten mit Goldionen (Au^{197}), die unter einem Einfallswinkel von 15° und mit einer Energie von 350 MeV auf die Probe geschossen wurden. Der Fehler in der Nachweisempfindlichkeit der untersuchten Elemente betrug: Titan ($\pm 2\%$), Niob ($\pm 5\%$), Sauerstoff ($\pm 2\%$), Natrium ($\pm 10\%$) und Argon ($\pm 10\%$). Die im Anhang in Tabelle B.3 angegebenen prozentualen Element-Verteilungen (at%) beziehen sich auf die Atomflächendichte pro Quadratcentimeter ($\frac{at}{cm^2}$). Für die Untersuchung des Niob:Titan:Sauerstoff-Verhältnisse in den reaktiv gesputterten Fensterschichten (Kapitel 6.3) mussten Sauerstoff-Fremdeinträge nach Möglichkeit vermieden werden. Daher erfolgte die Beschichtung der ERDA-Proben nicht auf Glas (SiO_2), sondern auf frisch mit Flusssäure (HF, 4% Lsg., 4 Minuten Einwirkzeit) geätztem Siliziumwafern (110).

4.2.4 RAMAN-Spektroskopie

Wird ein Molekül bzw. ein kristalliner Festkörper mit monochromatischem Licht bestrahlt, wird ein Teil des Lichtes jeweils transmittiert, reflektiert und falls gegeben auch absorbiert bzw. re-emittiert. Für einen Großteil der zurück gestreuten Strahlung tritt dabei keine Frequenzverschiebung auf (Rayleigh-Streuung), da zwischen den Photonen und den Elektronen der Atomkerne ausschließlich elastische Stöße auftreten. Ein sehr geringer Teil (ca. 1/10000) zeigt jedoch eine Frequenzverschiebung zu höheren und niedrigeren Frequenzen, aufgrund einer inelastischen Wechselwirkung der Photonen mit den Außenelektronen schwingungsangeregter Atome. Dieser sogenannte Raman-Effekt wurde 1923 von A. Smeal theoretisch vorhergesagt und 1928 von C.V. Raman experimentell bestätigt [200]. Die Bedingung für ein Raman-Signal ist eine Änderung der Polarisierbarkeit des Moleküls bzw. des Atomverbundes. Je nach Kristallsymmetrie, Schwingungszustand und Bindungsstärke zwischen den Atomen der Probe ergeben sich charakteristische Differenzen zwischen der Anregungsfrequenz und den detektierten RAMAN-Signalen. Tritt, aufgrund von Thermalisierungseffekten zwischen Absorption und Re-emission der Photonen, eine Verschiebung zu kleineren Energien auf, spricht man von Stokes-Banden, für eine Verschiebung zu höheren Energien dagegen von Anti-Stokes-Banden. Im Gegensatz zu einer Infrarot-Messung (IR), sind bei der Raman-Messung die symmetrischen Molekülschwingungen aktiv (Änderung der Polarisierbarkeit) und die asymmetrischen Molekülschwingungen (Änderung des Dipolmoments) inaktiv. Da mit Hilfe von Raman-Messungen Molekülschwingungen untersucht werden können, sind neben der Bestimmung von (Bindungs)-Kraftkonstanten, auch Aussagen zu Dissoziationsenergien, Bindungslängen und zur Kristall-Modifikation möglich. Insbesondere auf den letztgenannten Punkt wird sich innerhalb dieser Arbeit konzentriert, um die in Kapitel 6.3.2 vorgestellten Niob-dotierten Titandioxidschichten näher zu charakterisieren.

Raman-Spektroskopie von TiO_2 -Kristalliten

Die beiden Hauptmodifikationen des TiO_2 , Anatase (A) und Rutil (R), besitzen beide ein tetragonales Kristallgitter ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), sie unterscheiden sich jedoch bezüglich ihrer Raumgruppe (A: $D_{4h}^{19}I4/amd$; R: $D_{4h}^{14}P4_2/mnm$) und damit letztlich auch in den Symmetrie-Eigenschaften ihrer schwingungsangeregten Zustände. So ergeben sich für beide Modifikationen eine unterschiedliche Anzahl an irreduziblen optisch anregbaren Schwingungszuständen, die ferner aufgrund unterschiedlicher Ti-O-Abstände bzw. den daraus resultierenden unterschiedlichen Bindungskraftkonstanten auch bei unterschiedlichen Wellenzahlen erscheinen [201]. Die Tabelle 4.1 und die Abbildung 4.2 geben einen Überblick über die möglichen Raman-aktiven Schwingungen im TiO_2 -Kristall, die Term-Nomenklatur und die Bandenlage der einzelnen RAMAN-Signale.

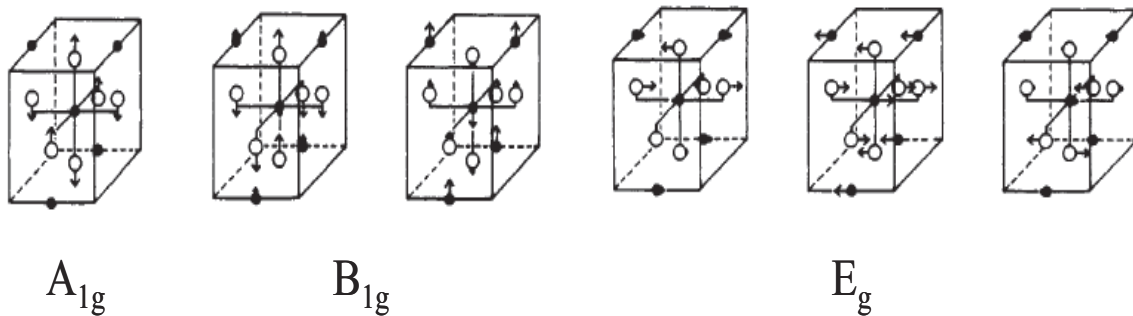


Abbildung 4.2: Übersicht an Raman-aktiven Schwingungsmoden in TiO_2 -Anatase-Einkristallen nach T. Ohsaka et al. [201]. ●-Ti-Atome; ○-O-Atome.

Besonders interessant für Fragestellungen innerhalb dieser Arbeit sind die Veröffentlichung von M. Ivanda et al. [202], die den Einfluss einer amorphen Matrix auf das Raman-Signal von TiO_2 -Kristalliten untersucht und die beiden Arbeiten von K.Z Zhu und S. Kelly et al. [151][203], welche theoretisch und empirisch eine Korrelation zwischen Bandenlage und Partikelgröße aufstellen. Für TiO_2 -Kristallite erfolgt demnach eine Signalverbreiterung und eine Verschiebung der Ramanbanden zu höheren Wellenzahlen (Stokes-Verschiebung), wenn die Partikelgröße abnimmt [151][203]. Wird eine gewisse Partikelgröße unterschritten ($\approx < 5$ nm), oder liegen die Nanokristallite eingebettet in einer amorphen Matrix vor, kann die Signal-Verbreiterung derart stark werden, dass keine eindeutigen Ramanbanden mehr identifizierbar sind. Die Ursachen dafür sind eine zu geringe Intensität des reemittierten Lichtes bzw. eine zu starke Verkürzung der Lebenszeit von schwingungsangeregten Zuständen durch eine äußerst schnelle Relaxation dieser Zustände mit der den Nanopartikel umgebenden elastischen Matrix [202].

Die in dieser Arbeit vorgestellten Raman-Messungen erfolgten mit Hilfe eines Invers-Mikroskops und eines Helium-Neon-Lasers (λ : 632,82 nm) als Strahlungsquelle unter Verwendung der folgenden Parameter: 100er Objektiv, Slit-Breite $100\mu m$, konvokale Lochbreite $1000\mu m$, einem 1800er Interferenzgitter (gr/mm), einem Notch-Filter und einer CCD-Kamera. Die Laserleistung auf der Filmoberfläche wurde zu $2,0 \frac{mW}{cm^2}$ bestimmt. Wiederholungsmessungen an ein

und derselben Stelle zeigten auch nach längerer Bestrahlung keine Veränderungen im Spektrum. Da für die untersuchten Proben eine Abhängigkeit des Kristallisationsgrades von der Temperatur gefunden wurde (Kapitel 6.3.2), kann eine Laser-induzierte Kristallisation ausgeschlossen werden. Die spektrale Auflösung war besser als $0,5 \text{ cm}^{-1}$.

Komponente	Raman-Moden [cm^{-1}]	Literatur
TiO_2 (Anatase)	144(E_g , s); 197(E_g , w); 399(B_{1g} , s); 515(A_{1g} , m); 519(B_{1g} , s); 639(E_g , m)	[201]
TiO_2 (Rutil)	143(B_{1g} , w); 447(E_g , s); 612(A_{1g} , s); 826(B_{2g} , w)	[204]
Ti_2O_3^*	238(A_{1g} , m); 279(E_g , s); 350(E_g , m); 465(E_g , w); 513(A_{1g} , w); 567(E_g , w)	[205]
NbO_2^*	415(m); 434(m); 580(s)	[206]
Nb_2O_5^*	280(m); 630(m); 996 (s)	[280]

Tabelle 4.1: Charakteristische Raman-Moden von Titan- und Nioboxiden. *s*-stark, *m*-mittelstark, *w*-schwach; *-nicht alle Moden wurden hier dargestellt.

4.2.5 Gas-Sorptionsmessungen

Aus der Aufnahme von Gasadsorptions- und Gasdesorptions-Isothermen kann die freie Oberfläche, die Porosität, die Porengröße sowie die Porengrößenverteilung einer pulverförmigen Probe bestimmt werden [207]. Gerade für nanoporöse (Porengröße: $<2 \text{ nm}$) und mesoporöse (Porengröße: $2\text{-}50 \text{ nm}$) pulverförmige Materialien, deren physikochemischen Eigenschaften oft auf ihre im Verhältnis zum Volumen übergroßen Oberfläche zurückgeführt wird, ist eine genaue Bestimmung dieser Größen wichtig.

Bei der klassischen Gasadsorptionsmessung wird der Druck in einem mit der zu untersuchenden Probe befüllten Glasgefäß nach einer Evakuierung durch kontrolliertes Zuführen eines unpolaren und inerten Testgases, wie z.B. Stickstoff, Argon oder Krypton, stufenweise erhöht, wobei die Temperatur dabei konstant gehalten und die Umgebungstemperatur dem Siedepunkt des Testgases angepasst wird (N_2 , K_P : $196,15^\circ\text{C}$). Bei jeder Druckstufe wird nun der sich einstellende Gleichgewichtsdruck gemessen und letztlich gegen das eingesetzte Gasvolumen (Standard-Kubikzentimeter, sccm) aufgetragen (Abb.: 5.8). Mit Hilfe des idealen Gasgesetzes kann nun die Teilchenanzahl adsorbierter Gasmoleküle und ferner, unter Anwendung verschiedener daraus abgeleiteter Auswertemethoden, die spezifische Oberfläche des Probenmaterials (*Oberfläche/Masse*), die mittlere Porengröße und die Porengrößenverteilung ermittelt bzw. errechnet werden. Häufig erfolgt die Bestimmung der freien Oberfläche mit der Brunauer-, Emmett-, Teller-Methode (BET-Oberfläche) [207]. Die Abbildung 5.8 zeigt eine typische Adsorptions- und eine Desorptionsisothermenmessung einer pulverförmigen TiO_2 -P25 Probe. Zunächst steigt die Messkurve nur schwach und linear mit steigendem Druckverhältnis p/p_0 an, um dann für Druckverhältnisse p/p_0 nahe 1 noch einmal steil zu zunehmen. Aus dem für kleine Verhältnisse von $0,01 < p/p_0 < 0,2$ linearen Verlauf der Messkurve, die in der Theorie der Ablagerung der 1. Monoschicht an Gasmolekülen entspricht, wird im Anschluss rechnerisch

