Ladungsträgertransport durch kolloidale Zinkoxidschichten

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades des Fachbereichs Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

Volker Noack

aus Berlin-Charlottenburg

Juni 2001

"Ich möchte heute von der Sonnenenergie, von der Sonne als Energiespender, als Energieträger ... wir wissen alle, daß die Sonne um unseren Planeten herum kreist, ich habe das hier an der Tafel einmal dargestellt, die Sonne als Viereck und die Erde als Dreieck symbolisiert ... wenn wir zum Beispiel den Saturn - der Saturn ist ungefähr 36.000 Lichtjahre entfernt, also das sind umgerechnet, krass ausgedrückt. 50.000 Megatonnenwatt plus 16 – ich habe das jetzt dargestellt hier an der ... an der Tafel, die Sonne als Energiespender negativ, also in schwarz. und die Erde ist auch ja gewissermaßen ein Planet, auf dem wir wohnen, ein Energieträger wäre der falsche Begriff, denn Kraftarm ist ja gleich Lastarm, ich ... wir haben das hier ... ich habe das hier in einem Modell darstellen lassen, ich glaube, wir können das Modell jetzt schon mal ins Studio hier hereintragen, das ist ... ich glaube, Rüdiger trägt uns das Modell jetzt mal ... ja richtig, wir haben hier 36 ... 26 Tennisbälle – zehn haben wir ... die zehn haben wir absichtlich weggelassen, dazu müßten wir uns jetzt noch die Mausefallen vorstellen, dann haben wir die Sonnenenergie ... ein Tennisball ist ... ist heruntergefallen, es sind also immer noch 25 Tennisbälle übrigge... das genügt auch für unser Beispiel ... dann haben wir die Serienwirkung von den Atomen. Wir können das, wir können unser Beispiel aber auch anders darstellen: Jeder von Euch ... und damit spreche ich auch die Jugendlichen unter Euch an, hat sicher einmal einen Sportplatz gesehen. Auch wenn wir auf einem solchen Sportplatz eine ... eine – Stadion! – eine Stecknadel uns vorstellen, die wir dort verstecken oder fallenlassen, dann haben wir ungefähr das Verhältnis von der Erde zur Sonnenenergie.

Auch noch interessant für unser Beispiel sind die Fixsterne ... die Fixsterne haben ja auch eine unständige Laufbahn ... Planetenlaufbahn, deshalb heißen sie Fixsterne. Interessant ist auch der Kosmosschweif. Ich habe anhand von Dias – ich will das noch im Laufe der ... der Sendung, die jetzt läuft, heraussuchen lassen, ich kann das aber auch an der Tafel, wenn dieses ... wenn dies hier die ... die ... die Sonne ist, ich hab hier mal die ... einmal die Sonne zum Unterschied als Dreieck dargestellt und die Erde als Viereck, und dieses die Fixsterne sind ... nun ist ... nun ist uns eine kleine Panne passiert, die Kreide ist abgebrochen, aber in unserer nächsten Sendung möchte ich die ... die Fixsterne und die Tierwelt besprechen."

> Heino Jäger (1938–1997)

Abstract

The present study is concerned with the charge carrier transport through electrodes, each made of an ITO-substrate covered by a particulate zinc oxide film of variable thickness. The average diameter of the crystalline semiconductor particles in these films had been a few nanometers. For a better understanding of the processes related to the charge carrier transport the surface of the particles and the morphology of the resulting film was investigated by various techniques.

Detailed information about the states related to the charge carrier transport were obtained by cyclovoltammetric and chronoamperometric measurements as well as impedance and absorption spectroscopy. All these experiments were performed in an electrochemical cell under potentiostatic control of the electrode in the presence of light and in the dark. Additionally the recombination processes competing with the charge carrier transport were examined by stationary fluorescence spectroscopy. These processes gave indication of the existence of "dark" trap states which could be possibly acetate ions adsorbed at the particle surface. Stationary and transient photocurrent measurements gave a clear idea about the electron transport. The transport is a diffusive process showing an influence of the properties of the particles as well as of the composition of the electrolyte solution. Within the framework of the time resolved measurements a model is derived which describes the underlying mechanism as a multiple tunneling process across the grain boundaries of adjacent particles in a quantitative manner.

Abstract

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Ladungsträgertransport durch Elektroden, die jeweils aus einem leitfähigen ITO-Substrat bestanden, welches mit einem partikulären Zinkoxidfilm von unterschiedlicher Dicke belegt war. Der mittlere Durchmesser der kristallinen Teilchen, aus welchen sich die Halbleiterschicht zusammensetzte, betrug einige Nanometer. Zum besseren Verständnis der beim Ladungstransport ablaufenden Prozesse wurden die Oberfläche der Partikel und die Beschaffenheit des abgeschiedenen Films mit verschiedenen Methoden untersucht.

Mit Hilfe von absorptionsspektroskopischen, cyclovoltammetrischen, chronoamperometrischen und impedanzspektroskopischen Messungen, welche in einer elektrochemischen Zelle unter potentiostatischer Kontrolle der Elektrode im Dunkeln und bei Beleuchtung durchgeführt wurden, konnten genaue Informationen über die an einem Ladungstransport beteiligten Zustände gewonnen werden. Zusätzlich wurden die zu einem Ladungstransport in Konkurrenz stehenden Rekombinationsprozesse mit Hilfe der stationären Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Letztere lieferten Hinweise auf die Existenz von sogenannten "dunklen" Haftstellen, bei welchen es sich eventuell um an der Teilchenoberfläche adsorbiertes Acetat handelt.

Stationäre und zeitaufgelöste Photostrommessungen lieferten ein geschlossenes Bild des Elektronentransports durch die Schichten. Es handelt sich dabei um einen diffusiven Prozeß, welcher sowohl von den Eigenschaften der Partikel als auch von der Zusammensetzung des Elektrolyten abhängig ist. Im Zusammenhang mit den zeitaufgelösten Messungen wird ein Modell abgeleitet, welches den zugrundeliegenden Mechanismus als multiplen Tunnelprozeß über die Korngrenzen zwischen benachbarten Teilchen quantitativ beschreibt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung			1
2	Experimentelle Durchführung			7
	2.1	Präpar	ative Methoden	7
		2.1.1	Darstellung der Zinkoxid-Kolloide	7
		2.1.2	Herstellung und Kontaktierung der Schichten	8
	2.2	Instrur	nentelle Methoden	9
		2.2.1	Elektrochemischer Aufbau	9
		2.2.2	Spektroskopische Methoden	13
		2.2.3	Elektrochemische Methoden	14
		2.2.4	Weitere Methoden	21
3	Ergebnisse und Diskussion			23
	3.1	Präpar	ation der Zinkoxid-Partikel	23
	3.2	Topolo	gie der durch Belackung gewonnenen Schichten	32
	3.3	3 Veränderungen der Teilchenoberfläche beim Sintern		41
	3.4	Veränderungen der Teilchengröße beim Sintern		48
	3.5 Elektrochemische Charakterisierung u		ochemische Charakterisierung unbeleuchteter Zinkoxidfilme	59
		3.5.1	$Cyclovoltammetrische \ Untersuchungen \ \ . \ . \ . \ . \ .$	59
		3.5.2	$Chronoamperometrische Messungen \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ .$	75
		3.5.3	Impedanz messungen an unbeleuchteten Schichten $\ .\ .\ .$.	90
	3.6	Optisc	he Charakterisierung von Zinkoxidfilmen	112
		3.6.1	Absorptionsmessungen	112
		3.6.2	Fluoreszenzmessungen	126
	3.7	Elektro	ochemische Charakterisierung beleuchteter Zinkoxid filme $\ .$.	146
		3.7.1	Stationäre Photoströme	146
		3.7.2	Kapazitätsmessungen an beleuchteten Schichten $\ . \ . \ .$	162
		3.7.3	Transiente Photoströme	174
4	Zus	ısammenfassung		239
\mathbf{Li}_{1}	Literatur			
\mathbf{A}	Ver	Verzeichnis der verwendeten Symbole		
в	Gefa	Gefahrenhinweise und Sicherheitsratschläge 2		

