

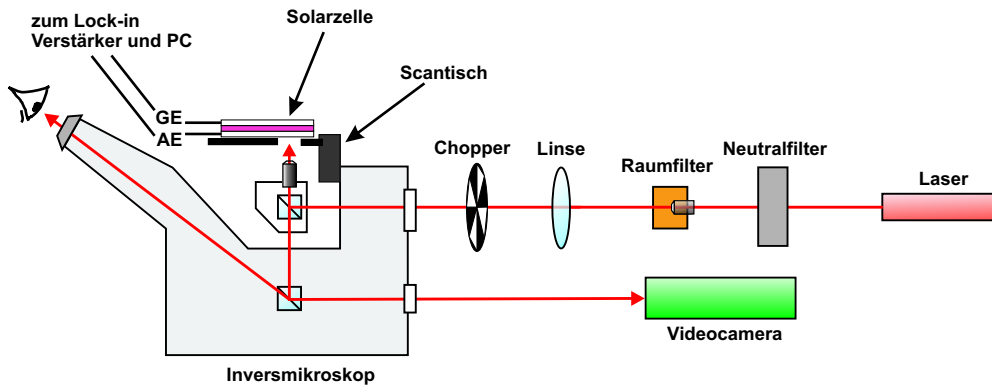
## 3 Meßmethoden und experimentelle Aufbauten

Den Kern dieser Arbeit bilden ortsaufgelöste Photostrommessungen mit denen photoinduzierte Degradationen an Farbstoffsolarzellen untersucht wurden. Aus solchen Messungen läßt sich ersehen, in wie weit eine Degradation vorhanden ist und welches Ausmaß sie hat. Über die ablaufenden chemischen Reaktionen sowie die daraus entstehenden Reaktionsprodukte lassen sich mit dieser Technik keine Aussagen machen. Da es sich beim untersuchten Farbstoff/Elektrolyt-System vorwiegend um organische Komponenten handelt, wurde für diese Untersuchungen die FTIR-Spektroskopie verwendet.

Diese beiden und alle weiteren verwendeten Meßmethoden, sowie experimentelle Aufbauten, werden in diesem Kapitel beschrieben.

### 3.1 Ortsaufgelöste Photostrommessungen

Um ein ortsaufgelöstes Photostrombild einer Solarzelle zu erhalten ist es nötig, lokal begrenzt Photoströme zu induzieren. Dies geschieht am besten mit Hilfe eines Lasers, da dieser sich bequem auf sehr kleine Spotgrößen fokussieren läßt (Laser Beam Induced Current — LBIC). Die Wellenlänge des verwendeten Lasers sollte dabei sinnvollerweise in einem Bereich hoher Absorption der Solarzelle liegen. Da das Maximum der Farbstoffabsorption bei ca. 540 nm liegt, wurde für die Messungen anfangs ein Argon-Laser mit einer Wellenlänge von 535 nm verwendet. Ein Vergleich mit den ortsaufgelösten Photostrommessungen unter Verwendung eines HeNe-Lasers (633 nm) zeigte jedoch außer etwas kleineren Strömen keinen Unterschied zum Argon-Laser. Da ein HeNe-Laser einfacher zu handhaben ist und der Argon-Laser nicht uneingeschränkt zur Verfügung stand, wurden die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Photostrombilder zum größten Teil mit dem HeNe-Laser gemacht. Im Regelfall wurde dabei eine Lichtintensität von  $100 \text{ mW/cm}^2$  verwendet. Die Bestimmung der Lichtintensität erfolgte mit einer Silizium-Photodiode. Für Messungen, die bei einer abweichenden Lichtintensität durchgeführt wurden, erfolgte zur besseren Vergleichbarkeit der Ströme, eine Normierung auf  $100 \text{ mW/cm}^2$  mit Hilfe des entsprechenden Korrekturfaktors. Dies macht jedoch nur Sinn, wenn die benutzte Lichtintensität nicht zu weit von dem Normierungswert entfernt liegt. Alle in der vorliegenden Arbeit gezeigten Messungen lagen innerhalb eines Bereichs von 10%. Die Aufnahmen, welche mit dem Ar-Laser durchgeführt wurden, wurden zusätzlich mit einem Faktor von 0,83 multipliziert, um die höhere Absorption des Farbstoffes bei 535 nm auszugleichen. Abbildung 2.4 auf Seite 21 veranschaulicht, daß sich der Wert des Faktors aus dem Quotienten der Farbstoffabsorption bei 633 und 535 nm ergibt, welcher 65 bzw. 78% beträgt.



**Abbildung 3.1:** Der Aufbau des Scanning Microscope for Semiconductor Characterization (SMSC). AE und GE bezeichnen die Arbeitselektrode bzw. Gegenelektrode der Solarzelle. Die genaue Erklärung des Aufbaus erfolgt im Text.

### Scanning Microscope for Semiconductor Characterization (SMSC)

Die LBIC-Messungen wurden mit Hilfe des Scanning Microscope for Semiconductor Characterization (SMSC) [87], dessen Aufbau in Abbildung 3.1 dargestellt ist, durchgeführt.

Die Solarzelle wird auf einen durch einen Schrittmotor gesteuerten x-y-Scantisch eines Inversmikroskops montiert. Ein Laserstrahl wird mit dessen Hilfe, auf die Solarzelle fokussiert. Über einen beweglichen Graukeilfilter (siehe Abbildung 5.30 auf Seite 99) kann die Lichtintensität eingestellt werden<sup>1</sup>. Ein Raumfilter dient zur Beseitigung vorhandener Nebenmaxima des Laserstrahls, welche die Messung sonst verfälschen würden. Der Laserspot-Durchmesser, welcher über die horizontale Bewegung einer Linse verändert werden kann, wird mit einer Videokamera bestimmt. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde üblicherweise ein Spotdurchmesser von  $100\ \mu\text{m}$  verwendet. Für die hochaufgelösten Messungen betrug er jedoch nur  $5$  bzw.  $15\ \mu\text{m}$ .