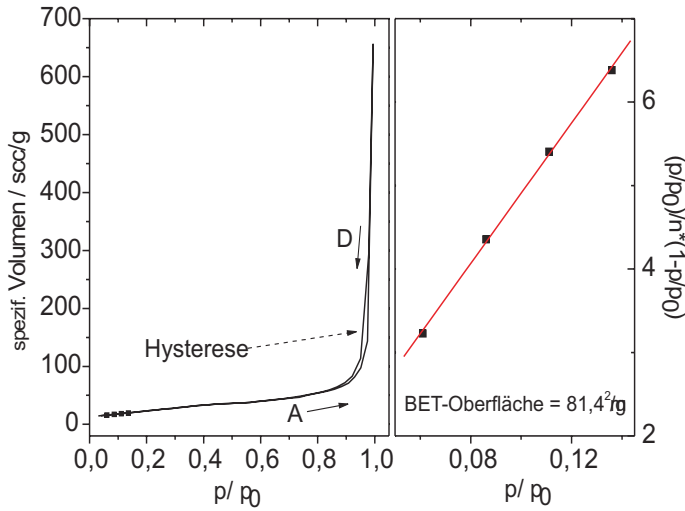


Abbildung 4.3: Links: N_2 -Adsorptions- und Desorptionsisotherme einer TiO_2 -P25-Probe. Rechts: Fit zur Berechnung der spezifischen Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller (BET-Oberfläche)[207].

die BET-Oberfläche (S) und das spezifische Porenvolumen (V_P) bestimmt. Nachfolgend kann anhand dieser beiden Größen und der Dichte des untersuchten Materials (ρ), auch die Porosität ($P = \frac{V_P}{1/\rho + V_P}$) sowie der Rauigkeitsfaktor ($RF = \rho * (1 - P) * S$) berechnet werden [208]. Bei der Verwendung der zuvor genannten Kenngrößen ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Oberfläche bei vielen Materialien oft inhomogen ist (Gitterdefekte) und dass in den Partikeln (Gas)-Einschlüsse vorliegen können. Auch zeigen reale Poren oftmals eine von der in vielen Theorien angenommenen idealen Zylinderform abweichende Geometrie, was zu Verfälschungen in den verwendeten Rechnungen/Rechenmodellen führen kann. Die Theorien beinhalten zudem alle mehr oder weniger die Annahme, dass alle Adsorptionsstellen für die Gasmoleküle energetisch gleich sind und dass Wechselwirkungen zwischen den Gasmolekülen vernachlässigt werden. Tritt eine Kondensation des Messgases in den Kapillaren auf, zeigt die Desorptionsisotherme eine Hysterese. Es ist dann zu entscheiden, ob für die Auswertung die Desorptions- oder die Adsorptionskurve Verwendung findet. Für diese Arbeit wurden eigenständig Adsorptionsmessungen am Hahn-Meitner-Institut durchgeführt (Quantachrome Autosorb 1.25) sowie z.T. auch auf Messungen vom Max-Planck Institut in Golm/Potsdam (Quantachrome Autosorb 1.50) zurück gegriffen. Die Ausgastemperatur betrug in der Regel $150^\circ C$.

4.3 Methoden zur Untersuchung optischer und elektronischer Eigenschaften

4.3.1 Transmissions- und Reflektionsmessungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die hergestellten Photoelektroden sowohl im Transmissions-, als auch im Reflektions-Modus mit Hilfe eines mit einer Ulbricht-Kugel ausgestatteten Cary-500 Spektrometer der Firma Varian untersucht (Teflon-Standard). Ziel war es, den Absorptionskoeffizienten α und die Bandlückenenergie E_G aus Reflektions-korrigierten Transmissionsmessungen zu bestimmen. Dies ist insbesondere für polykristalline Halbleiter, die eine große Bandlückenenergie ($E_G: >2,5$ eV) und hohe Brechungsindices ($n: >2$) besitzen, sinnvoll, da der Reflektions-

anteil hier signifikante Werte erreicht und fortan nicht mehr vernachlässigt werden sollte. Um eine Änderung der Probenposition während des Wechsels der Meßmodi auszuschließen, wurden die zu untersuchenden Proben mit Tesafilm auf eine Maske mit einer Fensterfläche von $0,5 \text{ cm}^2$ fixiert. Die Berechnung des materialspezifischen Absorptionskoeffizienten α erfolgte nach einer Berücksichtigung der Absorption des Substrates und einer Umstellung der Gleichung 3.11 nach Gleichung 4.3, wobei der Anteil der zurückgestreuten Photonen ($R(\%)$) hier in Form einer um diesen Wert korrigierten Ausgangslichtstärke (I_0) berücksichtigt wurde [209]. Es ergibt sich dann:

$$\alpha = \frac{-\ln\left(\frac{T(\%)}{100-R(\%)}\right)}{d} \quad (4.3)$$

Die in den Abbildungen dieser Arbeit dargestellten Transmissions- und Reflektions-Spektren wurden nicht gegen die Absorption des Substrates korrigiert. Für die Berechnung von α bei $\lambda = 350 \text{ nm}$ (T: 25°C) wurde diese Korrektur jedoch rechnerisch durchgeführt.

Aus der Relation $\alpha \sim f * g(E)$ ¹ ergibt eine Auftragung von $(\alpha * E_{Photon})^2$ gegen die Energie der eingestrahlten Photonen (E_{Photon}) dann eine Gerade wenn ein direkter Band-Bandübergang vorliegt [102]. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Koordinatenachse entspricht damit der Bandlückenenergie des Halbleiters. Für Halbleiter mit einem indirekten Band-Bandübergang (indirekte Bandlücke) wird dagegen für die Auftragung $\sqrt{\alpha * E_{Photon}}$ vs. E_{Photon} eine Gerade erhalten. Bei der Ermittlung der Bandlücke ist jedoch zu berücksichtigen, dass Elektronen auch aus Zwischenbandzuständen (Kristalldefekte, Verunreinigungen, Dotieratome) heraus angeregt werden können. Auch wenn ihre Zustandsdichte und damit α oft gering ist, können daraus signifikante Absorptionsausläufer (Tails) resultieren, die die Bestimmung der Bandlückenenergie verfälschen. Desweiteren bedingt die thermische Schwingung des Kristallgitters eine ständige geringfügige Variation der elektronischen Gitterstruktur, was eine Verbreiterung des Band-Bandabstandes zur Folge hat. Sehr genaue Absorptionsmessungen müssen daher bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden. Für dotierte bzw. sehr defektreiche Halbleiter (Ladungsträgerdichten $> 1 * 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) kann ferner eine Intraband-Anregung auftreten [102].

4.3.2 Analyse von Solarzell-Kennlinien

Aus den Dunkel- und den Photostrom-Spannungskennlinien von Solarzellen können sowohl Aussagen zu ihren elektronischen Eigenschaften, wie z.B. die Idealität der Diode, das Rekombinationsverhalten und die Zell-Innenwiderstände, als auch Aussagen zu ihren Leistungsdaten, wie z.B. Photospannung, Photostrom und Wirkungsgrad, getroffen werden [119][122]. Die Abbildung 4.4 zeigt je ein Beispiel einer Dunkel- und einer Photostrom-Spannungskennlinie einer in dieser Arbeit verwendeten Cu(In,Ga)Se_2 -Solarzelle. Zusätzlich sind die daraus ermittelten Kenngrößen: Kurzschlussstromdichte (J_{SC}), Leerlaufspannung (U_{OC}) sowie die

¹ f =Oszillatorstärke ($f \sim \frac{1}{E_{Photon}}$); $g(E)$ -Zustandsdichte Halbleiter, siehe auch Kapitel 3.1.1 und Gleichung 3.2

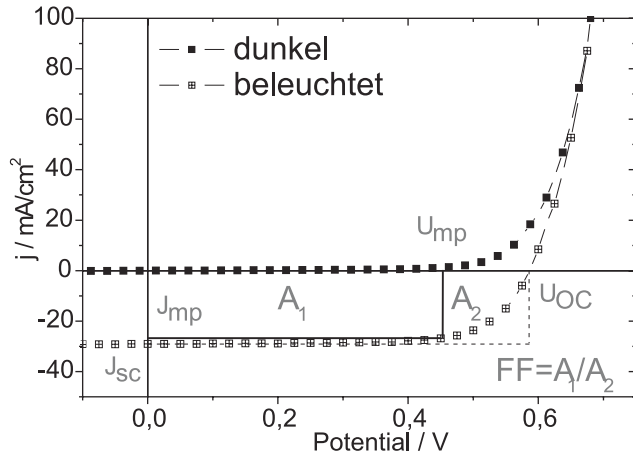


Abbildung 4.4: Kennlinien einer $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Solarzelle mit den Kenngrößen: Kurzschlussstromdichte J_{SC} , Leerlaufspannung U_{OC} , Stromdichte J_{mp} und Spannung U_{mp} am Punkt der maximalen Zell-Leistung, woraus nachfolgend der Füll-Faktor FF und der Wirkungsgrad der Solarzelle bestimmt werden kann.

Stromdichte und die Spannung am Punkt der maximalen Zell-Leistung (J_{mp} , U_{mp}) dargestellt. Der Kurzschluss-Strom gibt den Stromfluss durch eine unbelastete Solarzelle wieder ($U = 0$). Er ist abhängig von den optischen Eigenschaften der Zelle und des Absorbermaterials (Absorption, Reflektion), von der Beleuchtungsstärke und von der Güte des Ladungstransports durch den pn-Übergang. Die Leerlaufspannung entspricht der maximalen Arbeitsspannung der Solarzelle ($j_{photo} = 0$). Ihr theoretischer Wert ergibt sich aus der Differenz der Fermi-Energien des p- und des n-Halbleiters unter Beleuchtung. Durch Umstellung der Diodengleichung (Gl.: 3.37) ergibt sich für die Leerlaufspannung:

$$U_{OC} = \frac{n_{Diode} * k_B * T}{q} * \ln \frac{j_{photo}}{j_0} \quad (4.4)$$

Aus der Stromdichte und der zugehörigen Zellspannung kann für jeden Punkt auf der Kennlinie die Leistung der Solarzelle ermittelt werden. Am Schnittpunkt von J_{mp} und U_{mp} erreicht diese ihren Maximalwert und die Fläche im 4.Quadranten des Koordinatensystems demnach ihre größte Ausdehnung [119]. Mit den Gleichungen 4.5-4.7 kann im folgenden der Füll-Faktor (FF) und der Gesamtwirkungsgrad (η) der Solarzelle bestimmt werden können (Annahme: idealer pn-Übergang und Diodenfaktor $n_{Diode} = 1$):

$$P_{max} = U_{mp} * J_{mp} \quad (4.5)$$

$$FF = \frac{J_{mp} * U_{mp}}{J_{SC} * U_{OC}} = \frac{(e_0 * U_{OC} / k_B * T) - \ln 1 + (e_0 * U_{OC} / k_B * T)}{1 + (e_0 * U_{OC} / k_B * T)} \quad (4.6)$$

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{U_{OC} * J_{SC} * FF}{I_{\lambda}^0} \quad (4.7)$$

P_{in} stellt in Gleichung 4.7 die Leistung des einfallenden Lichtes dar. Um aus den erhaltenen Strom-Spannungskurven die zu Grunde liegenden physikalischen Größen, wie z.B. den Diodenfaktor n_{Diode} und die noch vorzustellenden Zellwiderstände, ermitteln zu können, muss ein theoretisches Modell aufgestellt werden, mit dem die experimentell erhaltenen Strom-Spannungskurven möglichst originalgetreu wiedergegeben bzw. angefitet werden können. In einer ersten Näherung kann dies mit dem im folgenden vorgestellten 1-Diodenmodell geschehen [116][119][123][122]. Das in Abbildung 4.5 gezeigte Ersatzschaltbild des 1-Diodenmodells setzt

sich aus den elektronischen Bauteilen a) Diode, b) Spannungsquelle bzw. Generator, c) serieller Widerstand R_s und d) paralleler Widerstand R_p zusammen. Die Diodengleichung 3.37 ändert sich unter Berücksichtigung der neuen Größen wie folgt:

$$j(U) = j_0 \left[e^{\frac{e_0 * (U - j(U) * R_s)}{n_{Diode} * k_B * T}} - 1 \right] + \frac{U - j(U) * R_s}{R_p} \quad (4.8)$$