1 Einleitung

Von Haushaltsgeräten über moderne Fahrzeugtechnik bis hin zur Unterhaltungselektronik: Die Bedeutung von Halbleitern für das alltägliche Leben in der westlichen Welt nimmt kontinuierlich zu. War man vor fünfzehn Jahren auf die sporadischen Offnungszeiten des lokalen Kreditinstituts angewiesen, so möchte heute keiner mehr die Annehmlichkeiten des auch nachts verfügbaren Bankautomaten missen, ganz zu schweigen von den Neuerungen der medizinischen Diagnostik. Ermöglicht wurde diese Entwicklung durch den Einsatz von integrierten Schaltungen [1], deren Erfinder Jack Kilby im vergangenen Jahr dafür mit dem (halben) Physik-Nobelpreis ausgezeichnet wurde. Die ständige Verbesserung dieser Systeme ist das Ziel eines der umsatzstärksten Wirtschaftszweige, der Halbleiterindustrie. So wurden in den vergangenen 50 Jahren alle achtzehn Monate die Abmessungen integrierter Halbleiter-Bauteile um jeweils die Hälfte reduziert [2]. Die zur Zeit modernsten Produktionsstätten können heute Halbleiterstrukturen mit einer Breite von 130 nm fertigen [3]. Setzt sich dieser Trend zur Verkleinerung auch weiterhin fort, so ist abzusehen, daß in wenigen Jahren Chips hergestellt werden, in welchen die Größe der Halbleiterbahnen nur noch wenige Nanometer beträgt.

In solchen nanometergroßen Halbleitern befindet sich ein großer Teil der Atome an der Außenseite der Halbleiterstrukturen, folglich besitzt dort die Oberfläche einen starken Einfluß auf die Eigenschaften des halbleitenden Materials. Außerdem muß in diesem Größenbereich eine Verschiebung der elektronischen Zustände des Halbleiters berücksichtigt werden, welche durch den sogenannten "Größenquantisierungseffekt" beschrieben wird [4]-[7].

Ein Modell, welches für die Erklärung des Größenquantisierungseffekts häufig herangezogen wird, geht von den Eigenschaften eines makroskopischen Halbleiters gemäß der Festkörperphysik aus: Bei einer elektronischen Anregung von Halbleitern wird ein Elektron aus dem angefüllten Valenzband in das leere Leitungsband angehoben. Im Valenzband verbleibt eine positive Überschußladung, das Defektelektron bzw. Loch, welches als eigenständiges Quasiteilchen angesehen werden kann. Bei Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunkts liegt ein solches Elektron-Loch-Paar in einem gebundenem Zustand vor, dem Exciton [8]. In Analogie zum Wasserstoff-Atom kann für das Exciton ein Bohrscher Radius berechnet werden, welcher einige Ångström beträgt. Aufgrund der niedrigen Bindungsenergie (im Bereich einiger Millielektronenvolt) dissoziiert das Exciton bei höheren Temperaturen in die freien Ladungsträger, da es mit den Phononen des Kristallgitters in Wechselwirkung tritt. Folglich werden in einkristallinen Proben bei Raumtemperatur keine gebundenen Elektron-Loch-Paare beobachtet.

Ist der Halbleiter-Kristall jedoch ungefähr so groß wie der doppelte Bohrsche Excitonenradius, so üben Elektron und Loch aufgrund der räumlichen Beschränkung eine starke elektrostatische Wechselwirkung aufeinander aus, es bildet sich eine Art "erzwungenes Exciton". Je nachdem, ob diese Begrenzung in einer, in zwei oder aber in allen drei Raumrichtungen auftritt, werden diese Systeme dann als Quantentröge, Quantendrähte oder Quantenpunkte bezeichnet.



ABBILDUNG 1: Schematische Darstellung der elektronischen Niveaus beim Übergang vom makroskopischen Festkörper-Einkristall zu einem aus wenigen Atomen zusammengesetzten Molekül.

Innerhalb einer solchen Struktur ist die Bewegung des Excitons stark eingeschränkt, was einen zusätzlichen Beitrag zur kinetischen Energie der Ladungsträger zur Folge hat. Aus quantenmechanischer Sicht kann die kinetische Energie des Excitons nur bestimmte Wellenfunktionen und somit Energieeigenwerte besitzen, welche sich mit Hilfe des einfachen "Teilchen-im-Kasten"-Modells berechnen lassen [9, 10]. Diese Quantisierung der Energieniveaus führt zu einem Übergang von quasikontinuierlichen Bändern zu diskreten elektronischen Zuständen [11]. Aufgrund der höheren kinetischen Energie der Elektron-Loch-Paare in solchen größenquantisierten Halbleiterstrukturen tritt die niederenergetischste, elektronische Anregung gegenüber der des makroskopischen Materials zu höheren Energien hin verschoben auf, die Bandlücke ist also größer als die des Festkörpers. Entsprechend den Kehrwerten der effektiven Massen des Elektrons und des Loches ist dabei die Änderung der Leitungsbandniveaus stärker als die der Valenzbandzustände, so daß der größte Teil dieser zusätzlichen Quantisierungsenergie auf einer Anhebung des Leitungsbandes beruht. Eine schematische Darstellung der auftretenden Veränderungen beim Verringern der Abmessungen eines makroskopischen Festkörper-Einkristalls ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Als Grenzfall des Größenquantisierungseffektes kann formal der Übergang zu einzelnen Molekülen angesehen werden. Bei diesen sind anstelle der quasikontinuierlichen Energiebänder separierte elektronischen Zustände vorhanden, in welchen die niederenergetischste Anregung vom höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) zum untersten unbesetzten Orbital (LUMO) erfolgt. Größenquantisierte Materialien sind also als eigenständiges Bindeglied im Übergangsbereich vom makroskopischen Einkristall zu einem aus wenigen Atomen zusammengesetzten Molekül angesiedelt.

Die intermediäre Position dieses Forschungszweigs spiegeln auch die unterschiedlichen Herangehensweisen der Chemie und der Physik an dieses Themengebiet wider: Auf der einen Seite stehen Chemiker, die nanometergroße Halbleiterteilchen in Lösungen durch kontrollierte Fällung und Wachstum der Kolloide aufbauen, wobei einige dieser Systeme sogar in einkristalliner Form oder als stabile partikuläre Schichten erhalten werden können [12]-[15]. Auf der anderen Seite werden in der physikalischen Praxis aus makroskopischen Einkristallen gezielt einzelne Strukturen mit größenquantisierten Eigenschaften mittels photolithographischer [16] und epitaktischer [17] Techniken hergestellt. Dabei fällt der physikalischen Chemie die Rolle eines interdisziplinären Vermittlers zu, welcher die verschiedenen Ansätze miteinander zu verbinden sucht.

Größenquantisierte Halbleiter sind jedoch nicht allein von einem rein akademischen Standpunkt aus faszinierend, sondern sie bieten ebenfalls eine Vielzahl von Verwendungsmöglichkeiten in unterschiedlichen Bereichen. Hierdurch erfüllen sie die vielfach geäußerte (und eigentlich paradoxe) Forderung nach einer "anwendungsbezogenen Grundlagenforschung".

Wie oben bereits angeführt, wird diesem Fachgebiet bei einer fortschreitenden Miniaturisierung herkömmlicher integrierter Schaltkreise zwangsläufig eine Schlüsselposition innerhalb der Computerindustie zukommen, weshalb ein umfassendes Verständnis des Ladungstransports in solchen Strukturen von Bedeutung ist. Doch auch bei der Entwicklung neuartiger Schaltkreise kommen größenquantisierte Systeme zum Einsatz [18]. So wurde bereits ein Transistor aus einem einzelnen Quantenpunkt hergestellt [19] und aus vier Quantenpunkten ein logisches AND/OR-Gatter konstruiert [20].