Durch die Eingabe der Meßgrenzen und der Schrittweite für den Scantisch ergibt sich ein Raster aus x-y Punkten. Jeder einzelne dieser Punkte wird nun nacheinander angesteuert. Der Laserstrahl induziert einen zugehörigen Photostromwert, welcher in einer Meßdatei abgespeichert wird. Die Nachweisgrenze des Photostroms ist stark probenabhängig und liegt im pA-Bereich. Die Messung erfolgt zur Eliminierung von umgebenden Lichteinflüssen über ein gehopptes Signal und einen Lock-In-Verstärker. Die Chopperfrequenz betrug bei allen Messungen  $20\ \text{Hz}$ . Die maximale Zellfläche, die mit diesem Aufbau vermessen werden kann, liegt bei  $10 \times 10\ \text{cm}^2$ .

Man erhält somit als Ergebnis eine zweidimensionale Matrix, wobei jedes Matrixelement den Photostrom für eine durch die Schrittweite bestimmte Zellfläche beinhaltet. Das zweidimensionale orts aufgelöste Photostrombild, eine visuell sehr aussagekräftige Darstellung dieser Matrix erhält man, wenn man jedem gemessenen Photostromwert einen Farbwert in einer kontinuierlichen Farbskala zuordnet und diesen auf die zugehörige Fläche projiziert. Trägt man den Wert des Matrixelementes direkt auf erhält man

<sup>1</sup>Dies geschieht vor der eigentlichen Messung mit Hilfe eines Silizium-Detektors.

eine dreidimensionale Darstellung.

Anhand dieser Bilder lassen sich Inhomogenitäten bezüglich des Photostroms innerhalb einer Solarzelle sehr gut erkennen. Über einen Vergleich von zu verschiedenen Zeitpunkten aufgenommenen Photostrombildern lassen sich Veränderungen innerhalb einer Zelle beobachten. So wurde in der vorliegenden Arbeit die Veränderung des Photostroms in selektiv belichteten Zellbereichen untersucht.

Wichtig ist es in diesem Zusammenhang auf die geringen Ströme hinzuweisen, die während der Messung durch die Zelle fließen. Sie liegen, bedingt durch den kleinen Laserspot von üblicherweise 100 nm, maximal im einstelligen  $\mu\text{A}$ -Bereich. Damit sind sie um einen Faktor von ca.  $3 \cdot 10^{-4}$  geringer als bei Kennlinienmessungen. Dies hat zu Folge, daß auch dann noch Photostrombilder der Zelle aufgezeichnet werden können, wenn durch eine Degradation des Elektrolyten der Photostrom den die Zelle transportieren kann, um einen Faktor 1000 geringer ist. Dies ist beispielsweise bei den Untersuchungen der Degradation des angeregten Zustandes von entscheidender Bedeutung (siehe Kapitel 5.2.1.2 ab Seite 85).

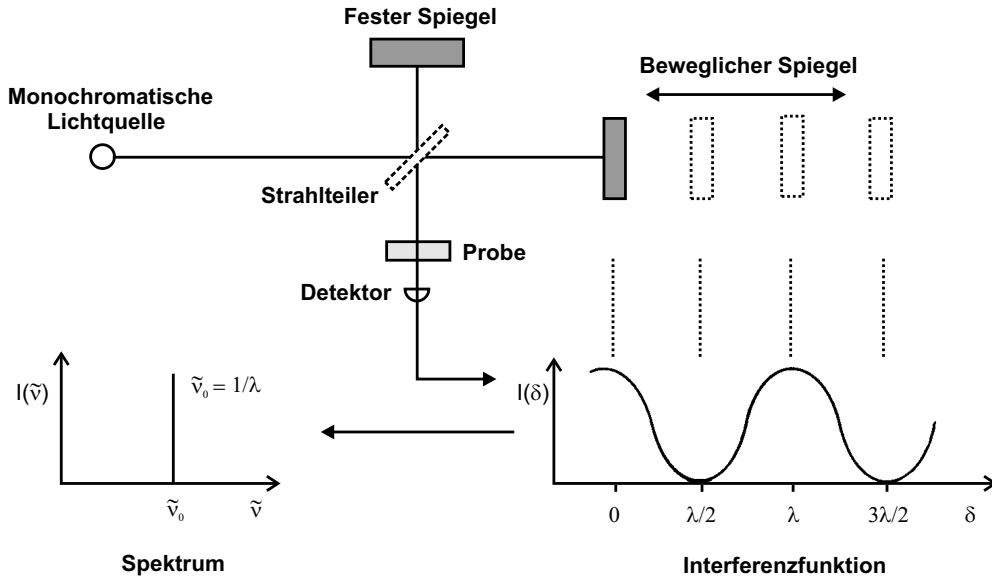
## 3.2 Fourier–Transformations–Infrarot–Spektroskopie

Die Grundlage der IR–Spektroskopie ist die Wechselwirkung von Materie mit elektromagnetischer Strahlung im infraroten Bereich. Durch die Absorption von Photonen werden dabei chemische Bindungen zum Schwingen angeregt. Das Verhältnis der am Detektor registrierten, zur von der Quelle ausgesendeten Lichtintensität, die sogenannte Transmission, ist ein Maß für die Stärke der Absorption. War man dabei früher darauf angewiesen monochromatisches Licht durch die Probe zu senden, hat man heute durch die Interferometertechnik, unter Verwendung einer breitbandigen Lichtquelle, eine schnelle und leistungsfähige Möglichkeit zur Aufzeichnung von IR–Spektren.