Der erste Teil der Gleichung beschreibt den gegen den seriellen Widerstand korrigierten Diodenstrom der Solarzelle, während der zweite Teil den Einfluss des parallelen Widerstandes auf den Stromfluss wiedergibt [123][122]. Die speziellen Eigenschaften des pn-Übergangs, wie z.B. die Art der Rekombinationsprozesse an der gemeinsamen Grenzfläche, werden durch den Diodenfaktor und die Austauschstromdichte wiedergegeben. Der serielle Widerstand berücksichtigt im 1-Diodenmodell additiv jegliche Kontakt- und Innenwiderstände in der Solarzelle und ist im Idealfall sehr klein ($< 0,5 \frac{\Omega}{cm^2}$). Er kann für eine in Durchlassrichtung gepolte Solarzelle aus dem Anstieg der Kennlinie bei starker Polarisierung ermittelt werden (Abb.: 4.4). Der parallele Widerstand gibt Kurzschlüsse, Durchbrüche und Kriechströme in der Zelle wieder. Da diese sowohl den Kurzschlussstrom, als auch die Leerlaufspannung der Solarzelle verringern, sollte R_p idealerweise unendlich hoch sein ($>> 2000 \frac{\Omega}{cm^2}$). Aus den in Abbildung 4.4 gezeigten Kennlinie ist R_p bei kleinen Polarisierungen ermittelbar ($-0,2 < U < 0,2$ V). Die in dieser Arbeit verwendeten $Cu(In, Ga)Se_2$ Solarzellen zeigten Diodenfaktoren von 1,7 bis 2,2 ; serielle Flächen-Widerstände von $0,1-0,3 \frac{\Omega}{cm^2}$ und parallele Flächen-Widerstände von $850-1100 \frac{\Omega}{cm^2}$ (Batch: F0432, Tab.: 6.8). Nur wenn das Superpositionsprinzip zwischen Dioden- und Photostrom in der Solarzelle gilt, kann die Gleichung 4.8 auch für die Beschreibung von Hellkennlinien verwendet werden. Für viele Heterokontakt-Solarzelltypen ist diese Näherung jedoch nicht gültig, da die extern zugeführte Spannung die Sammlung der Ladungsträger bzw. den Photostrom beeinflusst [123][122]. Durch eine Messung der Hellkennlinien bei unterschiedlicher Lichtintensität und einer anschließenden Substitution von J_{SC} gegen J_{photo} in Gleichung 4.8 kann dieses Problem jedoch umgangen werden [122].

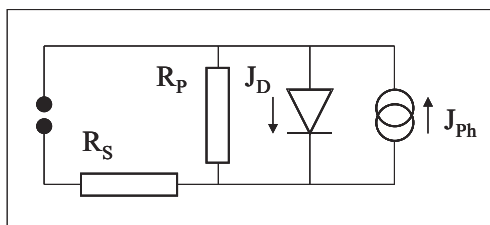


Abbildung 4.5: Ersatzschaltbild des Eindiodenmodells zur theoretischen Beschreibung der Dunkel- und Hellkennlinien realer Solarzellen.

Das Anfitzen der experimentell erhaltenen Dunkelkennlinien erfolgte mit einem Iterationsmodus innerhalb des Programms Origin 7.5. Die in dieser Arbeit vorgestellten Solarzell-Kennlinien bzw. Solarzell-Kennwerte wurden an einem Sonnensimulator mit einer 1000 W Xe-Kurzbogenlampe unter Verwendung eines AM0- und eines AM1.5-Filter, einer Silizium-Eichzelle und unter einer aktiven Kühlung der Zellen auf 20°C gemessen bzw. bestimmt. Die Messung selbst erfolgte mit Hilfe eines Keithleigh-236 Amplifiers und dem Lab-view basierten PC-Auswerte-

programm SoSim. Eine Kontrollmessung der Lichtintensität mit einem Bolometer ergab einen Wert von $96,5 \frac{mW}{cm^2}$. Die angegebenen Stromdichten beziehen sich auf die gesamte Zelloberfläche (total area), die für die in dieser Arbeit verwendeten Standard- $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen $0,5 cm^2$ und für die noch vorzustellenden $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ beschichteten $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen aufgrund einer andere Bedampfungsmaske für das Kontaktgrid $0,40$ bis $0,60 cm^2$ betrug.

4.3.3 Bestimmung der Quanteneffizienz von Solarzellen und Photoelektroden

In Quanteneffizienzmessungen (QE) wird der photogenerierte Strom (Solarzellen, Photoelektroden) bzw. die Zahl der photochemisch zur Reaktion gebrachten Moleküle (Photoelektrode, PEC) zur Zahl der einfallenden Photonen ins Verhältnis gesetzt (EQE in %, Gl.: 4.10). Eine spektrale Auflösung der Photostrom-Messungen erlaubt im Fall der Chalkopyrit-Solarzelle die detaillierte Untersuchung der Einflüsse von Fenster-, Puffer- und Absorberschicht auf ihre Kennwerte und es erlaubt im Fall der Photoelektrode eine Bestimmung der Aktivität von Zwischenband- und Leitungs- bzw. Valenzbandzuständen (Abb.: 4.6). Wird der einfallende Photonenfluss (Φ_{Ph}) um Reflektions- und Transmissionsverluste an der Solarzelle bzw. der Photoelektrode korrigiert, spricht man anstelle der externen Quanteneffizienz (EQE) von einer internen Quanteneffizienz (IQE) (Gl.: 4.9 u. 4.10).

$$EQE(\lambda) = \frac{J(\lambda)}{q * \Phi_{Ph}(\lambda)} * 100 \quad (4.9)$$

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{[1 - R(\lambda)] * T(\lambda)} \quad (4.10)$$

In einer idealen Solarzelle tragen alle Photonen der Energie $E_{Photon} > E_G$ -Absorber zum Photostrom bei. Die Quanteneffizienz besitzt dann den Wert 1 bzw. 100%. In realen Solarzellen führt jedoch eine nicht vollständig zu vermeidende Reflektion und Absorption von Licht an den Kontakten, der Fenster- und der Pufferschicht sowie die Rekombination von Ladungsträgern im Absorber bzw. an den Grenzflächen des pn-Überganges zu Verlusten und damit zu einem QE-Wert < 1 (Abb.: 4.6). Durch Antireflectionsschichten oder eine Oberflächenstrukturierung können die optisch bedingten Verluste auf ca. 5-7% minimiert werden [119]. Die Verluste durch unzureichende Ladungsträger-Diffusionslängen treten im QE-Spektrum insbesondere für Wellenlängen nahe der Absorberbandlücke in Erscheinung, da dann die Ladungsträgerpaare tief im Absorber und somit weit entfernt vom pn-Übergang erzeugt werden. Aus der Gärtner-Gleichung 3.45 ergibt sich für die QE und die Ladungsträger-Diffusionslänge L_e der Leitungsbandelektronen im p-Halbleiter (Minoritätsladungsträger) folgender Zusammenhang:

$$\frac{J_{photo}}{e_0 * \Phi_0} = QE = 1 - \frac{e^{-\alpha * W}}{1 + \alpha * L_e} \quad (4.11)$$

Unter Einführung einer effektiven Ladungsträgersammlungslänge $L_{col} = W + L_e$, die sich aus der Summe von Diffusionslänge der Leitungsbandelektronen (L_e) und der Ausdehnung der

Raumladungszone (W, Gl.: 3.25) im p-Halbleiter ergibt, und den Annahmen, dass erstens ein n^+p -Heteroübergang (RLZ dominiert im p-HL, Kapitel 3.3.1) und dass zweitens kein extern zugeführtes Potential vorliegt, kann Gleichung 4.11 nach R. Klenk et al. wie folgt vereinfacht werden [210]:

$$QE(\lambda) = K * (1 - e^{(-\alpha(\lambda)*L_{col})}) \quad (4.12)$$

Die Größe K stellt dabei einen dimensionslosen Vorfaktor dar, der optische Verluste wiedergibt. Mit Gleichung 4.12 und der Relation: $\alpha(\lambda) \sim (C * \sqrt{(\frac{h*c}{\lambda}) - E_G})$, mit $C=5*10^4 \text{ eV}^{1/2} * \text{cm}^{-1}$ [121], dem Planckschen Wirkungsquantum h , der Lichtgeschwindigkeit c und der $Cu(In, Ga)Se_2$ -Bandlückenenergie von E_G : 1,06 eV (Kapitel 3.5.3), können die experimentell erhaltenen QE-Messkurven angefitet werden, wonach im Anschluss die in der Solarzelle vorliegenden effektiven Ladungsträger-Sammlungslängen bestimmt werden können (Fit-Bereich: $1000 < \lambda < 1150 \text{ nm}$, siehe Abb.: 4.6).

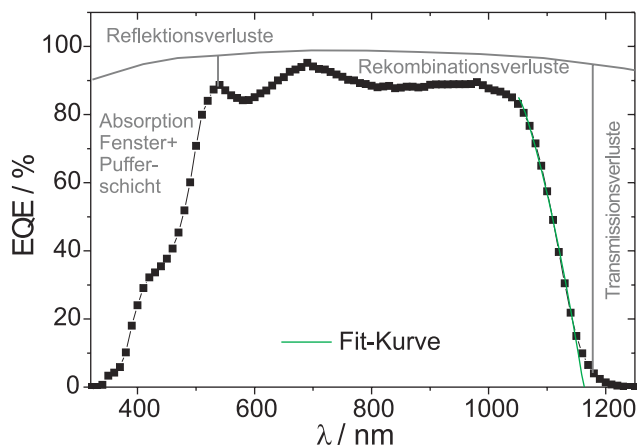


Abbildung 4.6: Spektrum der externen Quanteneffizienz (EQE) einer in dieser Arbeit verwendeten $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle mit einer schematischen Darstellung der verschiedenen Verlustmechanismen.

Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete QE-Messstand bestand aus einem Keithley 428 Amplifier, einem Chopper (Bentham), einem Lock-In (7260-EGuG Instruments), einer 250W Xe-Kurzbogenlampe, einer 250W Halogenlampe, einer Si- und einer GaAs-Eichmesszelle und einem Gitter-Monochromator (Bentham, TM 300V). Die Steuerung des Monochromators sowie die Datensammlung erfolgte mit einem instituts-intern geschriebenen Lab-view Programm. Es erfolgte keine Berücksichtigung eines spektralen Mismatchfaktors, der Unterschiede zwischen dem idealen AM1.5-Spektrum und dem realen vor Ort vorliegenden Lampenspektrum korrigiert. Die Beleuchtungsintensität, wie auch der Beleuchtungsfokus, war geringer als in Sonnensimulator-Messungen. Die Zahl der Photonen wurde durch eine Referenz-Silizium- (320-1000 nm) und eine Referenz-Gallium-Arsenid-Solarzelle (900-1300 nm) mit bekannter QE ermittelt.

Bei der Bestimmung der Quanteneffizienz von photoelektrochemischen Reaktionen kann wahlweise wieder auf den gewonnenen Photostrom (Gl.: 4.10) oder aber auf die Zahl der (photo)synthetisierten Moleküle zurückgegriffen werden (Gl.: 4.14). Bei IPCE-Berechnungen (Incident Photon to Current exchange efficiency) wird zusätzlich zu den QE-Messungen der aufzubringende Beitrag der (thermodynamischen) Reaktionsenergie über das Standardredoxpotential der Reaktion (E_R^\ominus) und die im Experiment vorhandene externe Spannung U_{extern} berücksichtigt

[83][91][102]. Von einigen Arbeitsgruppen wird U_{extern} noch gegen die Leerlaufspannung der Photoelektrode U_{OC} korrigiert [68].

$$EQE(\lambda) = \frac{[Molekuele](\lambda)}{e_0 * \Phi_{Ph}(\lambda)} * 100 \quad (4.13)$$

$$IPCE(\lambda) = j_{photo}(\lambda) * \left[\frac{E_R^\ominus - |U_{extern} - U_{OC}|}{I_\lambda^0} \right] * 100 \quad (4.14)$$

Es ist zu beachten, dass je nach Gleichung der Photonenfluss Φ_{Ph} (1 Einstein= 1mol Photonen) oder aber die Lichtleistung I_λ^0 ($\frac{W}{cm^2}$) Verwendung findet.