Neben den Anwendungen auf integrierten Chips sind die nanometergroßen Halbleiterstrukturen jedoch auch für eine Verwendung in anderen elektronischen Komponenten von Interesse. Hierbei sind besonders elektrooptische Bauteile hervorzuheben, beispielsweise Leuchtdioden [21]-[23], Photosensoren [24] oder Halbleiterlaser [25, 26]. Da die optischen Eigenschaften dieser Systeme stark von deren Abmessungen abhängen, kann folglich durch einen größenkontrollierten Fertigungsprozeß in einfacher Weise auf die Absorptions- bzw. Emissionscharakteristik Einfluß genommen werden, ohne daß dazu wie bisher auf unterschiedliche Halbleitermaterialien zurückgegriffen werden muß. Ein zusätzlicher Vorteil besteht darin, daß die so hergestellten Bauelemente ebenfalls auf einem Chip untergebracht werden können.

Der Einsatz größenquantisierter Halbleiter in der Elektronik ist vor allem von deren größenabhängigen Eigenschaften motiviert. Gegenüber einkristallinen Proben besitzen die nanometergroßen Systeme zudem eine extrem große innere Oberfläche. Diese ist für andere Anwendungen aus den Gebieten der Katalyse [27], der Sensorik [28] und der Photovoltaik [29]-[32] von Bedeutung. Da sich direkt an der Oberfläche auch Zustände befinden, welche für die Ladungsträger als sogenannte "Haftstellen" dienen [33] und so den Ladungstransfer von einem Teilchen auf ein anderes entscheidend beeinflussen können, ist für diese Verwendungszwecke die Kenntnis bzw. Kontrolle der elektronischen Zustände an den Grenzflächen wichtig.

Insbesondere zur Nutzung der Sonnenenergie werden bevorzugt oxidische Halbleiter wie Titandioxid [34]-[36], Zinkoxid [37]-[39] oder Zinndioxid [40] eingesetzt, da diese Materialien eine hohe Stabilität gegenüber Korrosionsprozessen besitzen und zudem aufgrund ihrer großen Bandlücke die Voraussetzungen für hohe Zellspannungen bieten. Von diesen Oxiden eignet sich vor allem Zinkoxid für das Studium der größenabhängigen elektrochemischen und optischen Eigenschaften, da mit verhältnismäßig geringem präparativen Aufwand Teilchen hergestellt werden können, welche eine Größenquantisierung aufweisen [41, 42], und da diese leicht in Form von kolloidalen Schichten abgeschieden werden können [38, 43]. Zinkoxidpartikel stellen somit eine wichtige Modellsubstanz bei der Untersuchung nanometergroßer Halbleiterstrukturen dar.

Zinkoxid selber ist schon seit langer Zeit bekannt: So beschreiben sowohl der Arzt Galenus im zweiten Jahrhundert als auch Marco Polo im dreizehnten Jahrhundert Verfahren zur "technischen" Darstellung von Zinkoxid [44]; Zink selber ist in Europa sogar seit dem zweiten vorchristlichen Jahrhundert bekannt [45]. Der Einsatz dieses altbekannten Werkstoffs in dem modernen Forschungsgebiet kann als Symbol dafür gewertet werden, daß durch eine Berücksichtigung neuer Konzepte das bestehende technologische Spektrum auf einfache Weise um ein Vielfaches erweitert werden kann und noch längst nicht erschöpft ist. Zielsetzung der Arbeit: Ziel der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen war es, Informationen über den Ladungsträgertransport innerhalb von kolloidalen Halbleiterschichten zu gewinnen. Als Modellsubstanz dienen hierbei nanometergroße Zinkoxidteilchen, welche in Lösung hergestellt und danach auf leitfähigen Glas-Substraten abgeschieden werden. Die so erhaltenen Schichten werden bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert und mit Zuleitungen versehen.

Zum Verständnis des Ladungstransports durch eine derart hergestellte Elektrode sollen zunächst das eingesetzte Zinkoxidkolloid sowie die daraus hergestellten Schichten charakterisiert werden. Eine besondere Bedeutung kommt in partikulären Filmen der Teilchenoberfläche zu, weshalb es zudem erforderlich ist, Informationen über deren Beschaffenheit zu erhalten. Die Zusammensetzung der Oberfläche wird bereits während der naßchemischen Herstellung der Zinkoxidkolloide bestimmt. Genauso wie einige andere Eigenschaften kann sich diese im Verlauf des Sinterprozesses ändern.

Die eigentlichen Untersuchungen zum Ladungsträgertransport durch den oxidischen Halbleiter erfolgen an Zinkoxidelektroden unter potentiostatischer Kontrolle in einer elektrochemischen Zelle. Für einen Transportprozeß ist die genaue Kenntnis derjenigen Zustände von Bedeutung, welche die Ladungsträger innerhalb der Partikel einnehmen können. Informationen über diese Zustände können mit Hilfe der Ergebnisse von stationären optischen Verfahren (Absorptionsspektroskopie, Fluoreszenzspektroskopie) sowie von stationären bzw. dynamischen elektrochemischen Methoden (Cyclovoltammetrie, Chronoamperometrie und Impedanzspektroskopie) gewonnen werden. Gleichzeitig erlauben diese Untersuchungen Rückschlüsse auf die zu einem Ladungstransport in Konkurrenz stehenden strahlenden und strahlungslosen Rekombinationsprozesse. Ein besonderes Augenmerk wird bei den Untersuchungen auf die Rolle des Elektrolyten gelegt, da dieser die porösen Halbleiterschichten vollständig durchdringt und somit deren Eigenschaften ebenfalls beeinflussen kann.

Mit Hilfe von stationären Photostrommessungen kann der sich bei kontinuierlicher Anregung einstellende stationäre Elektronenfluß untersucht werden. Diese Versuche liefern Hinweise auf die treibende Kraft eines Ladungsträgertransports durch den Zinkoxidfilm. Mit diesen Kenntnissen ist es möglich, Messungen der Zeitabhängigkeit des Photostroms nach Anregung durch einen Laserpuls durchzuführen und auswerten zu können. Bei solchen Experimenten wird die Wanderung eines einzelnen Ladungsträgerpakets durch die gesamte Elektrode als Stromfluß am Rückkontakt beobachtet. Mit einer geeigneten Interpretation dieser Abläufe kann es anhand eines Vergleichs der bei unterschiedlichen Bedingungen durchgeführten Messungen des transienten Photostroms gelingen, eine Beschreibung für den Transport des Ladungsträgerpakets inklusive des zugrundeliegenden Mechanismus zu gewinnen und letztendlich ein quantitatives Modell für diesen Prozeß aufzustellen.

1 EINLEITUNG

2 Experimentelle Durchführung

2.1 Präparative Methoden

2.1.1 Darstellung der Zinkoxid-Kolloide

Präparation der 2 nm-Teilchen: Die Präparation der Zinkoxid-Teilchen erfolgte in Abwandlung der Methode von Spanhel und Anderson [42]:

Ein 1 l-Dreihalskolben mit einem Rückflußkühler, einem Gaseinleitungsrohr und einem dreieckigen Magnet-Rührkern wurde unter Spülen mit Stickstoff sorgfältig ausgeflammt. Im Stickstoff-Gegenstrom wurde der Kolben mit 11,0 g (0,05 mol) Zinkacetat-Dihydrat (98+ %, Aldrich), welches vorher im Mörser zerrieben worden war, und 500 ml Ethanol (p. a., Merck) befüllt und langsam unter Rühren erhitzt. In der siedenden Flüssigkeit löste sich das suspendierte Zinkacetat binnen kurzem vollständig. Nach einstündigem Kochen unter Rückfluß wurde der Rückflußkühler durch eine Destillationsbrücke ersetzt, und es wurden zügig 300 ml des Lösemittels abdestilliert. Die resultierende Suspension wurde mit Ethanol auf 500 ml aufgefüllt und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Das erkaltete Gemisch wurde im Ultraschallbad mit 2,9 g (0,07 mol) Lithiumhydroxid-Monohydrat (p. a., Fluka) versetzt, welches zuvor in 20 ml Ethanol aufgeschlämmt worden war. Die Reaktionsmischung wurde im Ultraschallbad belassen, bis sie fast vollständig transparent war (etwa 15-20 min). Eventuell vorhandene Trübungen wurden beim Abnutschen der Lösung durch eine Glasfritte (Typ IV) entfernt.