### 3.2.1 Die Interferometertechnik

Das von Michelson 1882 entwickelte und später nach ihm benannte Interferometer bildet die Grundlage für die Fourier–Transformations–Infrarot–Spektroskopie (FTIR–Spektroskopie). Lange Zeit war jedoch aufgrund des immensen Rechenaufwands nicht an eine effektive Nutzung dieser Technik zu denken. Erst der enormen Weiterentwicklung der Rechenleistung von Computern ist es zu verdanken, daß diese Technik heute der früher verwendeten Beugung an einem Gitter weit überlegen ist.

Das Prinzip ist in Abbildung 3.2 am Beispiel monochromatischer Strahlung verdeutlicht [88]. Das von der Quelle ausgestrahlte Licht trifft auf einen Strahlteiler, welcher im Idealfall die halbe Intensität auf einen festen und die andere Hälfte auf einen beweglichen Spiegel leitet. Die an den Spiegeln reflektierten Strahlen laufen zurück zum Strahlteiler und werden von dort durch die Probe auf den Detektor gelenkt. Verschiebt man nun den beweglichen Spiegel um eine Wegstrecke  $x$ , so weisen die reflektierten Strahlen einen Gangunterschied  $\delta = 2x$  auf. Kommen sie am Strahlteiler wieder zusammen, so erfolgt eine Interferenz, die vom Detektor als sogenanntes Interferogramm registriert



**Abbildung 3.2:** Das Prinzip des Michelson-Interferometers am Beispiel einer monochromatischen Lichtquelle. Das vom Detektor aufgezeichnete Signal entspricht einer Cosinusfunktion aus der durch Fouriertransformation das Spektrum entsteht.

wird. Dieses ist für den vorliegenden monochromatischen Fall eine Cosinusfunktion mit der Intensität  $I(\delta)$ :

$$I(\delta) = I(\tilde{\nu}_0)(1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}_0\delta)) \quad (3.1)$$

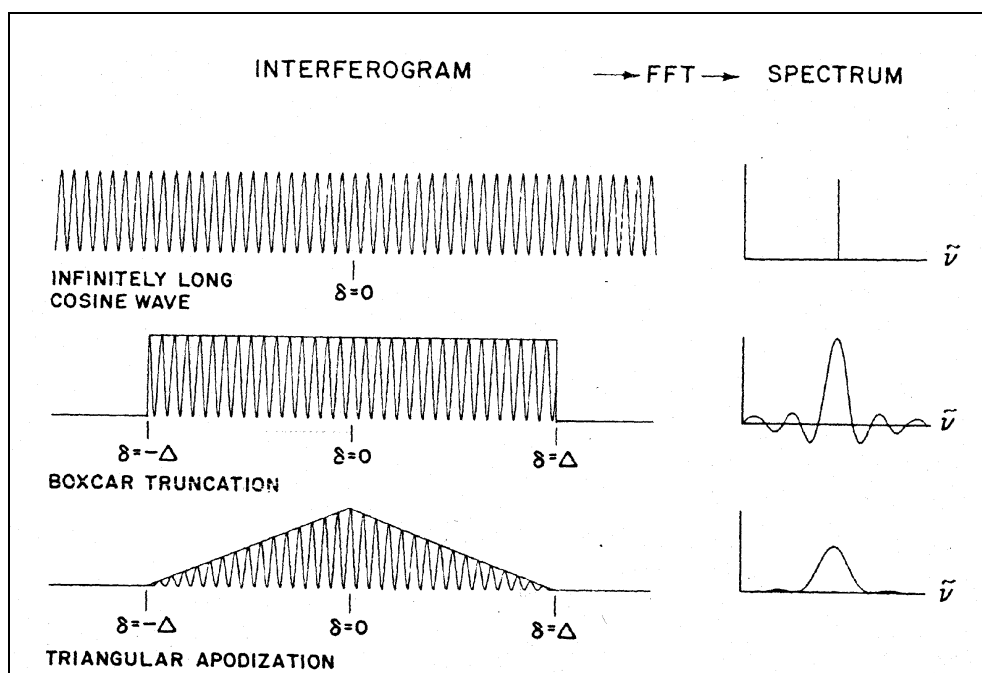
Beim Übergang zu einer polychromatischen Lichtquelle ergibt sich für die Interferenzfunktion:

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\tilde{\nu})(1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta))d\tilde{\nu} \quad (3.2)$$

Für  $\delta = 0$ , am sogenannten Weißlichtpunkt, interferieren alle Teilwellen konstruktiv, wodurch die gesamte vom Strahlteiler kommende Intensität in die Messung eingeht. Man spricht vom Multiplex- oder Fellgett-Vorteil der FTIR-Spektroskopie [89].

$I(\delta)$  und  $I(\tilde{\nu})$  sind Fouriertransformierte zueinander und das Spektrum läßt sich dementsprechend durch Rücktransformation aus dem Interferogramm erhalten:

$$I(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta)(1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta))d\delta \quad (3.3)$$



**Abbildung 3.3:** Fast-Fourier-Transformation des Interferogramms einer monochromatischen Lichtquelle. Nur ein unendlich ausgedehntes Interferogramm würde das exakte Spektrum liefern. In der Realität muß es jedoch nach einem bestimmten Spiegelweg abgeschnitten werden. Die dadurch entstehenden Nebenmaxima werden durch eine Dreiecksapodisierung verringert. Gleichzeitig läßt sich erkennen, daß durch das endliche Interferogramm eine Linienverbreiterung hervorgerufen wird, welche durch die Dreiecksapodisierung noch weiter verstärkt wird.