4.3.4 Widerstands- und Hall-Messungen

Insbesondere die in Kapitel 6 dieser Arbeit näher vorgestellten transparenten und leitfähigen $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Fensterschichten wurden auf ihre Leitfähigkeit, wie auch auf die vorliegende Ladungsträgerkonzentration und Ladungsträgerbeweglichkeit mit den im folgenden näher vorgestellten Methoden untersucht.

a) Messung des spezifischen Widerstandes

Auf die auf nichtleitendes Floatglas (22x22 mm) abgeschiedenen Proben wurde nach einer Ermittlung der Schichtdicke (Profilometer, DEK-TAK 8), ein streifenförmiges, 200 nm starkes Titan- bzw. ein 10/490 nm starkes Nickel/Aluminium-Grid aufgedampft (Elektrodenstrahlverdampfung, Abb.:4.7). Mit Hilfe eines Lichtmikroskopes wurden die Abstände zwischen den aufgedampften Kontaktstreifen bis auf $\pm 2 \mu m$ genau bestimmt. Die Widerstandsmessungen erfolgten im 2-Kontaktmodus mit einem Keithley-616-Voltmeter und, bei gut leitenden Proben, mit einem 4-Punkt Messgerät der Kennung VSM-100 (Halbleiterwerk Frankfurt a.d. Oder). Aus der zuvor ermittelten Kontaktgeometrie wurde anschließend der spezifische Widerstand (R_{spz}) der Probe wie folgt berechnet (d-Schichtdicke, x-Kontaktstreifenabstand, y-Kontaktstreifenlänge).

$$R_{spz} = R * \frac{x * d}{y} = \frac{1}{\sigma_{spz}} \quad (4.15)$$

Durch Kehrwertbildung ist im Anschluss auch die Größe der spezifischen Leitfähigkeit σ zugänglich. Voraussetzung für die Gültigkeit der Formel 4.15 ist jedoch eine homogene Stromdichte über den gesamten Leiterquerschnitt, was, im Falle von sehr hochohmigen Proben ($R_{spz}: >1*10^3 \Omega cm$), zu hinterfragen ist. Das verwendete Ni:Al-Grid zeigte mit $0,27 \frac{\Omega}{cm^2}$ einen geringeren Flächenwiderstand als das verwendete Titan-Grid mit $48,03 \frac{\Omega}{cm^2}$.

b) Hall-Messungen

Durch Hall-Messungen kann die Ladungsträgerbeweglichkeit (μ_{Hall}), die Ladungsträgerdichte

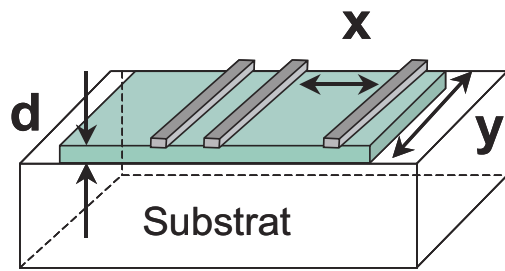


Abbildung 4.7: Kontaktgeometrie der 2-Punkt-Widerstandsmessungen - y =Länge der Kontaktfinger, x =Breite der zu untersuchenden Schicht, d =Schichtdicke.

($n_{e,p}$) und der in der Probe dominierende Leitungsmechanismus (p- oder n-Leitung) ermittelt werden. Während einer Hall-Messung wird ein Magnetfeld (B) senkrecht zur zuvor elektrisch kontaktierten Probe aufgebaut. Dies bedingt, dass ein horizontal durch die Probe fließende Strom von Ladungsträgern eine vertikale Ablenkung erfährt (Lorentzkraft), worauf sich die Konzentration freier Ladungsträger beiderseits der Probenoberfläche verändert. Die sich auf diese Art und Weise ausbildende Spannung U_{Hall} ist daher abhängig von der Leitfähigkeit σ der Probe, von der Ladungsträgergeschwindigkeit μ_{Hall} , von der (Gesamt)-Ladungsträgerdichte ($n_{e,p}$) sowie von der Stärke des angelegten Magnetfeldes (B) [116]. Durch Einführung der Hall-Konstante R_{Hall} ($R_{Hall} = \frac{V}{e_0 * [n] + [p]}$) ergibt sich für die Hall-Spannung:

$$U_{Hall} = R_{Hall} * (\sigma * U) * B \quad (4.16)$$

Aus der im Hall-Experiment bestimmten spezifischen Leitfähigkeit σ_{spz} und der ebenfalls bestimmten Hall-Konstante R_{Hall} können, bei vorausgesetztem dominierenden n-Halbleiter Verhalten, die Ladungsträgerkonzentration und die Ladungsträgerbeweglichkeit von Leitungsbandelektronen in der Schicht wie folgt berechnet werden:

$$n_e = \frac{1}{e_0 * R_{Hall}} \quad (4.17)$$

$$\mu_e = \frac{\sigma_{spz}}{e_0 * n_e} \quad (4.18)$$

Bei der Untersuchung eines realen Halbleiters muss jedoch beachtet werden, dass die Elektronen im Leitungsband nicht nur an akustischen Phononen (Gitterschwingungen) streuen, sondern auch neutrale und ionisierte Störstellen ihre Beweglichkeit in der Schicht verringern [116]. Durch temperaturabhängige Leitfähigkeits- und Hall-Messungen können die unterschiedlichen Streumechanismen und etwaige für den Ladungstransport notwendige Aktivierungsenergien (E_A) näher bestimmt werden. Für sehr tiefe und tiefe Temperaturen ($T: \ll -100^\circ\text{C}$) dominiert die Streuung an neutralen und ionisierten Störstellen ($\sigma \sim T^{3/2}$) [116]. Für höhere Temperaturen wird die Streuung der Elektronen an akustischen Phononen und ferner die Anregung aus Dotant- und Defektzuständen (Ionisierungsenergie) dominierend für die Leitfähigkeit. Die Auftragung $\ln \sigma$ gegen $1/T$ ergibt für diesen letztgenannten Fall eine Gerade, aus deren Anstieg die Aktivierungsenergie E_A bestimmt werden kann ($\sigma \sim e^{\frac{-E_A}{2k_B * T}}$) [116]. Bei der dahingehend in Kapitel 6.3.2 durchgeführten Analyse ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Beweglichkeiten in

den hergestellten $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schichten vergleichsweise gering waren ($<10 \frac{cm^2}{Vs}$), was die Einführung von Korrekturfaktoren in Gl.: 4.18 optional werden lässt. Anstelle des Faktors 1 in Gleichung 4.17 könnte dann für eine Dominanz der Streuung an akustischen Phononen der Faktor 1,18 und für eine Dominanz der Streuung an ionisierten Störstellen der Faktor 1,93 Verwendung finden [116]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch ausschließlich mit dem Faktor 1 gerechnet. Für die Hall-Messungen wurden die zu untersuchenden Schichten auf 10x10 cm Floatglas-Substraten hergestellt und nach Aufdampfen von 4 dreieckförmigen Eck-Kontakten (200 nm Titan) mit Kupferdrähten kontaktiert (Tieftemperatur-Silber-Epoxy Kleber Printlas Europa, Epoxy H417 bzw. gelötet). Die temperaturabhängigen Messungen wurden mit Hilfe einer Flüssig-Stickstoff gekühlten Messkammer im Temperaturbereich 25°C bis -196°C durchgeführt. Die Stärke des Magnetfeldes betrug 0,85 Tesla.

4.3.5 Oberflächenphotospannungs-Messungen (SPV)

Mit Oberflächenphotospannungsmessungen (SPV) können lichtinduzierte Änderungen der Ladungsträgerverteilung an Halbleiteroberflächen kontaktlos und mit hoher Empfindlichkeit untersucht werden [169][170][211][212]. Die Messungen können zeit-, spektral- und temperaturabhängig sowie in Kontakt mit verschiedenen Adsorbaten und unterschiedlicher Gasatmosphäre erfolgen. Anhand von SPV-Messungen sind Aussagen zur energetischen Lage und zur Aktivität von Zwischenbandzuständen in Halbleiterkristallen und in polykristallinen Halbleiterelektroden möglich. Erstmals wurden im Rahmen dieser Arbeit solcher Art Experimente für TiO_2 -Photoelektroden in Kontakt mit unterschiedlichen Elektronendonatoren durchgeführt [89][213]. Das SPV-Signal wurde jedoch nicht mit einer Kelvin-Sonde, sondern kapazitiv in der sogenannten Kondensatoranordnung bestimmt.

Aufbau der SPV-Anlage

Die Abbildung 4.8 zeigt schematisch den Aufbau der verwendeten SPV-Anlage. Die zu untersuchende Probe wird zunächst mit einem Dielektrikum (Glimmer) bedeckt und anschließend zwischen einer Kupfer/FTO-Glas- und einer semitransparenten Chrom-Elektrode positioniert. Erfolgt nun unter Beleuchtung eine lichtinduzierte Ladungstrennung in den Halbleiterkristallen der Probe werden die Elektroden des Kondensators durch Influenz aufgeladen. Die daraus an den Kondensatorplatten (Rückkontakt Probe/ Cr-Elektrode) resultierende Spannung wird als SPV-Signal gemessen. Da die Anregung der Probe typischerweise nur mit einem kurzen Lichtimpuls erfolgt, fällt das SPV-Signal mit einer gewissen Zeitkonstante wieder ab und der Kondensator entlädt sich über den Widerstand R ($R=10 G\Omega$, C-Kapazität, $\tau = R * C = 50 - 100$ ms). Der sehr hochohmige Ausgang der Elektrode wird mit Hilfe eines Hochimpedanzpuffer besser an den Eingangswiderstand des Lock-In Messgerätes angepasst. Dabei wird das Messsignal jedoch nicht verstärkt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl Zeit-, als auch spektral aufgelöste SPV-Messungen durchgeführt. Die Messung der Transienten erfolgte mit einem Nd:YAG-Laser (EKSPLA SL-

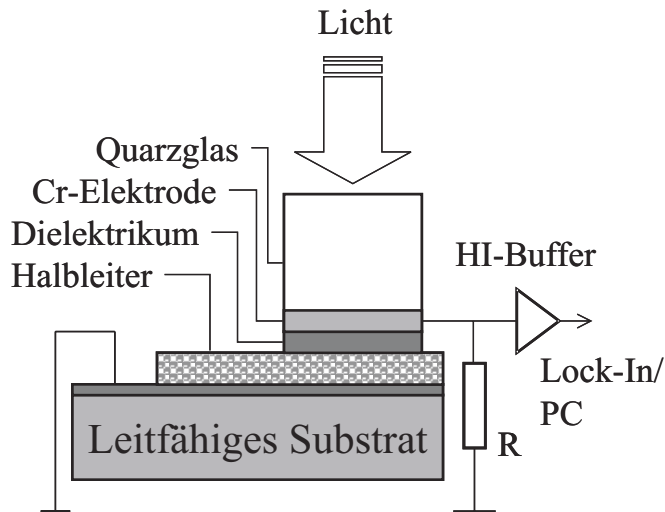


Abbildung 4.8: Schematischer Aufbau der verwendeten, kapazitiv messenden SPV-Anlage.

312) bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm und einer Pulsdauer von 150 ps. Die Intensität des Lasers betrug dabei $0,25 \frac{mJ}{cm^2}$, die Pulswiederholungsrate war 1 Hz und das zugängliche Zeitfenster lag zwischen $2 \cdot 10^{-9}$ und $1 \cdot 10^{-1}$ s. Das Lasersignal selbst wurde mit einem Oszillograph (300 MHz, HP-54510-B) synchronisiert. Für eine Verbesserung des Signal-Rauschverhältnisses erfolgte eine Mittelung der Messwerte (10-30 Wdh.). Die spektral aufgelösten SPV-Messungen erfolgten mit einem Lock-In Verstärker (EGG-5210), einem Chopper (4-40 Hz) und einen Quarzmonochromator (SCM-2) und der Verwendung einer 1000 W Xe-Kurzbogenlampe (oder 250 W Halogenlampe) als Beleuchtungsquelle. Auch hier erfolgte eine Mittelung über mehrmals gemessene Photospannungswerte. Die bei den spektral aufgelösten Untersuchungen gewählte Messanordnung bedingt, dass sich die SPV-Amplitude (U_{PVA}) aus dem gemessenen In-Phase- (U_A , Beleuchtungsperiode) und dem gemessenen phasenverschobenen Signal (U_B , Dunkelperiode) zusammensetzt ($U_{PVA} = \sqrt{U_A^2 + U_B^2}$). Da das Vorzeichen des In-Phase SPV-Signals die Richtung der Ladungstrennung angibt, kann bei einem positiven Vorzeichen auf einen photoinduzierten Anstieg positiver Ladungen an der Oberfläche (Defektelektronen) und bei einem negativen Vorzeichen auf einen Anstieg photoinduzierter negativer Ladungen (Leitungsbandelektronen) an der Probenoberfläche geschlussfolgert werden. Die SPV-Spektren wurden nicht zur spektralen Lichtintensität der verwendeten Lampe normiert, da angenommen wurde, dass bei den verwendeten hohen Lichtintensitäten bereits Transport-, Trapping und Rekombinationsprozesse einen dominierenden Einfluss haben (Abb.: 4.9). Die Probenpräparation erfolgte in Form dünner Schichten (1-10 μm), die zuvor auf einem leitfähigen Substrat, wie z.B. FTO-Glas, abgeschieden wurden. Für die Untersuchung des Einflusses von Elektronenakzeptoren, wie z.B. Methansäure und Iodidionen und dem Einfluss von (Licht)-Sensibilisatoren, wie z.B. der in den Grätzel-Farbstoffsolarzellen verwendete N3-Farbstoff - $Ru(dcbpyH_2)_2(NCS)_2$, auf das SPV-Signal, wurde die Probe mit 50 μl einer 1M ethanolischen Lösung der Testsubstanz benetzt und nach vollständiger Verdampfung des Lösungsmittels an Luft untersucht.

Messprinzip und Abhängigkeiten des SPV-Signals

Das Messprinzip der SPV-Messungen soll anhand der Abbildung 4.9 näher beschrieben werden. Es sei zunächst angenommen, dass im Experiment eine poröse, polykristalline Halbleiterschicht

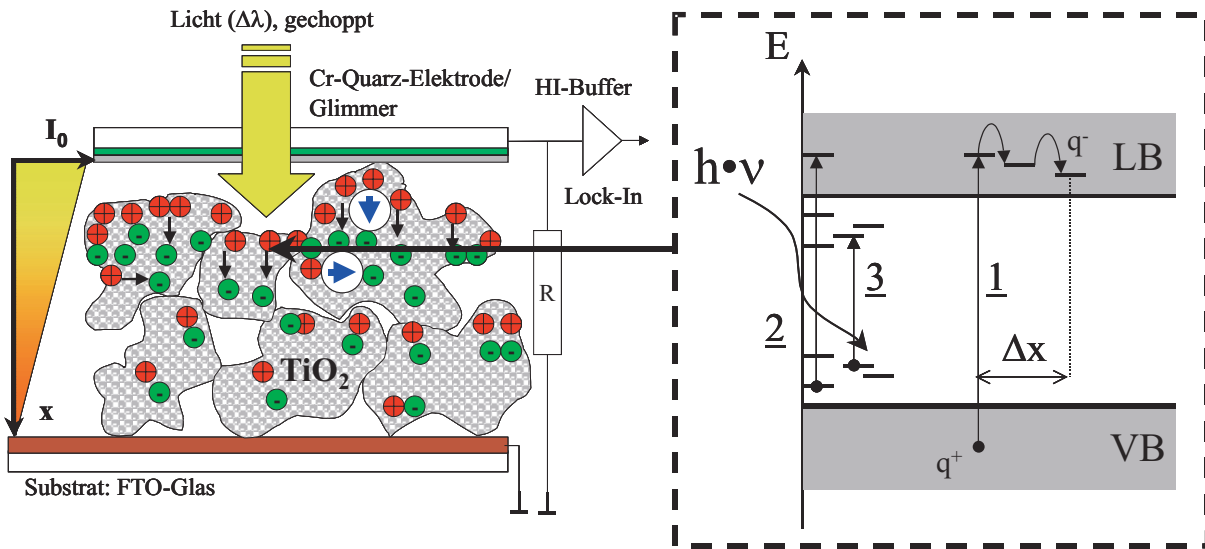


Abbildung 4.9: Schema zum Funktionsprinzip der SPV-Messung. Einfallendes Licht erzeugt einen Konzentrationsgradienten quasifreier Ladungsträger. Der herausvergrößerte Abschnitt zeigt die Prozesse der Ladungstrennung im Halbleiterpartikel (1-3 siehe Text). Es tragen jedoch nur Ladungstrennungen die senkrecht zu den Kondensatorplatten erfolgen zum SPV-Signal bei.

mit einer Schichtdicke, die deutlich größer als die Eindringtiefe des Lichtes ist, vorliegt. Ferner existiere für den Halbleiter, wie es für die Mehrzahl der Halbleiter auch tatsächlich der Fall ist, eine unterschiedliche Beweglichkeit zwischen Leitungsbandelektronen und Valenzband-Defektelektronen. Werden nun durch einen Lichtimpuls quasifreie Ladungsträger im Leitungs- und im Valenzband der Halbleiterkristallite erzeugt (Pfad 1 und 2, Abb.: 4.9), können diese getrennt voneinander oder aber als Ladungsträgerpaar zu wandern beginnen. Ferner kommt es aufgrund des exponentiell verlaufenden Intensitätsabfalls der in die Probe eindringenden Photonen und aufgrund der ungleichen Beweglichkeit zwischen Elektronen und Defektelektronen zu einer räumliche Trennung von positiven und negativen Überschußladungsträgern, was folglich zur Ausbildung einer Photospannung (Pfad 1, Abb.: 4.9) führt. Eine solche räumliche Ladungstrennung kann auch durch eine etwaig vorhandene Raumladungszone, oder durch einer selektive Reaktion einer Ladungsträgerart mit Trap/Defekt-Zuständen oder Adsorbaten an der Kristallitoberfläche resultieren. Je stärker die Änderung des Ladungsschwerpunktes zwischen positiven Ladungen und negativen Ladungen ist, desto größer wird auch das SPV-Signal. Quantitativ kann das SPV-Signal durch Lösung der Poisson-Gleichung bestimmt werden [170]:

$$U_{SPV}(t) = \frac{e}{\epsilon_{HL} * \epsilon_0} * \int_0^d dx \int_0^x \Delta n_i^*(y, t) dy \quad (4.19)$$

in die, neben der materialspezifischen Dielektrizitätskonstante ϵ_{HL} auch die Dielektrizitätskonstante im Vakuum (ϵ_0), die Entfernung zwischen den Ladungsschwerpunkten (dx) sowie die Anzahl photogenerierter Ladungen (Δn_i^*) als Funktion der Zeit (t) und des Ortes (y) eingehen. Nun verhält es sich jedoch so, dass bei der kapazitiven SPV-Messung nur solche Ladungsträgerpaare zum Spannungssignal beitragen, die eine senkrechte Verschiebung zu den Kondensator-

platten erfahren (Abb.: 4.8). Werden beide Ladungsträger unmittelbar nach ihrer Generation in Defektzuständen getrappt (Pfad 3, Abb.: 4.8), ist ihr Beitrag zum SPV-Signal aufgrund der kurzen Trennungsdistanz gering. Gleiches gilt für den Fall einer schnellen Rekombination von photogenerierten Ladungsträgern. Ferner gibt die materialspezifische Abschirmlänge, die für den Halbleiter TiO_2 zirka L_D : 5-30 nm beträgt, die maximal mögliche Separationslänge zwischen photogenerierten Ladungsträgern vor, denn eine Ladung, die durch entgegengesetzt geladene Defekte neutralisiert wurde, trägt nicht mehr zum elektrischen Feld bei. Ist die Anregungsfrequenz (Chopper Rate) schneller als die Relaxation des Systems in seinen Grundzustand, ist zu beachten, dass sich die Anzahl photogenerierter Ladungen mit jedem Lichtimpuls solange verringert bis ein quasistationärer Zustand in der Elektronen- und Defektelektronenverteilung erreicht wird. Die Tatsache, dass nur wirklich getrennte Ladungsträgerpaare zum SPV-Signal beitragen, unterscheidet diese Methode z.B. von Transmissionsmessungen. Es wurde daher erstmalig versucht, mit dieser Methode die photokatalytische Aktivität von TiO_2 -Zwischenbandzuständen gegenüber oberflächenadsorbierten potentiellen Elektronendonatoren, wie z.B. Wasser-, Methansäure- und Iodidionen, zu untersuchen (Kapitel 5.2.1).

4.4 Qualitative und quantitative Analyse photochemischer Reaktionen

Die Aktivität der Photoelektroden in der Photooxidation von Wasser und organischen Elektronendonatoren, wie z.B. Methansäure und Methanol, wurde hauptsächlich anhand von Photostrom-Spannungs-Messungen ermittelt. Eine Besonderheit des verwendeten Messplatzes war jedoch die Kombination der elektrochemischen Messzelle mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (MS). Dies ermöglichte neben der potentialabhängigen Aufnahme des Photostromes auch eine simultane Analyse gasförmiger Reaktionsprodukte, wie z.B. Sauerstoff (O_2) aus der Photooxidation von Wasser und Kohlendioxid (CO_2) aus der Photooxidation von Methansäure. Nach einer Einführung in Grundlagen der potentialabhängigen (Photo)-Strommessung wird der Einsatz des MS-Spektrometers in den Kapiteln näher 4.4.2 und 4.4.3 beschrieben.

4.4.1 Potentialabhängige Dunkel- und Photostrommessungen (CV)

a) Statische Arbeitselektroden

Die Cyclovoltammetrie (CV) wird auch als elektrochemische Spektroskopie bezeichnet, da die elektrochemischen Eigenschaften von Redoxsystemen qualitativ und quantitativ erfasst werden können [16][24][214]. Aus einem Cyclovoltamogramm können sowohl die thermodynamischen Größen einer elektrochemischen Reaktion, wie z.B. das Redoxpotential, als auch die kinetischen Eigenschaften des Ladungstransfers durch die Grenzfläche Elektrode:Elektrolyt ermittelt bzw. untersucht werden. Aus CV-Messungen können ebenso Aussagen zum Reaktionsmechanismus

abgeleitet und ferner reaktive Zwischenstufen sowie Adsorptions- und Desorptionsprozesse analysiert werden. Im einfachsten Fall wird während eines CV-Experiments an die zu untersuchende, stationär fixierte Arbeitselektrode ein linear ansteigendes bzw. abfallendes Potential angelegt und der jeweilig dazugehörige Strom gemessen. In der sogenannten 3-Elektrodenanordnung wird das Potential mit Hilfe eines Potentiostaten jedoch nicht zwischen der zu untersuchenden Arbeitselektrode und der Gegenelektrode (oft ein Platinblech), sondern zwischen der Arbeitselektrode und einer (stromlosen) Referenzelektrode mit bekanntem elektrochemischen Potential eingestellt. Typischerweise werden als Referenzelektroden Elektroden der II. Art, wie z.B. Silber-Silberchlorid-Elektroden oder Quecksilbersulfat-Elektroden verwendet [24].