Die so präparierten Teilchen zeigen im Transmissionselektronenmikroskop ein Beugungsbild, dessen Signale auf die Abstände der hexagonalen Modifikation des Zinkoxids schließen lassen. Der mittlere Teilchendurchmesser beträgt etwa 2 nm. Die kolloidale Lösung kann über Monate bei 0 °C gelagert werden, wobei die Teilchen nur um ein weniges wachsen.

Präparation der 6 nm-Teilchen: In einem Erlenmeyer-Kolben wurde die Suspension mit den 2 nm großen Zinkoxidkolloiden auf etwa 65 °C erhitzt (ungefähr 10 min) und mit grade so viel entsalztem Wasser (Milli-QPLUS, Millipore; R > 18,2 M Ω cm; etwa 2 % des Gesamtvolumens) versetzt, bis der entstehende Niederschlag sich rasch absetzte. Das Gemisch wurde 5 min bei 4500 min⁻¹ zentrifugiert und die überstehende Lösung verworfen. Der weiße Niederschlag wurde nun wiederholt mit einem Ethanol-Wasser-Gemisch (95 : 5) gewaschen und erneut zentrifugiert. Die mittlere Größe dieser Teilchen wurde anhand von transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen zu 6 nm bestimmt. Unter Ethanol gelagert kann der Niederschlag bei Raumtemperatur mehrere Monate aufbewahrt werden, ohne daß Veränderungen der Teilchen festgestellt werden.

Abänderungen der Präparation: Um den Einfluß verschiedener Parameter auf die Teilchenbildung abschätzen zu können, wurden Variationen der oben beschriebenen Präparation durchgeführt. Dabei wurde jeweils nur einer der Reaktionsparameter Lösemittel, Temperatur, Zinkkonzentration, Basenkonzentration, Anion des Zinksalzes, Kation der Base oder Wassergehalt verändert bzw. weitere Salze als Stabilisatoren hinzugegeben. Die hierfür benötigten Chemikalien wurden in Analysenreinheit von den Firmen Merck, Fluka oder Aldrich bezogen. Um eine Teilchenbildung in homogener Phase beobachten zu können, wurde als Hydrolyseagens meistens in Ethanol gelöstes Tetramethylammoniumhydroxid-Pentahydrat (purum, Fluka) verwendet.

2.1.2 Herstellung und Kontaktierung der Schichten

Die Abscheidung der Zinkoxid-Schichten erfolgte auf flachen Glassubstraten, auf deren eine Seite Indium-dotiertes Zinndioxid aufgebracht worden war (ITO-Glas, Schott, Flächenwiderstand: $25 \ \Omega/\Box$). Diese Gläser wurden vor der Beschichtung gereinigt und die Oberfläche mit OH-Gruppen gesättigt. Dazu wurden die Substrate nebeneinander (mit der leitfähigen Seite nach oben) in eine Kristallisierschale gelegt und in 5 %iger wäßriger Extranlösung (MA01 alkalisch, Merck) 15 min gekocht. Die so vorbehandelten Substrate wurden sorgfältig gespült und bis zur Beschichtung in Wasser aufbewahrt.

Die Belegung der ITO-Gläser mit den 6 nm großen Zinkoxidkolloiden wurde mit Hilfe einer Belackungsanlage (Konstruktion der institutseigenen feinmechanischen Werkstatt) durchgeführt. Dazu wurde das Substrat zuerst für 30 s bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 3300 min⁻¹ vom anhaftenden Wasser befreit. Die zentrifugierten Zinkoxidteilchen wurden mit etwas Ethanol versetzt und im Ultraschallbad homogenisiert. Die so erhaltene, hochviskose Dispersion wurde zügig mit Hilfe eines Haarpinsels oder einer Pasteurpipette vom Rand her auf das trockene ITO-Glas deckend aufgetragen. Die überschüssige Lösung wurde in 60 s bei 3300 min⁻¹ abgeschleudert. Vorhandene Lösemittelreste wurden durch fünfminütiges Heizen auf 100 °C entfernt. Nach dem Abkühlen konnte das Substrat durch erneutes Aufbringen, Rotieren und Heizen sukzessive beschichtet werden. Die Schichtdicke hängt dabei von der Anzahl der Beschichtungen und der Viskosität der Dispersion ab; die maximal erzielte Dicke betrug 5 μ m.

Abschließend wurde jedes mit Kolloiden beschichtete ITO-Glas noch für 20 min auf 300 °C getempert. In einigen Fällen wurde stattdessen je eine Zinkoxidschicht eines Ansatzes bei einer anderen Temperatur gesintert. Die für diese Versuchsreihen gewählten Temperaturen waren 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C und 500 °C. Mit Hilfe eines Glasschneiders wurde ein solcher beschichteter Glasträger in vier etwa gleich große Stücke geteilt. An einer Ecke eines solchen Viertels wurde die Zinkoxidschicht mit einem Skalpell heruntergekratzt, um einen elektrisch gut leitenden Kontakt zwischen der Indium-Zinndioxidschicht und einer Elektrodenzuführung zu ermöglichen. Als letztere wurde ein etwa 10 cm langer, ummantelter Kupferdraht gewählt, an dessen beiden Enden die Isolierung entfernt worden war. Eines der Enden war mit Hilfe eines Schraubstocks flachgequetscht worden, um die Kontaktfläche mit der Elektrode zu vergrößern. Die flache Seite des Drahtes wurde durch Silber-Leitkleber (3021, Epoxy-Produkte) mit der freigekratzten ITO-Schicht verklebt. Nach dem Aushärten des Klebers (24 h bei Raumtemperatur) wurde die Klebestelle mit Elektro-Isolierharzmasse (Scotchcast Nr. 10/XR5241, 3M) sorgfältig isoliert. Nach weiteren drei Tagen Aushärtezeit war die Elektrode einsatzbereit; bis zur Verwendung wurden sie in einem verschlossenem Exsikkator aufbewahrt.

Um elektrochemische Meßgrößen verschiedener Schichten untereinander vergleichen zu können, wurde mit Hilfe von Millimeterpapier die in diesen Messungen zugängliche Elektrodenfläche bestimmt und die jeweiligen Werte gegebenenfalls auf eine Einheitsfläche von 1 cm^2 umgerechnet.

2.2 Instrumentelle Methoden

2.2.1 Elektrochemischer Aufbau

Alle elektrochemischen Messungen wurden an einer Meßzelle durchgeführt, die in einer Drei-Elektroden-Anordnung geschaltet war. Dabei diente die Zinkoxid-Schicht als Arbeitselektrode, ein platiniertes Platinnetz als Gegenelektrode und ein mit Silberchlorid beschichteter Silberdraht, der über eine Salzbrücke mit dem Elektrodenraum verbunden war, als Referenzelektrode.

Die Zelle selbst besteht aus einem durchbohrten Block aus Polytetrafluorethylen (PTFE), an dem gegenüberliegend zwei Fenster aus Quarzglas eingelassen sind. Im PTFE-Deckel befinden sich vier Durchführungen für die Arbeits- und die Gegenelektroden-Zuleitung, die Salzbrücke der Referenzelektrode und für einen PTFE-Schlauch zur Gaseinleitung (s. Abb. 2). Für einen definierten Aufbau der Meßzelle wird diese auf einer optischen Bank befestigt.