### 3.2.2 Apodisierung und Auflösung

In der Praxis wird die Rücktransformation numerisch mit sogenannten Fast-Fourier-Transform (FFT) Algorithmen wie z.B. dem Cooley-Tukey Algorithmus [90] durchgeführt. Dazu muß das Interferogramm in diskreter Form vorliegen, was durch ein weiteres Interferometer und einen He-Ne-Laser realisiert wird. Der Laser wird vom dem beweglichen Spiegel reflektiert und bei jedem Nulldurchgang wird über einen A/D-Wandler vom Detektor ein Datenpunkt aufgezeichnet.

Nach Gleichung 3.3 ist eine exakte Wiedergabe des Spektrums nur durch einen unendlich langen Spiegelweg gegeben. In der Praxis ist dieser jedoch durch den maximalen Spiegelweg  $\Delta = \delta_{max}$  begrenzt. Mathematisch gesehen entspricht dies der Multiplikation des Interferogramms mit der sogenannten Boxcar-Funktion. Wie Abbildung 3.3 zeigt führt die Rücktransformation dieses Interferogramms zu nicht unerheblichen Nebenmaxima mit einer Intensität von bis zu 20% bezüglich des Hauptmaximums. Eine mathematisch geringere Gewichtung in Abhängigkeit von der Entfernung zum Hauptmaximum kann das Problem zwar nicht vollständig beseitigen, aber soweit verringern, daß keine Phantompeaks im Spektrum auftreten. Man spricht von der Dreiecksapodisierung.

Gleichzeitig zeigt Abbildung 3.3 auch, daß durch das endliche Interferogramm eine Linienverbreiterung hervorgerufen wird. Die theoretische Auflösung des Spektrometers berechnet sich also im Idealfall aus dem maximalen optischen Gangunterschied  $\Delta = \delta_{max}$  nach:

$$\Delta\tilde{\nu}_A = \frac{1}{\Delta} \quad (3.4)$$

Die Länge des Spiegelweges ist demzufolge der entscheidende Parameter für die theoretische Auflösung eines FTIR-Spektrometers. In der Praxis wird sie jedoch noch durch weitere Faktoren wie Apodisierung, nicht idealen Strahlteilern oder anderen apparativen Effekten beeinflusst. Da die Auflösung für die vorliegende Arbeit kein kritischer Parameter war<sup>2</sup> sei an dieser Stelle nur auf weiterführende Literatur verwiesen [91, 92].

#### 3.2.3 Meßaufbau

Die IR-Spektren der vorliegenden Arbeit wurden mit einem kommerziellen FTIR-Spektrometer der Firma Bruker (IFS 113v) aufgezeichnet. Der in Abbildung 3.4 dargestellte Strahlengang zeigt eine gegenüber dem Michelson-Interferometer veränderte Interferometertechnik. Bei diesem sogenannten Genzel-Interferometer befindet sich der beidseitig verspiegelte bewegliche Spiegel (Mirror Scanner) zwischen zwei festen Spiegeln. Der Gangunterschied  $\Delta x$  wird somit bereits bei halbem Spiegelweg erreicht. Diese Technik hat den Vorteil, daß dieselbe Auflösung mit der Hälfte des Spiegelweges realisiert werden kann. Gleichzeitig kann der Strahlteiler im Vergleich zum Michelson-Interferometer kleiner dimensioniert werden, da eine Fokussierung des Meßstrahls an demselben erfolgt.

Als Lichtquelle wurde ein Globarstift (Siliziumcarbid) verwendet, welcher sich für Messungen im MIR-Bereich ( $500\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$ ) geeignet ist. Der Strahlteiler bestand aus einem Kaliumbromid-Einkristall. Das Spektrometer wurde während der Messung evakuiert, was in den meisten Fällen auch den Probenraum einschloß. Für die Messung flüchtiger Substanzen wurde der Probenraum mit Stickstoff gespült. Als MIR-Detektoren wurden ein DTGS-Detektor (Deuteriertes Triglycerin Sulfat) oder ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Quecksilber-Cadmium-Tellurid (MCT) Detektor verwendet. Die Auflösung der Spektren beträgt  $4\text{ cm}^{-1}$ .