Bei CV-Messungen ist generell zu beachten, dass sich der gemessene Strom aus dem Stromanteil der Elektrodenreaktion, den sogenannten faradaysche-Strömen (Oxidationsreaktion: i_+ ; Reduktionsreaktion: i_-) und einem kapazitiven Strom (i_K) zusammensetzt. Der kapazitive Strom resultiert aus der Adsorption und Desorption von Lösungsmittelmolekülen auf der Elektrode und dem Verhalten der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche als Plattenkondensator (Kapitel 3.3.1). Folglich ist der kapazitive Strom abhängig von der Oberfläche der Elektrode (A) und von der Größe der Wechselwirkung des Elektrodenmaterials mit den Ionen/Molekülen im Elektrolyten. Die Kapazität C eines Kondensators ist abhängig von der Anzahl der gespeicherten Ladungen Q und von der Ladespannung U, sodaß daraus folgt: $C = \frac{Q}{U}$ [124]. Für den kapazitiven Strom im CV-Experiment gilt dann: $i_K = C * (\frac{dU}{dt})$, wobei i_k von der Kapazität der Elektrode (C) und von der Potentialvorschubgeschwindigkeit (PVG, $\frac{dU}{dt}$) abhängig ist. Daher muss die PVG² in einem CV-Experiment auf die jeweilige Güte der Elektrode bzw. des Elektrodentransfers abgestimmt werden. Unter der Annahme, dass die Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht proportional zur elektrochemisch aktiven Oberfläche ist, kann, nach einer Auftragung der bei unterschiedlichen PVG gemessenen Stromdichten, aus dem Anstieg der dann idealerweise erhaltenen Gerade die Elektrodenkapazität bzw. fortfahrend mit Hilfe der Kapazitätsgleichung des Plattenkondensators die aktive Elektrodenoberfläche berechnet werden. Ist die BET-Oberfläche des Probenmaterials bekannt, kann zusammen mit der eingesetzten Probenmenge (Elektrodenbeladung) eine spezifische Elektrodenkapazität (C_{spz} , [$\frac{\mu F}{cm^2}$]) berechnet werden, die einen nachfolgenden Vergleich der erreichbaren Ladungsdichte verschiedener Materialien ermöglicht [24].

Die Abbildung 4.10 zeigt ein typisches (Dunkel)-Cyclovoltamogramm einer reversibel verlaufenden Redoxreaktion an einer metallische Arbeitselektrode. Die Reversibilität der Oxidations- und Reduktionsreaktion ist an dem symmetrischen Peakmuster zwischen Potentialhin- und Potentialrückscan erkenntlich. Der zunächst in jeder Potentialvorschubrichtung auftretende Anstieg und nachfolgende Abfall der Stromdichte bei weiter steigendem bzw. absinkendem Potential resultiert aus der Überwindung von Energiebarrieren für den Ladungstransfer durch das externe Potential und dem letztendlichen Erreichen einer kinetischen Limitierung des Ladungs-

²Bsp.: Für $j=10 \frac{\mu A}{cm^2}$, $C=50 \frac{\mu F}{cm^2}$ und einer PVG von $20 \frac{mV}{s}$ beträgt der Anteil von j_K an j 10%. Der Photostrom guter Elektroden übersteigt jedoch $>100 \frac{\mu A}{cm^2}$, sodaß bei vorausgesetzter gleicher Kapazität und PVG der Anteil des kapazitiven Stromes auf 1% sinkt und fortan vernachlässigt werden kann.

durchtritts bzw. einer Verarmung der elektroaktiven Spezies in der elektrochemischen Doppelschicht der Arbeitselektrode. Ferner spielt für das Verhalten der Kennlinie auch die Aktivität bestimmter Kristallflächen auf der Elektrode sowie die Adsorptionsstärke der umzusetzenden Reaktanden auf der Elektrodenoberfläche eine Rolle. Anhand der aus dem CV ermittelbaren Größen, wie z.B. dem Peakpotential (φ_+ anodischer Strom; φ_- kathodischer Strom), der Peakstromdichte (j_+^P , j_-^P) und dem Halbstufenpotential ($\varphi_{1/2} = \frac{\varphi_+ - \varphi_-}{2}$) und ihrer jeweiligen Abhängigkeit von der PVG, kann u.a. unterschieden werden, ob die elektrochemische Reaktion diffusionskontrolliert oder durchtrittskontrolliert verläuft. Auch lassen sich daraus Aussagen treffen, ob sich ein EC (Elektronenübertrag mit nachfolgender chemische Reaktion) oder gar ein ECE-Mechanismus (Elektronenübertrag/chemische Reaktion/ Elektronenübertrag) an den Ladungstransfer anschließt [24].

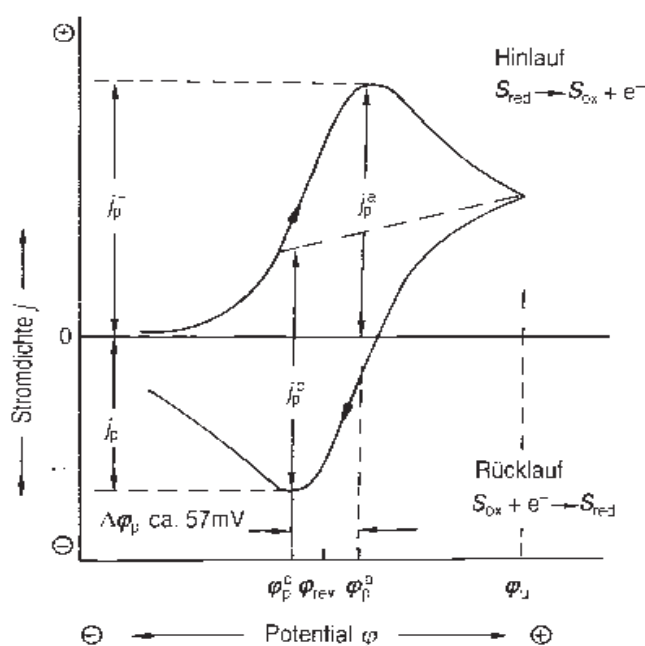


Abbildung 4.10: Cyclovoltamogramm einer reversibel verlaufenden Redoxreaktion an einer Metallelektrode nach W. Vielstich [24] mit den elektrochemischen Kenngrößen: Peakpotential (φ_+ , φ_-) und Peakstromdichte (j_+^P , j_-^P).

Quantitativ kann die in Abb.: 4.10 dargestellten Strom-Spannungskurve mit der Randles-Sevcik-Gleichung beschrieben werden [24]. Für einen ungehemmten Ladungsdurchtritt ist die Peakstromdichte (j_+^P) abhängig von der Konzentration der umzusetzenden Spezies ($c_{(RM)}^0$), von der Temperatur, von dem Diffusionskoeffizienten des Reaktanden $D_{(RM)}$ und von der Potentialvorschubgeschwindigkeit ϖ . Für eine 1-Elektronentransferreaktion bei 25°C ergibt sich:

$$j_+^P = 2,69 * 10^5 * n^{2/3} * \sqrt{D_{RM}} * c_{RM}^0 * \sqrt{\varpi} \quad (4.20)$$

Bei Reaktionen mit einem gehemmten Ladungstransfer, der kinetisch oder diffusionsbedingt sein kann, muss der Durchtrittsfaktor α_{BV} in Gleichung 4.20 eingeführt werden. α_{BV} beschreibt die Idealität des Ladungsdurchtritts und wird im Modell des aktivierten Übergangszustandes bzw. in der Butler-Vollmer Gleichung eingeführt [24]:

$$j = j_0 * [e^{(\frac{(1-\alpha_{BV}) * n * F * \varphi}{R * T})} - e^{(\frac{\alpha_{BV} * n * F * \varphi}{R * T})}] \quad (4.21)$$

In die Butler-Vollmer-Gleichung 4.21 gehen ferner die Austauschstromdichte j_0 , das angelegte Potential φ , die Zahl der übertragenen Elektronen n , die Faraday-Konstante F , die allgemeine Gaskonstante R und die Temperatur T ein. Zur Ermittlung von α_{BV} aus einer Strom-Spannungskennlinie wird zunächst die logarithmierte Stromdichte gegen das angelegte Potential aufgetragen und der Anstieg der im folgenden dann idealerweise erhaltenen Gerade³ bestimmt. Laufen an der Arbeitselektrode irreversible elektrochemische Reaktionen ab, werden asymmetrische Strom-Spannungskurven oder jeweils nur ein Stromsignal aus der Oxidations- oder Reduktionsreaktion erhalten. Ein Großteil der in dieser Arbeit untersuchten Photooxidationsreaktionen, wie z.B. die Photooxidation von Methansäure, sind irreversibler Natur. Zudem unterscheiden sich die in dieser Arbeit untersuchten Halbleiterelektroden sowohl in der Größe ihrer Ladungsträgerdichte als auch in der Höhe ihrer Ladungsträgertransfergeschwindigkeit deutlich von den Metallelektroden, für die die Mehrheit der klassischen Betrachtungen und Gleichungen ausgelegt sind. Halbleiterelektroden benötigen auch mehr Zeit für das Erreichen eines elektrochemischen Gleichgewichts als Metall-Elektroden und sie zeigen in wässrigen Elektrolyten aufgrund ihres Diodenverhaltens generell eine asymmetrische Strom-Spannungskurve (Kapitel 3.3.1). Trotz dieser Unterschiede gibt die Aufnahme eines CV-Spektrums einer Halbleiter-Photoelektrode eine gute Orientierung darüber, in welchem Potentialbereich photoelektrochemische Reaktionen ablaufen und wann sie ihre durchtritts- bzw. diffusionsbedingte Begrenzung erreichen.

b) CV-Messungen mit rotierenden Arbeitselektroden (RDE)

Wird die Arbeitselektrode im Elektrolyten mit einer definierten Geschwindigkeit in Rotation versetzt (Drehgeschwindigkeit ω), können die faradayischen Ströme als Funktion der Anströmungsgeschwindigkeit der Reaktanden ermittelt werden (Rotation erzwingt Konvektion). Damit kann eindeutig zwischen einer durchtritts- (j_{LD} , kinetisch limitierte Stromdichte) und einer diffusions-limitierten Stromdichte (j_{Diff}) unterschieden werden. Unter Verwendung der Gleichungen 4.22 und 4.23, die sich aus der Butler-Vollmer Gleichung ableiten [24] und ein Beispiel für eine Elektroreduktion darstellen, kann aus der Auftragung der experimentell bei einer Reduktionsreaktion gemessenen Stromdichte gegen eine dabei variierte Elektroden-Rotationsgeschwindigkeit die Durchtrittsströmungsdichte (j_{LD}) aus dem Schnittpunkt mit der Ordinatenachse bestimmt werden.

$$\frac{1}{j(\varphi = const.)} = \frac{1}{j_{LD}} + \frac{1}{j_{Diff}} \tag{4.22}$$

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_{LD}} + \frac{1}{0,62 * n * F * D_{OM}^{2/3} * \nu^{-1/6} * c_{OM} * \sqrt{\omega}} \tag{4.23}$$

Die gemessene (Reduktions)-Stromdichte ist nach Gleichung 4.23 abhängig von dem Diffusionskoeffizienten des Reaktanden D_{OM} , von der Konzentration der zu reduzierenden Spezies c_{OM} ,

³Starke Polarisierung der Elektrode, Zahl der übertragenen Elektronen =1; Tafel-Auftragung: $\ln j = \ln j_0 + \frac{\alpha_{BV} * n * F}{R * T} * \varphi$

der Zahl der zu übertragenden Elektronen n , der kinematischen Viskosität des Elektrolyten ν und ferner von der Elektroden-Rotationsgeschwindigkeit ω [24]. Die Größe F stellt die Faraday-Konstante dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Durchtrittsströmdichten der Elektroreduktion von Sauerstoff an Mangan-Porphyrin-Elektroden bestimmt (Kapitel 5.5) Es wurden folgende Werte für die Berechnung zu Grunde gelegt: $D_{OM} O_2$: $1,8 \cdot 10^{-5} \frac{cm^2}{s}$; gesättigte O_2 -Lösung c_{OM} : $2,5 \cdot 10^{-5} \frac{mol}{l}$; $n=1$; ν_{H_2O} : $\approx 0,1 \frac{cm^2}{s}$ bei Raumtemperatur ($25^\circ C$) [215].

c) Experimentelle Durchführung von Photostrommessungen mit stationärer Arbeitselektrode