Sämtliche Untersuchungen erfolgten – soweit nicht anders beschrieben – in einem Standard-Elektrolyten, der zuvor durch Stickstoff-Einleitung (5.0, Linde AG) von gelöstem Sauerstoff und Kohlendioxid befreit worden war. Während der Messung wurde ein mäßiger Stickstoffstrom in die Meßzelle über den Elektrolyten geleitet. Vor und nach einer Messung wurde von jeder Schicht ein Cyclovoltammogramm aufgenommen, um etwaige irreversible Veränderungen während der Lagerung bzw. Untersuchung ausschließen zu können. Nach Beendigung der Meßreihe wurden die Elektroden sorgfältig in entsalztem Wasser gespült und in einem Exsikkator aufbewahrt.

Zur potentiostatischen Kontrolle wurde bei der Messung von stationären Photoströmen, Cyclovoltammogrammen sowie der potentialabhängigen Absorption und Fluoreszenz ein Potentiostat der Firma Gerhard Bank Elektronik verwendet (Potentio-Galvanoscan PGS 81R). Impedanzspektroskopische Untersuchungen unter Polarisierung erfolgten mit Hilfe eines Potentiostaten aus dem Hause SOLARTRON-Schlumberger (Electrochemical Interface Typ 1286). Um eine höhere zeitliche Auflösung zu erzielen, erfolgte die Aufnahme der Stromantwort nach einem Potentialsprung und nach Anregung durch einen Laserblitz mit einem selbst konstruierten Potentiostaten (s. Schaltbild in Abb. 3). Dieser kann wahlweise über ein Netzteil oder unter Verwendung zweier 9 V-Batterien betrieben werden, um eine Signalverfälschung durch Einstreuungen der Netzspannung zu vermeiden.



ABBILDUNG 2: Schematische Darstellung der für die optischen und elektrochemischen Untersuchungen der Zinkoxidschichten verwendete Meßzelle.

Der Potentiostat verfügt über Anschlüsse für die Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode; letzterer Eingang ist über einen Impedanzwandler hochohmig eingekoppelt. Das Potential der Arbeitselektrode wird mittels eines Strom-Spannungswandlers auf dem der Gerätemasse gehalten, wobei dieser Operationsverstärker eine dem Strom proportionale Spannung (Verstärkung: 30- bis 10000-fach) auf einen Stromausgang gibt. Der Widerstand zwischen der Arbeitselektrode und der Gerätemasse beträgt bei allen Verstärkungen weniger als 1 Ω . Zur Vermeidung von Ringerden kann die Lage der Gerätemasse über einen zusätzlichen Eingang auf das Potential einer äußeren Gerätemasse festgelegt werden. Der Potentiostat regelt mittels eines Stromflusses über die Gegenelektrode zur Gerätemasse die gegenüber einer virtuellen Masse an der Arbeitselektrode anliegende Spannung. Die Lage des virtuellen Bezugspunktes setzt sich aus der Summe von drei Einzelspannungen zusammen: dem der Referenzelektrode, einer über ein Potentiometer einstellbaren Spannung und gegebenenfalls aus einem extern eingespeisten Signal (wird dieser Eingang nicht verwendet, so muß er gegen die Gerätemasse kurzgeschlossen werden). Die daraus resultierende Sollspannung kann an einem Sollpotential-Ausgang gemessen werden. Diese virtuelle Masse wird in einen summierenden Verstärker gegen die Gerätemasse abgeglichen, in dessen Regelkreis die gesamte Meßzelle liegt.



ABBILDUNG 3: Schaltbild des Eigenbau-Potentiostaten (AE: Anschluß der Arbeitselektrode, RE: Anschluß der Referenzelektrode, GE: Anschluß der Gegenelektrode)

Bei einigen Proben zeigen die Operationsverstärker während des Einschaltvorgangs ein instabiles Verhalten. Summierer und Verstärker lassen sich deshalb mit Hilfe von je einem Drehkondensator in einen stabilen Betriebszustand trimmen. Um eine Schädigung der Zelle zu verhindern, kann bei diesem Vorgang über zwei antiparallel verschaltete Schutzdioden die an der Gegenelektrode anliegende Spannung auf ± 700 mV begrenzt werden. Der Potentiostat inklusive der elektrochemischen Zelle samt Zuleitungen besitzt – je nach kapazitiver Last – Einregelzeiten zwischen 100 ns und 1 μ s. Sämtliche elektrochemischen Messungen erfolgten unter Verwendung abgeschirmter BNC-Kabel als Zuleitungen.

Elektrolytlösung: Als Standard-Elektrolyt wurde eine pH 8-Pufferlösung nach Sørensen und Clark mit Ethanol (p. a., Merck) im Volumenverhältnis 7 : 3 gemischt. Der pH-Wert der Pufferlösung entspricht ungefähr dem der Zinkoxidsuspension [46]; bei dieser Protonenkonzentration ist die Oberfläche der Kolloide nach außen hin ungeladen [42]. Als Leitsalz wurde Lithiumperchlorat (p. a., Fluka) in einer Konzentration von 1 mol/l verwendet.

Das Puffersystem nach Sørensen und Clark besteht aus zwei Stammlösungen, mit denen sich pH-Werte zwischen 7,8 und 11,0 einstellen lassen [47]. Für die eine Lösung wurden 12,404 g Borsäure (p. a., Merck) und 100 ml 1 M Natronlauge (Merck) mit entsalztem Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. Die zweite Lösung bestand für einzustellende pH-Werte zwischen 7,8 und 9,2 aus 1 M Salzsäure (p. a., Merck) bzw. aus 1 M Natronlauge (p. a., Merck) für pH-Werte zwischen 9,4 und 11,0. Zur Bereitung von 100 ml Pufferlösung mit einem pH-Wert von 8,0 wurden 55,25 ml der Boratlösung mit 44,75 ml Salzsäure vermischt, im Puffer gelöstes Kohlendioxid durch halbstündiges Hindurchleiten von Stickstoff entfernt und der pH-Wert unter Zuhilfenahme eines pH-Meters (Delta 350, Mettler) sorgfältig auf 8,0 eingestellt.

Für einige Untersuchungen wurden auch andere Elektrolytlösungen eingesetzt. Diese unterschieden sich vom Standard-Elektrolyten jeweils nur in Hinsicht auf eine Komponente, also entweder der Art oder aber der Konzentration der verwendeten Pufferlösung, des Leitsalzes bzw. des Alkohols. Die Leitfähigkeit dieser entgasten Elektrolytlösungen wurden mit einem kalibrierten Labor-Konduktometer (Typ 703, Knick) in einer Vierpunktmessung aufgenommen.

Herstellung der Referenzelektrode: Für elektrochemische Untersuchungen wird eine Referenzelektrode benötigt, welche ein (bekanntes) festes und zeitlich konstantes Bezugspotential definiert. Als solche wurde eine Elektrode zweiter Art verwendet, eine selbsthergestellte Silber-Silberchlorid-Elektrode. Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich alle Potentiale in dieser Arbeit auf eine solche Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode.

Dazu wurde das eine Ende eines 15 cm langen Silberdrahts von 0,3 mm Durchmesser zu einer Spirale gebogen, in konzentrierter Salpetersäure gereinigt und sorgfältig mit destilliertem Wasser abgespült. Der blanke Draht wurde in einer gesättigten Natriumchloridlösung dreimal für je 20 min bei 5 mA galvanostatisch oxidiert und wieder reduziert [48]. Es entstand so eine poröse, lila-braune Elektrode ¹.