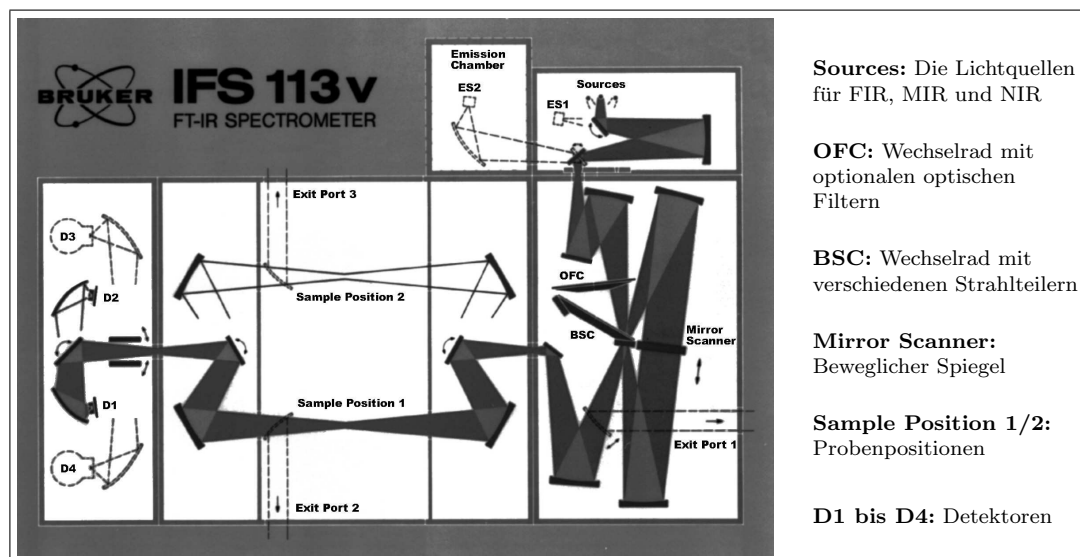
#### 3.2.4 Meßverfahren

##### 3.2.4.1 Transmissionsmessungen

Transmissionsmessungen stellen das einfachste Meßverfahren zur Aufnahme von IR-Spektren dar. Die zu messende Substanz wird an der Probenposition (s. Abbildung 3.4) in den Strahlengang des Spektrometers eingebracht. Zur Untersuchung von gasförmigen Substanzen wird üblicherweise der gesamte Probenraum mit dem zu untersuchenden

---

<sup>2</sup>Die Spektren wurden mit  $4\text{ cm}^{-1}$  aufgezeichnet, was weit unter der theoretischen Grenze des IFS 113V von  $0,01\text{ cm}^{-1}$  liegt.



*Abbildung 3.4: Strahlengang des Bruker IFS 113v FTIR-Spektrometers*

Gas geflutet. Das Prinzip der Spektrenaufzeichnung von Flüssigkeiten ist einen dünnen Flüssigkeitsfilm zwischen zwei IR-transparenten Scheiben zu erzeugen, welche aus den unterschiedlichsten Materialien bestehen können. Sie müssen im Grunde nur chemisch stabil gegen den zu untersuchenden Stoff und transparent im gewünschten Meßbereich sein. Feststoffe werden im allgemeinen mit Kaliumbromid oder Natriumiodid vermischt und anschließend gepreßt. Ausführliche Beschreibungen der unterschiedlichen Meßverfahren finden sich z.B. in [93–95].

In der vorliegenden Arbeit wurden Transmissionsspektren vom verwendeten Farbstoff sowie vom Elektrolyten bzw. seinen einzelnen Bestandteilen aufgezeichnet.

### 3.2.4.2 Einfache Reflexion

Ist eine zu untersuchende Probe nicht durchlässig für infrarote Strahlung kann sie vermessen werden, indem man den Meßstrahl in einem geeigneten Winkel auf die Probe richtet und das reflektierte Licht auf den Detektor leitet.

Die untersuchten Farbstoffsolarzellen sind auf beiden Seiten mit FTO-Glas versehen, welches aufgrund seiner hohen Ladungsträgerkonzentration alle infrarote Strahlung absorbiert bzw. reflektiert. Eine Transmissionsmessung ist aus diesem Grund nicht möglich. Eine spezielle Konstruktion, bei der das leitfähige Glas auf der Seite der Gegenelektrode durch einen Siliziumwafer ersetzt wurde erlaubt jedoch eine Messung in Reflexion. Der genaue Aufbau und die Funktionsweise der Zelle ist in Kapitel 4.2.3 beschrieben.

Des weiteren wurden noch IR-Spektren der Photoelektrode in Reflexion aufgezeichnet. Dazu wurde eine  $\text{TiO}_2$ -Schicht auf FTO-Glas abgeschieden und der Farbstoff daran adsorbiert.

### 3.2.4.3 Abgeschwächte Totalreflexion (ATR)

Die Technik der abgeschwächten Totalreflexion macht sich die Tatsache zunutze, daß ein Lichtstrahl, der sich im optisch dichteren Medium ausbreitet, an der Grenzfläche zu einem optisch dünneren Medium unter bestimmten Voraussetzungen totalreflektiert wird. Dabei dringt das elektrische Feld exponentiell abfallend in das optisch dünnere Medium ein, was man auch als evaneszierende Welle bezeichnet. Befinden sich im Bereich der Eindringtiefe absorbierende Moleküle führt dies zu einem detektierbaren Energieverlust im totalreflektierten Strahl. Man erhält ein Infrarotspektrum, welches sich von einem Transmissionsspektrum nur in der Intensität der Absorptionsbanden unterscheidet, was durch die wellenlängenabhängige Eindringtiefe begründet ist.

Ob ein Lichtstrahl an der Grenzfläche zu einem optisch dünneren Medium totalreflektiert wird, hängt von den Brechungsindizes der beiden Medien und dem Einfallswinkel  $\Theta$  ab. Es ergibt sich ein kritischer Winkel  $\Theta_c$  für den gilt:

$$\Theta_c = \arcsin \frac{n_1}{n_2} \quad (3.5)$$

$n_1$  Brechungsindex des optisch dünneren Mediums  
 $n_2$  Brechungsindex des optisch dichteren Mediums

Ist der Einfallswinkel  $\Theta$ , wie in Abbildung 3.5 illustriert, größer als  $\Theta_c$  kommt es zur Totalreflexion. Für den Verlauf der elektrische Feldstärke im optisch dünneren Medium gilt [96, 97]:

$$E = E_0 e^{-\frac{x}{\delta}} \quad (3.6)$$

$E$  Elektrische Feldstärke  
 $x$  Abstand zur Grenzfläche im optisch dünneren Medium  
 $\delta$  Eindringtiefe ins optisch dünnere Medium