Die Mehrheit der Photostrommessungen erfolgte in 0,5M Schwefelsäure (H_2SO_4 , $pH \approx 1$, Merck) mit einer Quecksilber/Quecksilbersulfat Referenzelektrode ($Hg/HgSO_4$, Potential: +610 mV/NHE) und einer Platin-Gegenelektrode. Messungen in alkalischer Lösung (KOH, pH 14) erfolgten unter zusätzlicher Verwendung einer Salzbrücke für die Referenzelektrode. Vor jeder Messung wurde der Elektrolyt 5-10 Minuten mit Stickstoff gesättigt, um die Konzentration des Elektronenakzeptors Sauerstoff möglichst gering zu halten. Die Messzelle aus Plexiglas (Volumen 18 ml) konnte über ein Gewinde auf den Eingangstubus des MS-Spektrometers geschraubt werden (Abb.: 4.11). Als externe Spannungsquelle diente ein Heka-Potentiostat (PG-284). Die Digitalisierung der Daten erfolgte über ein instituts-intern hergestelltes Interface (DAC-8, ADC-14, DE-85E, ADD-RE1) und das Messprogramm „Quadstar“ (Balzers/Pfeiffer-Vacuum). Kontrollexperimente mit einer Widerstandskaskade ergaben für den Ist-Stromwert eine Abweichung von $\pm 5\%$ zum Sollstromwert (Ohmschen Gesetz). Der Rauschanteil des Stromes betrug je nach gewähltem Messbereich 5-20 μA . Als Beleuchtungsquellen diente einmal eine 250 W Xenon-Kurzbogenlampe (Oriol-LOT; UV-Vis-Licht) und einmal eine 150 W Halogen-HLX 64655 Lampe (\approx Weißlicht⁴ mit $\lambda < 420$ nm). Die Fokussierung des UV-Vis-Lichtes auf die Rückseite der Arbeitselektroden erfolgte mit Hilfe eines Umlenkspiegels und einer Sammellinse. Je nach Bedarf wurde zusätzlich ein Spektral- (KG-3, GG-420) oder ein Interferenzfilter (K45) in den Strahlengang eingebracht. Ohne jeglichen Filter betrug die UV-Vis-Lichtleistung an der Arbeitselektrode $880 \frac{mW}{cm^2}$ (mit IR-Anteil). Mit dem Interferenzfilter K45 (T: 410-490 nm), dem Spektralfilter GG-420 (T: 420-1200 nm) und dem Kurzpassfilter KG-3 (T: 300-990 nm) wurden Lichtleistungen von $60 \frac{mW}{cm^2}$, $545 \frac{mW}{cm^2}$ bzw. $197 \frac{mW}{cm^2}$ gemessen. Das Spektrum der verwendeten Xe-Lampe ist in Abbildung 7.5 dargestellt (Kapitel 7.2.2). Die 150 W Halogenlampe wurde in Kombination mit einem 50 cm langen Lichtleiterkabel eingesetzt und zeigte eine Beleuchtungsstärke von $25 \frac{mW}{cm^2}$. Alle in dieser Arbeit dargestellten Photostromkurven wurden gegen den jeweiligen Dunkelstrom der Elektrode korrigiert. Die Effizienz der Photooxidationsreaktionen wird durch die Berechnung der externen Quantenausbeute (EQE) wiedergegeben (Kapitel 4.3.3). Im folgenden wurden bei der EQE-Berechnung einmal die Photonendichte im Spektralbereich 300-1000 nm (EQE-A) und einmal im Spektralbereich 300-412 nm (EQE-B) herangezogen. Der erste Wellenlängenbereich entspricht dem Spektrum zwischen Absorptions-

⁴Durch die Beleuchtung der Photoelektroden von der Rückseite des Substrates F:SnO₂-Floatglas wird der bei diesem Lampentyp noch vorhandene, geringe UV-Anteil als vernachlässigbar klein angenommen.

kante des FTO-Rückkontaktes und dem beginnenden IR-Strahlungsbereich der Xe-Lampe. Der zweite Wellenlängenbereich von 300-412nm ist genau dem Bereich zugeordnet den der Halbleiter TiO_2 (Rutil) auch wirklich nutzen kann. Aus der Normierung des in Abbildung 7.5 dargestellten Xe-Lampenspektrums auf die zur Verfügung stehende UV-Vis-Lichtleistung von $880 \frac{mW}{cm^2}$ ergeben sich für die EQE-Berechnungen Photonendichten von EQE-A: $2,65 * 10^{18} \frac{Photonen}{cm^2 * s}$ bzw. von EQE-B: $1,97 * 10^{17} \frac{Photonen}{cm^2 * s}$. Während eines Experiments wurden i.d.R. folgende Arbeitsschritte durchgeführt:

- Messung der Dunkel-Leerlaufspannung (U_{OC}) und der Dunkelströme, bei gleichzeitiger Kontrolle des Isolations-Statuses der Elektrodenkontaktierung.
- Messung von U_{OC} und des Stromes unter UV-Vis Licht bzw. Weißlicht unter den Gesichtspunkten: Kontinuität der CVs, Peak-Zuordnung, Unterschied freie und aufgesetzte Elektrode (EMS), Variation des Elektronendonators.
- Abschluss: Dunkel-CV-Messung zur Feststellung etwaig aufgetretener Veränderungen an der Photoelektrode.

d) Experimentelle Durchführung von Photostrommessungen mit rotierender Elektrode (RDE-Messung)

Das Potential zwischen Arbeitselektrode (beschichtete Glassy-Carbon Elektrode, Kapitel 4.1) und Referenzelektrode ($Hg/HgSO_4$) wurde von einem Bi-Potentiostaten (AFRDE-5 und AFCBP-1 Pine Industries) erzeugt. Die Gegenelektrode war erneut Platin. Eine typische RDE- bzw. RRDE-Messung enthielt folgende Arbeitsschritte:

- Sättigung des Elektrolyten mit N_2 -Gas (10 Min.), Aktivierung der Pt-Gegenelektrode (10-20 CVs, -0,1 - +1,4 V/NHE).
- Messung von U_{OC} (dunkel) sowie der I-U Kurven bei $\varpi = 20, 50, 100, 200 \frac{mV}{s}$.
- Sättigung des Elektrolyten mit O_2 -Gas (10 Min.). Messung der I-U Kurven bei $\omega = 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200$ U/Min.

4.4.2 Elektrochemische Massenspektroskopie (EMS)

Die Abbildung 4.11 zeigt schematisch den Aufbau der verwendete elektrochemische Tandem-Messzelle mit der Art ihrer Anbindung an das Massenspektrometer über einen metallischen Tubus und einer gasdurchlässigen Polymermembran. Das verwendete MS-Spektrometer war ein Quadrupol-Gerät mit Elektro-Ionisation (EI) der Firma Balzers (QMA-125, QMI 420, QME 125-2). Zum EMS-Messplatz gehörten ferner eine Turbopumpe (TCP-121), eine Drehschieberpumpe, 2 Druckmess-Sonden (Pfeiffer Vakuum PKR 251 und Balzers IKR 020), ein Druckanzeiger (Balzers TPG 300) und ein PC mit der Analyse-Software Quadstar. Um den Aufbau eines Druckgradienten zwischen MS-Spektrometer und elektrochemischer Messzelle zu gewährleisten, wurde auf die Öffnung des Metall-Tubus eine stark hydrophobe, aber gaspermeable Polymermembran (Scimat) aufgeklebt. Auf der Oberseite der in Abb.: 4.11 abgebildeten Messzelle befinden sich Einschübe für die Referenz- (RE), für die Gegenelektrode (CE) und für die

zu untersuchende Arbeitselektrode (WE). Diese wurde, nach dem Aufkleben auf einen runden Hohlzylinder aus Plaste, mittig in der Messzelle fixiert und im Experiment von der Rückseite, durch das FTO-Substrat mit Licht bestrahlt.

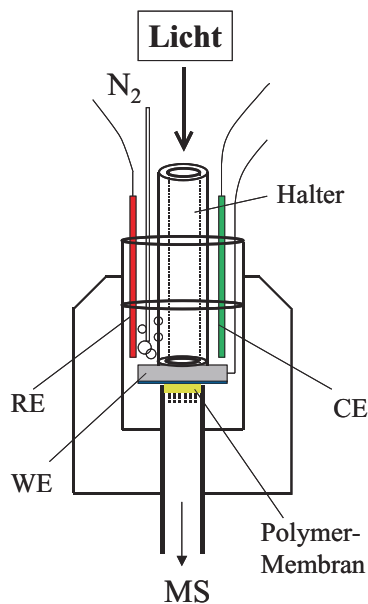


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung des EMS-Messplatzes mit der elektrochemischen Zelle, der Referenzelektrode (RE), der Gegen- (CE) und der Arbeitselektrode (WE) mit dem jeweiligen Photokatalysator.

Bei einer typischen EMS-Messung wurde der Gasstrom zum MS-Spektrometer mit Hilfe eines Ultra-Fein-Ventils auf einen definierten Druck (5×10^{-7} mb) eingestellt und die zu untersuchenden Massenzahlen (O_2 m/z: 32; CO_2 m/z: 44) mit einer Rate von 1/s ausgelesen. Für langsame Potentialvorschubgeschwindigkeiten ($\leq 20 \frac{mV}{s}$) folgt das MS-Signal dem Photostrom-Spannungssignal simultan. Eine qualitative Zuordnung von MS-Signalen zu Stromsignalen ist möglich. Eine quantitative Analyse der Reaktionsgase war mit diesem Messaufbau jedoch nicht möglich, da die nach oben offene elektrochemische Zelle zu nicht näher bestimmbar Gas-Verlusten führte. Ein weiterer Nachteil dieser Messgeometrie (Abb.: 4.11) ist der enge Kontakt zwischen Photoelektrode und Tefcell-Membran, der die Konvektion des Elektrolyten einschränkt (Verarmungseffekte im Photostrom). Daher wurden die Elektroden einmal frei in Lösung positioniert und einmal auf der Membran aufliegend charakterisiert. Die minimale Nachweisempfindlichkeit für das Sauerstoffsignal wurde anhand eines Experiments mit Mischungen aus gesättigter O_2 - und N_2 -Lösung bestimmt. Aus dem gefundenen näherungsweise linearen Zusammenhang zwischen dem O_2 -MS-Signal und dem Mischungsverhältnis wurde eine Mindestnachweisgrenze ⁵ von $6,25 \times 10^{-6} \frac{mol}{l} O_2$ im Elektrolyt abgeleitet. Aufgrund des räumlich sehr engen Kontaktes zwischen Photoelektrode und Tefcellmembran kann jedoch real von einer deutlich höheren Nachweisempfindlichkeit ausgegangen werden. Testexperimente mit einer Platinelektrode zeigten ein deutliches H_2 - und O_2 -MS-Signal für Stromdichten von $-0,14$ bzw. $+0,025 \frac{mA}{cm^2}$ (Abb.: 5.38).

⁵Signaländerung 1 pA, Sättigungskonzentration von O_2 in Wasser: $2,50 \times 10^{-5} \frac{mol}{l}$ [20]

4.4.3 Quantitative Gasanalysen bei Normaldruck

Durch einen Umbau des MS-Spektrometer Einlasssystems in Form einer 1m langen, beheizten und differentiell gepumpten Quarzglas-Kapillare, wurden qualitative und quantitative Gas-Analysen bei Normaldruck möglich (Abb.: 4.12).

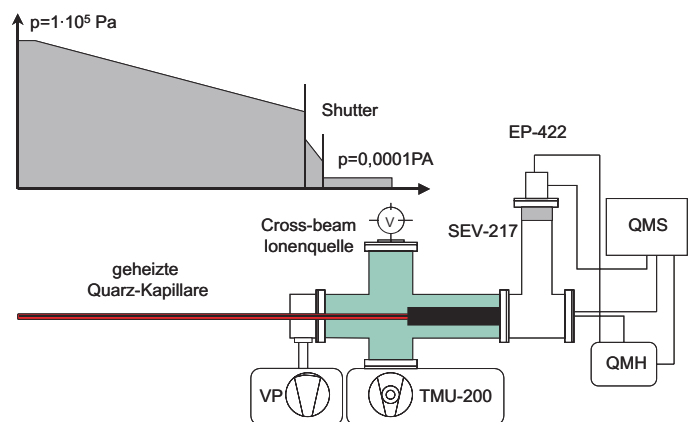


Abbildung 4.12: Schematischer Aufbau des Kapillarsystems mit den verschiedenen Druckstufen zum Quadrupol-Massenspektrometer, welche letztlich Gasanalysen bei Normaldruck ermöglichen.