Der Referenzelektrodenraum wurde mit 3 M Natriumchloridlösung befüllt und über eine Salzbrücke mit dem Arbeitselektrodenraum leitend verbunden. Das Potential einer solchen Bezugselektrode beträgt +207 mV gegenüber dem einer Standard-Wasserstoff-Elektrode. Die Salzbrücke war mit dem jeweils verwendeten Elektrolyten befüllt und mit je einer porösen Glasfritte gegen beide Elektrodenräume begrenzt. Vor jeder Meßreihe wurden die Elektrolytlösungen erneuert und die Referenzelektrode gegen eine kommerzielle Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode ([Ag/AgCl/3 M KCl], Ingold) vermessen. Falls die Potentialdifferenz 5 mV überstieg oder diese eine zeitliche Drift aufwies, wurde eine neue Bezugselektrode hergestellt.

Bandlückenenergie makroskopischen Zinkoxids: Bei Halbleitern wird der energetische Abstand von der Valenzbandkante zur Leitungsbandkante als Bandlückenenergie bezeichnet. In der Literatur existieren unterschiedliche Methoden,

¹Ives und Janz geben die Farbe lyrischerweise mit "plum" wieder, und erklären hierzu: "This shade embraces colors from deep pink to purple-brown." [48]

aus dem Absorptionsspektren eines Halbleiters die optische Bandlücke zu ermitteln. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wird diese Größe aus der Wellenlänge errechnet, bei welcher das Spektrum seine maximale Rechtskrümmung besitzt (d. h. das Minimum der zweiten Ableitung).

Bei makroskopischen Halbleitern stellt die Bandlückenenergie eine Materialkonstante dar, deren jeweiliger Wert sich in Tabellenwerken nachschlagen läßt. Dabei variieren jedoch die Angaben je nach der Methode, nach welcher die Bestimmung der Bandlückenenergie erfolgt: So finden sich für die elektronische Bandlücke von einkristallinem Zinkoxid bei Raumtemperatur beispielsweise Werte zwischen 3,2 eV [49] und 3,35 eV [50].

Der in dieser Arbeit verwendete Referenzwert von 3,370 eV (entsprechend Licht einer Wellenlänge von 368 nm) wurde aus einem von Liang und Yoffe veröffentlichten Absorptionsspektrum eines 100 nm dicken Zinkoxid-Einkristalls als Energie der optischen Bandlücke ermittelt ([51], vgl. auch Abb. 55).

2.2.2 Spektroskopische Methoden

Absorptionsspektroskopie: Die Absorptionsspektren der etwa 250 nm dicken Zinkoxidschichten wurden mit einem PERKIN ELMER-UV/VIS-Spektrometer vom Typ Lambda 40 aufgenommen. Die kolloidalen Lösungen wurden in Quarzküvetten von einem Zentimeter optischer Weglänge vermessen, wobei üblicherweise die Stammlösung hundertfach mit Ethanol verdünnt worden war. Soweit nicht anders beschrieben, erfolgte jeweils die Messung mit einer Küvette des verwendeten Lösemittels als Referenz.

Die potentialabhängige Absorption der Zinkoxid-Schichten wurde in der in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen elektrochemischen Zelle unter potentiostatischer Kontrolle eines Wenking-Potentiostaten (Potentio-Galvanoscan PGS 81R, Gerhard Bank Elektronik) gemessen. Vor einer Meßreihe wurde die Elektrode sorgfältig im Strahlengang justiert und der Elektrolyt mit Stickstoff gespült. Die Messungen erfolgten ohne Referenz.

Fluoreszenzspektroskopie: Die Aufnahme der Fluoreszenzspektren von etwa 900 nm dicken Zinkoxidfilmen in einem Wellenlängenbereich von 400 nm bis 800 nm wurde mit Hilfe eines FluoroMax-Spektrofluorometers der Firma SPEX-Instruments durchgeführt. Die Auflösung des Gerätes in Anregung und Emission beträgt 4 nm. Die Emissionsspektren wurden entsprechend der spektralen Empfindlichkeit des Detektors korrigiert. Die Anregung erfolgte mit Licht einer Wellenlänge von 310 nm. In den Anregungs- und Emissionsstrahlengang des Spektrometers können Interferenz- bzw. Kantenfilter eingebracht werden. Bei den Emissionsspektren befand sich im Anregungsstrahlengang ein 310 nm-Laser-Interferenzfilter, im Emissionsstrahlengang ein 330 nm-Laser-Kantenfilter.

Die Meßzelle bestand aus einer quaderförmigen Laserküvette (20 mm x 20 mm x 40 mm, RDD C40, Radiant Dyes)) mit einem PTFE-Deckel, der entsprechende

Bohrungen für die Elektroden und die Gaszuleitung aufweist. Die Küvette wurde für die Meßreihen im Strahlengang derart positioniert, daß sich die schmale Seite der Zelle quer zum Anregungs- und die große Küvettenfront quer zum Emissionsstrahlengang befand. Das Anregunglicht traf unter einem Winkel von etwa 40° auf die Elektrode. Der Elektrolyt wurde jeweils vor einer Meßreihe durch Einleiten von Stickstoff von gelöstem Sauerstoff befreit.

2.2.3 Elektrochemische Methoden

Cyclovoltammetrie: Bei der Cyclovoltammetrie wird die an der Arbeitselektrode anliegende Spannung mit konstantem Potentialvorschub wiederholt zwischen zwei Eck-Potentialen geändert und der dabei auftretende Strom als Funktion des Potentials registriert. Vor einer Messung wurde die elektrochemische Zelle bei positiven Polarisierungen der Arbeitselektrode sorgfältig mit Stickstoff gespült. Die Aufnahme der Cyclovoltammogramme erfolgte danach im Potentialbereich von +200 mV bis -800 mV unter Verwendung eines Wenking-Potentiostaten (Potentio-Galvanoscan PGS 81R, Gerhard Bank Elektronik). Ein an den Kontrolleingang des Potentiostaten angeschlossenes Gerät (Eigenkonstruktion der elektronischen Werkstatt) gab den Potentialbereich sowie den Potentialvorschub vor. Die Meßkurven wurden mit Hilfe eines xy-Schreibers (XYt recorder PM 8277, Philips) aufgezeichnet. Soweit nicht anders angegeben, wurde eine Potentialvorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s gewählt.

Es war möglich, die Meßzelle während einer cyclovoltammetrischen Untersuchung polychromatisch zu bestrahlen. Dies geschah unter Verwendung einer wassergekühlten Xenon-Lampe (XBO Modell A1000, 150W/s, Photon Technology International), wobei infrarote Anteile des Lampenspektrums mittels eines gekühlten Wasserfilters ausgeblendet wurden. Die Intensität konnte durch bis zu 20 Quarzplättchen im Strahlengang variiert und mittels einer kalibrierten Thermosäule (Modell 6M mit Argon-Füllung und einem Fenster aus UV-Quarz, Laser Components) am geometrischen Ort der elektrochemischen Zelle gemessen werden.

Chronoamperometrische Messungen: Chronoamperometrische Messungen (bzw. "Potentialsprung-Messungen") an den Zinkoxidfilmen erfolgten in einer Drei-Elektroden-Anordnung unter potentiostatischer Kontrolle, wobei der selbst konstruierte Potentiostat Verwendung fand. Mittels eines externen Signalgenerators (Eigenbau der elektronischen Werkstatt) am Eingang des Potentiostaten konnte das Soll-Potential um einen zwischen 1 mV und 700 mV einstellbaren Betrag geändert werden. Der durch dieses Gerät erzeugte Potentialsprung besaß eine Anstiegsflanke von 80 ns, wobei an einer bei 300 °C gesinterten Elektrode in Standard-Elektrolytlösung das gewünschte Potential nach etwa 500 ns tatsächlich anlag. Der resultierende Strom wurde über einen verstärkenden Strom-Spannungs-Wandler im Potentiostaten als zeitlicher Spannungverlauf auf einem Speicheroszilloskop (54522A Oscilloscope, Hewlett Packard; zeitliche Auflösung maximal 2 GSamples/s; Eingang: 1 M Ω , ~8 pF) dargestellt und auf Datenträgern zur weiteren Verarbeitung gespeichert. Die Zeitbasis des Oszilloskops wurde groß genug gewählt, um nach dem Potentialsprung einen horizontalen Verlauf des abklingenden Stromes noch zu registrieren.