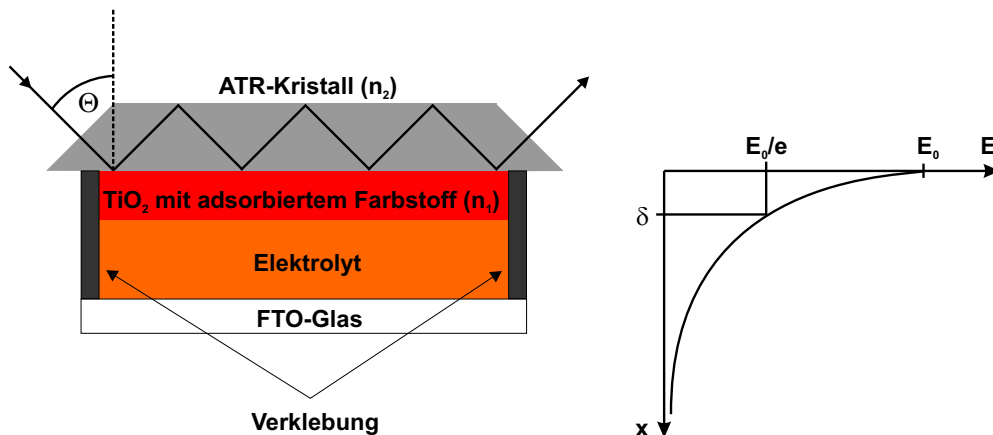
Die Eindringtiefe ist an der Stelle definiert, an der das elektrische Feld auf einen Wert von  $E_0/e$  abgeklungen ist. Es gilt:

$$\delta = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{\sin^2 \Theta - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2}} \quad (3.7)$$

$\lambda$  Wellenlänge des Lichts

Für die Auswahl des ATR-Kristalls gilt es verschiedene Kriterien zu beachten. Zunächst muß das Material chemisch resistent sein gegen die zu messende Substanz. Zusätzlich sollte es noch einen hohen Brechungsindex haben, um eine möglichst große Eindringtiefe und damit eine maximale Absorption zu erreichen. Außerdem muß noch eine hohe IR-Transparenz im gewünschten Wellenzahlenbereich gegeben sein. Im hier vorliegenden Fall fiel die Wahl deshalb auf Silizium. Germanium wäre unter dem Gesichtspunkt der IR-Transparenz zwar noch ein wenig besser gewesen, es ist jedoch wesentlich teurer





**Abbildung 3.5:** Aufbau einer ATR-Zelle (links), sowie der theoretische Verlauf der elektrischen Feldstärke der evaneszierenden Welle (rechts).

und die Haftung der  $\text{TiO}_2$ -Schicht ist wesentlich schlechter [98].

Eine genaue Angabe der Eindringtiefe ist für die in der Arbeit vorgenommenen ATR-Messungen nicht möglich, da die an den ATR-Kristall angrenzende Schicht nicht homogen ist und damit keinen einheitlichen Brechungsindex besitzt. Man kann jedoch für Acetonitril und  $\text{TiO}_2$  eine getrennte Abschätzung vornehmen. Geht man von einem Winkel  $\Theta = 45^\circ$  und dem Brechungsindex  $n_2 = 4$  für Silizium aus, erhält man für den untersuchten Wellenzahlenbereich des MIR von  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  Eindringtiefen von ca.  $0,7\text{--}7\text{ }\mu\text{m}$  für Acetonitril ( $n_1 = 1,34$ ) bzw.  $1,2\text{--}12\text{ }\mu\text{m}$  für  $\text{TiO}_2$  ( $n_1 = 2,55$ ). Die tatsächliche Eindringtiefe wird demnach in diesem Bereich anzutreffen sein. Da sie jedoch nur für die Intensität, nicht aber für die Lage der Absorptionsbanden von Bedeutung ist, ist es nicht nötig, sie genau zu kennen.

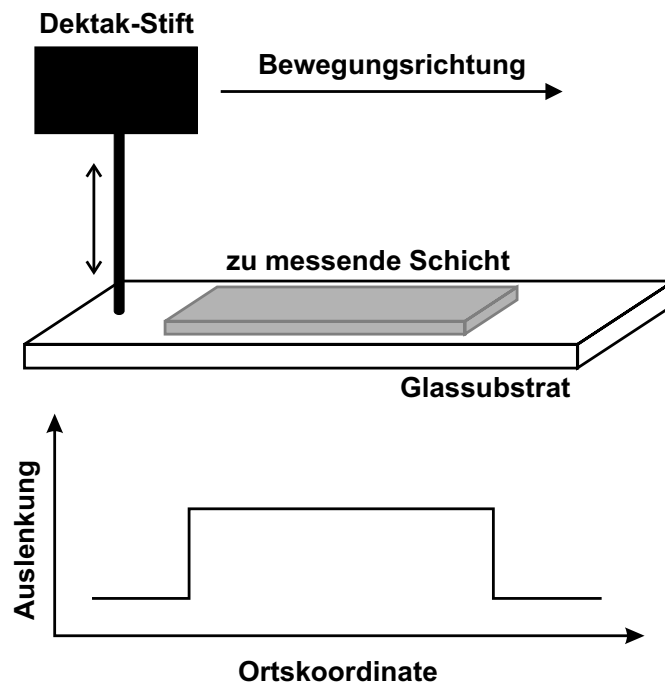
## 3.3 Charakterisierungsmethoden

### 3.3.1 Schichtdickenbestimmung

Zur Bestimmung der Dicken der  $\text{TiO}_2$ -Schichten wurde ein Dektak-Step-Profilier (Sloan Dektak 3030 — Veeco Instruments) eingesetzt. Es handelt sich dabei um ein mechanisches Verfahren, bei dem, wie in Abbildung 3.6 illustriert, eine Stift über die zu messende Schicht geführt wird. Ein Detektor registriert die Auslenkung des Stiftes. Man erhält ein zweidimensionales Bild des Höhenverlaufs der  $\text{TiO}_2$ -Schicht. Die maximale Auflösung beträgt bis zu 10 nm.