Mit den gleichfalls neu eingeführten Septum-verkapselten Messzellen aus Glas wurde ein unkontrolliertes Entweichen der Reaktionsgase verhindert. Dies war u.a. auch eine Bedingung für eine empfindliche, quantitative Analyse der Wasserstoffentwicklung der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten photoelektrochemischen $TiO_2/Ti/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Membranen. Die $TiO_2/Ti/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Membranen wurden dazu im Experiment, nach einer explizit in Kapitel 7.2 vorgestellten Vorbehandlung, senkrecht stehend in einem vorgefertigten Probenhalter fixiert und in ein $2,0 \times 4,62$ cm großes Glasgefäß mit Bördelrand (Volumen: $11,94 \text{ cm}^3$) überführt (Bild a, Abb.: 4.13). Anschließend wurden die noch offenen Bördelgläser in einer Glove-Box unter N_2 -Gas-Atmosphäre (99,999%) mit einem Septum gasdicht versiegelt. Erst unmittelbar vor jedem Experiment wurde der Elektrolyt (3,2 ml) mit einer Spritze injiziert, wobei explizit mit Stickstoff begasten, deuterierten Lösungsmitteln und deuterierten Reagentien gearbeitet wurde. Hintergrund hierfür ist die für das Wasserstoff-Isotop Deuterium (m/z : 4) deutlich höhere Nachweisempfindlichkeit gegenüber dem Wasserstoff mit der Massenzahl 2, dessen Signal durch die Ionisation von desorbierten Wasser und organischen Kohlenwasserstoffen im MS-Spektrometer mit einem hohen Hintergrundrauschen belegt ist.

In einem typischen Experiment wurden die Messzellen mit den photoelektrochemischen Membranen 15 Minuten beidseitig mit Licht bestrahlt (Bild b, Abb.: 4.13), wobei für die Seite der $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle eine Weißlichtquelle ($25 \frac{mW}{cm^2}$, HLX-64655 Oriel, Lichtleiterkabel) und für die Seite der TiO_2 -P25 Schicht eine UV-Vis-Lichtquelle (150 W Xe-Kurzbogenlampe, Oriel-LOT, $110 \frac{mW}{cm^2}$ mit H_2O - + KG-3-Filter) Verwendung fand. Nach dem Experiment wurde die Messzelle in ein großes, verschließbares und kontinuierlich mit Argon (99,8888%) gespültes Becherglas überführt und die „Mess“-Sonde des MS-Spektrometers durch das Septum des Probenglases eingestochen (Bild c, Abb.: 4.13). Für den notwendigen Druckausgleich zwischen Probenglas und Argon-Umgebung sorgte der zusätzliche Einstich einer kleinen Mikro-Eppendorf Pipettenspitze. Ein dann typischerweise erhaltenes MS-Spektrum ist in Abbildung 4.14 gezeigt. Es wurden standardmäßig die Gase: D_2 (m/z : 4), N_2 (m/z : 28), O_2 (m/z : 32), Ar

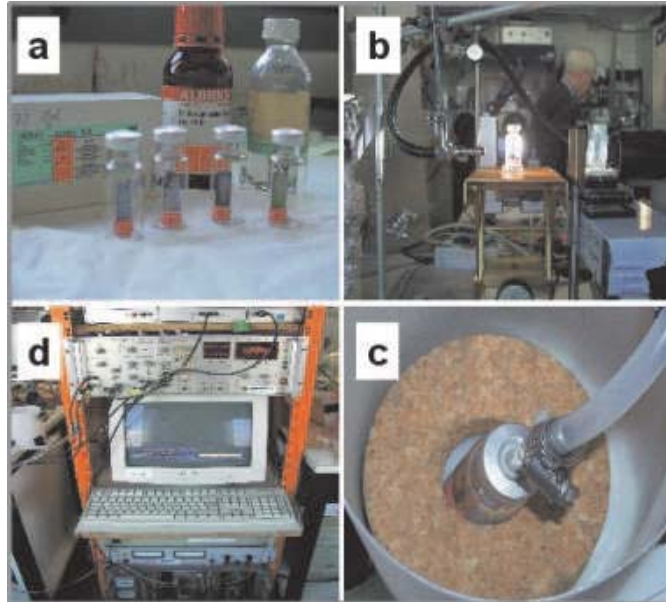


Abbildung 4.13: Übersicht zum Messablauf der qualitativen und quantitativen Produktgasanalyse. a) PEC-Membranen in den N_2 -Gas-versiegelten Bördelgläsern; b) Beidseitige Beleuchtung der Messzelle; c) Einstich der Mess-Sonde; d) Analyse der Gaszusammensetzung mit dem MS-Spektrometer bzw. der PC-Software Quadstar.

(m/z : 40) und CO_2 (m/z : 44) analysiert. Unmittelbar nach dem Einstich der Sonde stieg die Intensität der MS-Signale 28, 44 und 4 steil an, während sich die Intensitäten der MS-Signale 32, 36 und 40 verringerten. Der langsame Gasaustausch zwischen der Atmosphäre in der Messzelle und dem Argon gefluteten Becherglas führt zu dem beobachteten kontinuierlichen Absinken bzw. Ansteigen der MS-Signale.

Die quantitative Analyse der Gaszusammensetzung erfolgte aus dem Verhältnis der für die einzelnen Gase ermittelten Peakströme I_i^{MS} zum Gesamtstrom $\sum I_i^{MS}$ (Gl.: 4.24). Dabei wurde der Peakstrom der einzelnen Gase gegen die Signalgrundlinie (Hintergrundrauschen) der jeweiligen Messung korrigiert und ferner über 50 Einzel-Messwerten, detektiert unmittelbar nach dem Einstich der Messsonde, gemittelt. Die Abweichung dieser Auswertemethode gegenüber einer Flächen-basierten Berechnung (Integration über die gesamte Messkurve mit einer Messzeit $> 1,5h$) betrug im Mittel 4,75%. In dieser Arbeit wurde der erstgenannten Auswertemethode der Vorrang gegeben, da sich die Messzeit stark verkürzte und da ferner sonst die Gefahr bestand, dass es zu D_2 -Verlusten durch Adsorptionsprozesse an den inneren Oberflächen des MS-Spektrometers insbesondere den Metallwandungen kommt. Für die weitergehenden Berechnungen wurde ferner für jedes Gas ein spezifischer Korrekturfaktor (q_i^{MS}) eingeführt. Dieser ist notwendig, da jedes Gas im MS-Spektrometer eine unterschiedliche Nachweisempfindlichkeit besitzt (Diffusionsverhalten, Ionisierbarkeit). Es ergibt sich für die Berechnung der prozentualen Volumenanteile der Gaskomponente A_i die folgende Verhältnisgleichung:

$$A_i^{Gas}(\%) = \frac{(I_i^{MS} * q_i^{MS})}{\sum (I_i^{MS} * q_i^{MS})} * 100 \quad (4.24)$$

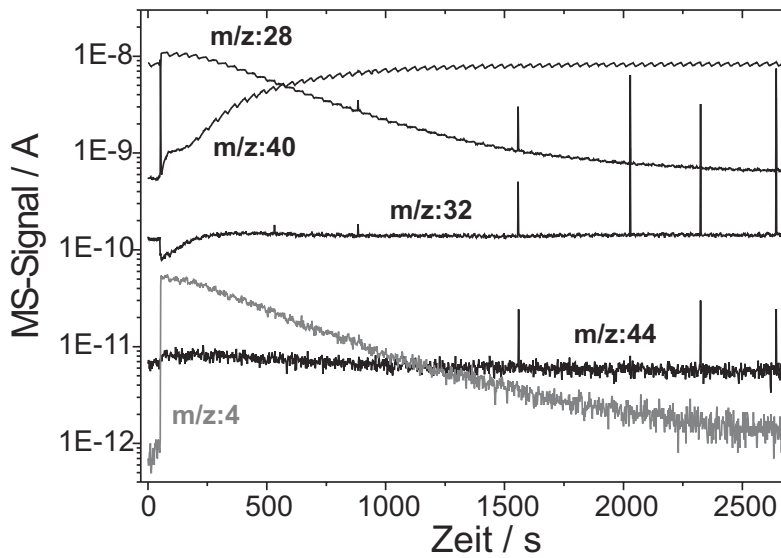


Abbildung 4.14: Zeitlicher Verlauf der MS-Signal-Intensitäten unmittelbar vor und nach dem Einstich der Messsonde am Beispiel des Experimentes Y9. Der stetig stattfindende Gasaustausch zwischen der Atmosphäre im Bördelglas und der Atmosphäre im Analysenraum bedingt den zeitlichen Intensitätsabfall der Massensignale.

Eine Anpassung der vom Hersteller für das MS-Spektrometertyp QME 125 bereits vorgegebenen Korrekturfaktoren erfolgte anhand einer Kontroll-Messung an Luft und mit zwei unterschiedlichen Argon/Wasserstoff-Gasgemischen (0,2; 0,4 Vol% H_2). Die in Tabelle 4.2 für Luft angegebenen, experimentell bestimmten Volumenanteile stimmen in guter Genauigkeit mit den theoretische Werten der Luft-Zusammensetzung überein.

Gas	Peakstrom I_i^{MS} [A]	Faktor q_i^{MS}	Experiment [Vol%]	Theorie [Vol%]
N_2	$8,73 \cdot 10^{-9}$	1,0	78,26	78,1
O_2	$1,62 \cdot 10^{-9}$	1,44	20,72	20,9
Ar	$1,92 \cdot 10^{-9}$	0,056	0,95	0,93
CO_2	$7,0 \cdot 10^{-12}$	0,7	0,039	0,03
D_2	$5,0 \cdot 10^{-13}$	0,8	0,009	$\ll 0,001$
\sum korrig. Ströme	$1,118 \cdot 10^{-8}$		100	100

Tabelle 4.2: Testmessung mit Luft zur Ermittlung der gasspezifischen Korrekturfaktoren q_i^{MS} .

Für die Gase CO_2 , D_2 und Ar mussten kleinere Korrekturfaktoren eingesetzt werden als in der Gerätebeschreibung des MS-Spektrometers angegeben. Besonders klein musste der Korrekturfaktor für Argon gewählt werden, was zeigt, dass es in dem gewählten experimentellen Aufbau zu einer Kontamination mit diesem Gas kommt. Da in den Mini-Messzellen jedoch Stickstoff die Hauptkomponente war, beläuft sich der daraus resultierende maximale Fehler⁶ im D_2 -Volumenanteil auf $\approx 5\%$. Die Tabelle 4.3 zeigt die für eine Messzelle ohne photoelektrochemische

⁶Abweichung gegenüber einer Rechnung mit einem Ar-Korrekturfaktor von 1

Membran bestimmten Gas-Volumenanteile. Diese Werte fungieren damit als Basis-Signal und geben den Einfluss der Glove-Box-Atmosphäre sowie der Kontamination durch die Elektrolyt-Beschickung und den Mess-Sondeneinstich auf die Gaszusammensetzung wieder. Für deuterierten Wasserstoff (D_2) wurde erwartungsgemäß ein äußerst geringer Volumenanteil bestimmt.

Probe	D_2 / [Vol%]	CO_2 / [Vol%]	N_2 / [Vol%]	O_2 / [Vol%]	Ar / [Vol%]
Y0	0,008	0,028	98,290	1,040	0,620

Tabelle 4.3: Gaszusammensetzung einer Messzelle nach einem Photoexperiment ohne photoelektrochemische Membran. Die Werte geben das Hintergrundsignal der Fremdgas-Kontamination durch die Atmosphäre der Glove-Box, der Gas-Kontamination während Elektrolyt-Beschickung und des MS-Spektrometers wieder.