Für jede einzelne Messung wurden jeweils 16 Meßkurven gemittelt. Das Meßsignal besaß zudem hoch- und niederfrequent eingestreute Störanteile. Diese wurden durch Verwendung eines Signalkabels induktiv geglättet, welches mehrfach um einen wellenleitenden Ringkern gewickelt war.

Messungen wurden an den Proben üblicherweise in einem Potentialbereich von +200 mV bis -1000 mV mit einer Potentialdifferenz von 5 mV durchgeführt. Erfolgte eine Untersuchung laut Angabe "bei -200 mV", so bezieht sich dieser Wert auf die nach dem Potentialsprung anliegende Spannung.

Impedanzspektroskopie: Die Aufnahme der Impedanzspektren erfolgte im Frequenzbereich von 1 Hz bis 100 kHz mit Hilfe eines Electrochemical Interface (Typ 1286) und eines HF Frequency Response Analyzers (Typ 1255) der Firma SOLARTRON- Schlumberger. Nach Einstellen eines Polarisierungspotentials wurde eine sinusförmige Wechselspannung von 5 mV Amplitude überlagert, wobei als Meßpunkte pro Frequenzdekade acht Frequenzen mit logarithmisch verteilten Abständen zueinander gewählt wurden. Jeder dieser Datenpunkte errechnete sich als Mittelwert von acht aufeinanderfolgenden Einzelmessungen. Zwischen den Messungen wurde eine Wartezeit von jeweils zwei Sekunden eingehalten, um eine eventuell langsam ablaufende Gleichgewichtseinstellung zu gewährleisten. Die frequenzabhängige Gesamtimpedanz der Meßzelle und die jeweilige Phasenverschiebung wurde mittels eines Rechnersystems aufgenommen. Die Daten ließen sich direkt oder mit Hilfe eines Programmpaketes zum Anpassen elektrochemischer Bauelemente (equivalent circuit V.4.50, B. A. Boukamp [52]) auswerten. Die Messungen erfolgten in der oben beschriebenen Meßzelle nach sorgfältigem Spülen der Elektrolytlösung mit Stickstoff. Als Gegenelektrode wurde ein platiniertes Platinnetz eingesetzt. Bei Verwendung anderer Elektrodenmaterialien und -abmessungen (Stäbe aus Glaskohlenstoff oder Goldbleche unterschiedlicher Größe) wurde keine Veränderung der Impedanzspektren beobachtet, weshalb ein Anteil der Gegenelektrode an der Gesamtimpedanz ausgeschlossen werden konn-

te. Die Referenzelektrode bestand aus der auch bei den anderen Messungen verwendeten Silber-Silberchlorid-Elektrode. Wie Vergleichsmessungen mit einem Platinstift als Quasi-Referenzelektrode gezeigt haben, trat eine etwaige Polarisierung dieser Elektrode bei hohen Frequenzen nicht auf.

Zudem wurden einzelne Untersuchungen im Frequenzbereich zwischen 10 mHz und 1 MHz durchgeführt. Bei hohen bzw. niedrigen Frequenzen nahm die Qualität des Meßsignals stark ab. Oberhalb von 100 kHz wurden vermutlich aufgrund kapazitiver oder induktiver Kopplung Radiosignale der Sollspannung überlagert. Für niedrige Frequenzen unterhalb von 1 Hz wurde kein zusätzlicher Stromfluß beobachtet, weshalb langsam ablaufende Prozesse wie beispielsweise Stromdurchtrittsreaktionen ausgeschlossen werden können. Die Meßzelle konnte während einer Impedanzmessung mit polychromatischem Licht einer wassergekühlten Xenon-Lampe (XBO Modell A1000, 150W/s, Photon Technology International) bestrahlt werden. Die infraroten Anteile des Lampenspektrums wurden hierbei mit einem gekühlten Wasserfilter ausgeblendet. Die Beleuchtungsintensität wurde mittels einiger Quarzplättchen (maximal 20) justiert, indem diese schräg in den Strahlengang eingebracht wurden. Unter Zuhilfenahme einer kalibrierten Thermosäule (Modell 6M mit Argon-Füllung und einem Fenster aus UV-Quarz, Laser Components) konnte die integrale Intensität des einfallenden Lichts gemessen werden.

Stationäre Photoströme: Stationäre Photoströme wurden unter potentiostatischer Kontrolle eines Wenking-Potentiostaten (Potentio-Galvanoscan PGS 81R, Gerhard Bank Elektronik) in einer Drei-Elektroden-Anordnung bei Kurzschlußbedingungen gemessen. Eine dem Strom proportionale Spannung wurde mit einem xy-Schreiber (XYt recorder PM 8277, Philips) aufgenommen.

Als Beleuchtungsquelle wurde eine Xenon-Lampe verwendet (XBO 450W/4, Range D, Osram), wobei die infraroten Anteile des Lampenspektrums mit Hilfe eines Wasserfilters ausgeblendet wurden. Das Licht wurde auf den Eingangsspalt eines mit zwei Gittern ausgestatteten Monochromators fokussiert (je Gitter jeweils 600 Linien/mm: eines verwendbar für Wellenlängen bis 500 nm und eines für Wellenlängen bis 1000 nm, Photon Technology International). Mittels einer UVdurchlässigen Linse wurde hinter dem Monochromator ein paralleler Strahlenverlauf erzeugt. Der Aufbau erfolgte auf einer optischen Bank, wobei die Meßzelle mit Hilfe eines in allen drei Raumachsen beweglichen Reiters im Strahlengang positioniert werden konnte. Durch Verwendung einer Lochblende sowie von unterschiedlichen Linsen konnte die Größe des bestrahlten Bereichs der Elektrode und somit auch die Beleuchtungsintensität verändert werden. Die jeweilige Lichtintensität wurde als eine der Leistung proportionale Spannung mit Hilfe einer kalibrierten Thermosäule (Modell 6M; Argon-Füllung und UV-Quarz-Fenster, Laser Components) aufgenommen.

Vor jedem Experiment wurde die mit Elektrolytlösung befüllte elektrochemische Zelle sorgfältig mit Stickstoff gespült. Während der Untersuchung wurde ein mäßiger Stickstoff-Strom über die Lösung geleitet. Für eine Messung wurde die Arbeitselektrode auf das gewünschte Potential polarisiert und nach Öffnen eines mechanischen Verschlusses im Strahlengang der fließende Strom als Differenz zum Dunkelstrom registriert.

Die geometrische Fläche der Elektrode wurde auf Millimeterpapier durch Auszählen bestimmt. Der jeweils gemessene Photostrom konnte so in die entsprechende Photostromdichte j_P umgerechnet werden. Nach Division der Stromdichte durch den aus der Lampenleistung errechneten Photonenfluß J_P ergibt sich die äußere Quantenausbeute η_P des Photostroms zu

$$\eta_P(\lambda) = \frac{h c j_P}{e \lambda J_P}$$

Hierbei stellen λ die Wellenlänge des Anregungslichts dar, h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit und e die Elementarladung. Die äußere Quantenausbeute ist über die optischen Dichte OD der Probe mit der inneren Quantenausbeute verbunden. Unter Vernachlässigung der Reflexion ergibt sich aus dem Lambert-Beer-Gesetz für die innere Quantenausbeute $\eta_i(\lambda)$

$$\eta_i(\lambda) = \frac{\eta_P}{1 - 10^{-OD}}$$

Transiente Photoströme: Als Lichtquelle bei der Untersuchung zeitaufgelöster Photoströme diente ein gepulster Nd:YAG-Laser der Laserschutzklasse 4 (Modell SL804T, Spectra Laser Systems, Polytec). Dieser ist mit einem zusätzlichen Verstärker und einem Teleskop-Resonator ausgerüstet. Letzterer gestattet mit Hilfe zweier Frequenzvervielfacher-Kristalle einen Betrieb bei vier verschiedenen Wellenlängen (1064 nm, 532 nm, 355 nm und 266 nm). Zur elektronischen Anregung von Zinkoxid ist nur Licht mit einer Wellenlänge geeignet, welche kleiner ist als 385 nm (entsprechend einer Energie von mehr als 3,2 eV). Die Absorption von unterschiedlichen Proben kann in der Nähe der Absorptionskante je nach Größe der Kolloide stark voneinander abweichen, und somit auch die jeweils durch den Laserblitz erzeugte Ladungsträgerdichte im beleuchteten Volumen der Schicht. Um bei allen Elektroden ungefähr gleiche Ladungsträgermengen zu gewährleisten, wurde für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen eine Wellenlänge von 266 nm gewählt, bei welcher alle Proben eine hohe optische Dichte aufweisen.