### 3.3.2 Röntgenbeugung (XRD)

Wird ein monochromatischer Röntgenstrahl auf eine Probe gerichtet, deren Atome einen Netzebenenabstand  $d$  besitzen, so wird dieser unter probenspezifischen Beugungswinkeln



**Abbildung 3.6:** Aufbau und Funktionsweise des Dektak-Step-Profilers.

und Intensitäten an den Netzebenen reflektiert. Die auftretenden Reflexe gehorchen der Bragg'schen Gleichung [99]:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\Theta \quad (3.8)$$

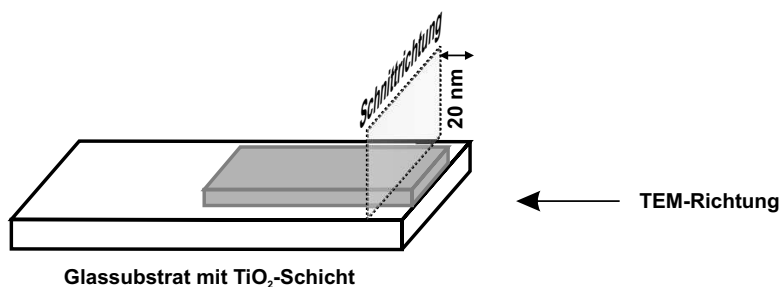
- $n$  Ordnung des gebeugten Strahls (0, 1, 2, ...)
- $\lambda$  Wellenlänge des eingestrahnten Röntgenlichts
- $d$  Netzebenenabstand
- $\Theta$  Beugungswinkel

Trägt man die Intensität des reflektierten Strahls gegen den Beugungswinkel auf, so erhält man ein für jede Verbindung charakteristisches Spektrum. Aus den Lagen und Intensitäten der Reflexe lassen sich für kristalline Materialien der Stoff und die vorliegende Modifikation bestimmen.

Weiterhin kann mit Hilfe der Halbwertsbreite  $\beta$  und der Reflexlage  $2\Theta$  die Kristallitgröße  $G$  abgeschätzt werden:

$$G = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\Theta} \quad (3.9)$$

- $k$  Scherrer-Konstante ( $k=0,94$ )
- $\beta$  Halbwertsbreite



**Abbildung 3.7:** Erzeugung der Mikrotom-Schnitte.

Die Halbwertsbreite in Grad wird über die integrale Breite  $\varphi$  der Probe bezüglich der Referenz Quarz bestimmt:

$$\beta = \sqrt{\varphi_p^2 - \varphi_r^2} \quad (3.10)$$

- $\varphi_p$     Integrale Breite der Probe  
 $\varphi_r$     Integrale Breite der Referenz

Die Röntgendiffraktogramme wurden mit einem Siemens D500 Röntgendiffraktometer in Bragg-Brentano ( $\Theta - 2\Theta$ ) Geometrie und mit Cu K $\alpha$ -Strahlung aufgezeichnet. Zur Identifizierung der Modifikation wurde die Lage und Intensität der gemessenen Reflexe mit den Daten der Powder Diffraction Files [100] verglichen.

### 3.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Das Transmissionselektronenmikroskop funktioniert prinzipiell wie ein Lichtmikroskop, nutzt jedoch zur Abbildung den Wellencharakter der Elektronen mit Energien im Bereich von ca. 0,1–1 MeV aus. Diese werden in einer Elektronenkanone erzeugt, auf die gewünschte Energie beschleunigt und über ein System von magnetischen Linsen auf die Probe geleitet. Es lassen sich Auflösungen bis zu ca. 0,2 nm erzielen, wobei diese im wesentlichen durch die verwendeten elektromagnetischen Linsen und nicht durch die Wellenlänge der Elektronen begrenzt wird. Die Probe selbst muß transparent für die Elektronen sein. Je nach Substanz, Elektronenenergie und Abbildungsmodus bewegt sich ihre maximale Dicke im Bereich zwischen 10 nm und 1  $\mu m$ . Für die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Aufnahmen wurden Schnitte von TiO<sub>2</sub>-Schichten mit einer Dicke von 20 nm verwendet. Erzeugt wurden diese mit einem Ultra Mikrotom (Ultra Cut E — Reichert & Jung), durch einen senkrechten Schnitt durch die TiO<sub>2</sub>-Schicht und das FTO-Glas, wie in Abbildung 3.7 dargestellt. Um die nanokristalline Struktur der TiO<sub>2</sub>-Schicht bei der Erzeugung des Schnittes nicht zu zerstören, wird sie vorher mit einer aushärtenden Chemikalie ausgegossen. Die TEM-Aufnahme erfolgt nach dem Schnitt in der ausgezeichneten Richtung. Verwendet wurde dazu das CM 200 FEG der Firma Philips.

## 3.4 Experimentelle Aufbauten

### 3.4.1 Aufbauten zur Langzeitbelichtung

Die Langzeitbelichtung der hergestellten Solarzellen mußte während der Arbeit immer wieder verändert werden um den steigenden Anforderungen an die Kapazität gerecht zu werden. War mit dem ersten Langzeitbelichtungsaufbau nur die Belichtung einer einzigen Zelle möglich, so konnten mit dem zweiten bereits bis zu fünf Zellen gleichzeitig belichtet werden. Da die Belichtung der Zellen jedoch oft über mehrere Monate andauerte, mußte die Kapazität erneut erweitert werden. Als problematisch erwies sich dabei die homogene Belichtung einer großen Fläche. Dies konnte schließlich mit einer Schwefeldampflampe erreicht werden, welche die homogene Belichtung eines Feldes von ca.  $50 \times 50 \text{ cm}^2$  erlaubte und somit ausreichend Platz für die Belichtung aller Zellen lieferte. Neben der homogenen Belichtung der Probenfläche waren ein AM 1,5-ähnliches Spektrum der Lampe, der Ausschluß vom UV-Licht, sowie eine ausreichende Kühlung der Zellen erforderlich.

#### LZBA 1

Lichtquelle des ersten Aufbaus zur Langzeitbelichtung war eine Wolfram-Halogenlampe (Osram — HLX 64655). Direkt dahinter war ein Wasserfilter angebracht um die IR-Strahlung abzufangen und damit ein Aufheizen der Zelle zu verhindern. Die Temperatur der Zelle betrug während der Belichtung ca.  $30^\circ\text{C}$ . Ein 420 nm Cutoff-Filter direkt vor der Solarzelle verhinderte eine Band-Band-Anregung des Titandioxids. Die Zelle wurde im Abstand von ca. 50 cm zur Lichtquelle so positioniert, daß die Lichtintensität  $100 \text{ mW/cm}^2$  betrug.

#### LZBA 2

Für diesen Aufbau diente eine 1000 W Xenon-Kurzbogenlampe (6271H — Oriol) als Lichtquelle. Auch hier wurde ein 420 nm Cutoff-Filter verwendet, um eine Anregung des Halbleiters zu vermeiden. Die Zelle war in einem Abstand von ca. 25 cm zur Lichtquelle auf einem Metallkühlblock positioniert. Dieser war Teil des ventilatorgetriebenen Kühlsystems, mit dem eine konstante Temperatur von  $25^\circ\text{C}$  gewährleistet werden konnte. Die homogen belichtete Fläche des Aufbaus betrug  $7 \times 7 \text{ cm}^2$  und ermöglichte somit die gleichzeitige Belichtung von bis zu 5 Zellen. Die Lichtintensität wurde auf  $100 \text{ mW/cm}^2$  eingestellt.

#### LZBA 3

Da die Belichtung meist über mehrere Monate aufrecht erhalten wurde, war jedoch auch diese Kapazität von 5 Zellen deutlich zu gering. Die homogene Ausleuchtung einer größeren Fläche war jedoch mit den bis dahin verwendeten Lampensystemen nicht möglich. Die Lösung brachte hier die Verwendung einer Schwefeldampflampe, welche in Verbindung mit einem von der Firma Solaronix S.A. (Aubonne — Schweiz) speziell dafür entwickelten Lampenrack die homogene Ausleuchtung<sup>3</sup> einer Fläche von  $50 \times 50 \text{ cm}^2$  ermöglichte. Die Lampe hat ein kontinuierliches Spektrum, welches sehr ähnlich zum

---

<sup>3</sup>Messungen bei Solaronix S.A. ergaben, daß die Abweichungen maximal 5 % betragen.

solaren Spektrum ist, jedoch mit verschwindend geringem UV-Anteil. Für die Belichtung von Farbstoffsolarzellen ist dies jedoch von Vorteil, da dann kein Filter verwendet werden muß, um die bereits angesprochene Band-Band-Anregung des  $\text{TiO}_2$  zu unterbinden. Das Intensitätsmaximum der Lampe liegt bei 500 nm. Ein ventilatorgestütztes Kühlsystem hält die Zellen bei einer Lichtintensität von  $100 \text{ mW/cm}^2$  auf einer Betriebstemperatur von ca.  $42^\circ\text{C}$ , ein Wert also, der für eine Solarzelle kein Problem darstellen darf. Trotzdem war zu beobachten, daß bei diesen Temperaturen verstärkt eine Entfärbung des Elektrolytsystems zu beobachten war. Auf dieses Phänomen wird in Kapitel 5 näher eingegangen.

### 3.4.2 Kennlinienmessung

Die Aufzeichnung der Kennlinien der Solarzellen erfolgte mit Hilfe einer Quarz-Lampe (ACG141C3 — General Electric Co.), welche an einem Stativ befestigt ist und mit einem Ventilator gekühlt wird. Sie strahlt auf ein kleines Probentischchen von ca.  $10 \times 10 \text{ cm}^2$ , in das eine geeichte Silizium-Solarzelle eingearbeitet ist. Die zur Messung gewünschte Lichtintensität kann mit diesem Aufbau einfach durch Verschieben der am Stativ befestigten Lampe erfolgen. Diese wird dabei solange verschoben, bis die Referenzzelle den der Lichtintensität entsprechenden Photostrom liefert. Gekühlt werden die Zellen während der Messung durch ein in die Tischplatte eingearbeitetes Peltier-Element, dessen Temperatur durch eine entsprechende Eichung über dessen Widerstand bestimmt werden kann. Durch Erhöhung bzw. Erniedrigung der Strom- und Spannungsparameter des Peltier-Elements wird die Temperatur geregelt. Nach der Kontaktierung der Zelle erfolgte die Aufzeichnung der Kennlinie mit Hilfe der "High Current Source Measurement Unit 238" der Firma Keithley, wobei eine Spannung angelegt und schrittweise variiert wird. Der an den jeweiligen Meßpunkten fließende Strom wird zur Auswertung an einen Computer übermittelt.