Über eine Modulation der Güte des Resonators (sog. "Q-Schaltung") werden kurze Impulse von etwa 10 ns Dauer erhalten. Mit Hilfe einer externen Ansteuerung wird diese Q-Schaltung und damit die Laserpulse manuell ausgelöst. Durch Veränderung der Verstärkungsspannung kann die Energie dieser Pulse zwischen $300 \ \mu$ J und 35 mJ variiert werden.

Zwischen der Austrittsöffnung des Lasers und der elektrochemischen Meßzelle waren im Strahlengang einige Quarzplättchen im Winkel von 45° angeordnet, welche die Intensität des Lichtpulses durch Reflektion an ihrer Oberfläche verringerten. Zusätzlich befand sich dort eine UV-durchlässige Linse zum Aufweiten des Lichtstrahls. Die Meßzelle war etwa einen Meter von der Austrittsöffnung des Lasers entfernt. Eine Messung erfolgte mit Hilfe des selbstkonstruierten Potentiostaten, welcher eine zeitliche Auflösung von etwa einer Mikrosekunde besaß. Über einen Ausgang wurde eine dem transienten Strom proportionale, 3000fach verstärkte Spannung in ein Speicheroszilloskop hochohmig eingespeist (54522A Oscilloscope, Hewlett Packard; maximal 2 GSamples/s; Eingang: 1 M Ω , ~8 pF). Die Daten konnten auf einem Datenträger gespeichert werden und standen so einer weiteren Auswertung auf dem Computer zur Verfügung.

Zur Vermeidung von Netzeinstreuungen wurde für das Oszilloskop eine Stromversorgung über einen Trenntrafo gewählt. Aus demselben Grund wurde der Potentiostat mit zwei internen Batterien betrieben. Zur Vermeidung von Ringerden erfolgte die Erdung des Potentiostaten über die Masse des Oszilloskops. Die jeweilige Messung wurde mit dem Signal der Q-Schaltung ausgelöst, wobei die Datenaufnahme durch das Speicheroszilloskop bereits eine kurze Zeit vor dem Lichtpuls begann. Das Verbindungskabel zwischen dem Laser und dem Oszilloskop hatte eine massive Störung des Meßsignals aufgrund der Regelelektronik des Lasers zur Folge. Dieser Effekt konnte durch Verwendung eines BNC-Kabels minimiert werden, welches mehrfach um einen Ringkern aus Weicheisen gewickelt war.

Bei einer Messung wurde stets die gesamte Zinkoxidelektrode beleuchtet. Dazu wurde diese vorher im Strahlengang des Lasers unter Zuhilfenahme eines Papierstücks, auf welchem sich die Umrisse der Elektrode infolge der Fluoreszenz des Papiers abzeichneten, mittig justiert. Der Potentiostat wurde mit Hilfe der beiden Trimmkondensatoren frequenzstabil eingestellt. Danach wurde die Elektrolytlösung etwa 20 min mit einem starken Stickstoffstrom gespült. In dieser Zeit wurde die über mindestens 25 Pulse gemittelte Laserintensität mit einem Meßgerät (Rm-3700 Universal Radiometer mit einem kalibrierten Meßkopf vom Typ RjP-375, Laser Probe Inc.) aufgenommen. Soweit nicht anders beschrieben, betrug die Energiedichte am Ort der Probe zwischen 25 μ J/cm² und 35 μ J/cm², bei höheren Pulsenergiedichten (ab etwa 200 μ J/cm²) trat eine Beschädigung der Elektrode ein.

Vor einer Datenaufnahme wurde das Potential der Arbeitselektrode mit Hilfe eines am Potentiostaten angeschlossenen Multimeters eingestellt. Da dieses jedoch das Meßsignal empfindlich störte, wurde das Gerät danach wieder von der Meßelektronik abgekoppelt. Um während einer Meßreihe mit unterschiedlichen Polarisierungen eine Änderung des Spannungsmeßbereichs zu vermeiden, wurde eine Einstellung gewählt, bei welcher die gesamte Signalhöhe des größten anfallenden Photostroms auf dem Oszilloskop abgebildet werden konnte.

Die eigentliche Messung bei einem gegebenen Potential setzte sich aus drei Einzelmessungen zusammen, wobei jede auf einer anderen Zeitskala durchgeführt wurde, um eine hinreichende zeitliche Auflösung der jeweiligen Abläufe zu erzielen. Der Anstieg des Meßsignals wurde in einem Zeitfenster von 200 μ s aufgenommen, die größte Signalintensität wurde in einem Bereich von 5 ms erfaßt und um den gesamten zeitlichen Verlauf messen zu können, wurden unterschiedlich große Zeiträume gewählt (meist etwa 20 ms).

Pro Einzelmessung wurde jeweils die Stromantwort von sechzehn Laserpulsen gemittelt. Zwischen den Pulsen wurde eine Wartezeit von einigen Sekunden eingehalten, in welcher das System wieder einen Gleichgewichtszustand einnehmen sollte. Während der gesamten Meßdauer wurde ein mäßiger Stickstoffstrom über die Elektrolytlösung geleitet.

Zusätzlich wurden auf jeder Zeitskala Referenzmessungen durchgeführt, bei welchen für jedes Potential die jeweiligen Grundlinien aufgenommen wurden. Dazu wurde im Strahlengang eine lichtundurchlässige Blende positioniert, so daß nach Auslösen des Lasers kein Licht auf die Elektrode gelangen konnte. Das über sechzehn Messungen gemittelte Meßsignal wurde ebenfalls auf einem Datenträger als Basislinie gespeichert. Durch Subtraktion der jeweiligen Referenzlinie von den transienten Photostromdaten wurde der konstant fließende Gleichstromanteil abgezogen. Zudem wurde auf diese Art ein störender Einfluß der Steuerelektronik des Lasers auf die Regelelektronik des Potentiostaten herausgerechnet.

Nachdem eine Probe bei allen Polarisierungen auf den drei Zeitskalen gemessen worden war, wurde abschließend noch einmal die gemittelte Laserintensität aufgenommen. Danach wurde entweder die gesamte Elektrode ausgetauscht oder aber der Probenraum und die Salzbrücke der Referenzelektrode über eine Spritze mit neuer Elektrolytlösung befüllt.

Um einen etwaigen Einfluß der Referenzelektrode auf die Zeitabhängigkeit des Photostromsignals ausschließen zu können, wurde eine Vergleichsmessung mit einem Platindraht als Quasi-Referenzelektrode durchgeführt. Der für eine Zinkoxidschicht beobachtete Photostrom zeigte sich hierbei nicht von der Art der verwendeten Referenzelektrode abhängig. Gleiches galt für die Gegenelektrode, wenn das platinierte Platinnetz gegen eine Glaskohlenstoff-Elektrode ausgetauscht wurde. Im Unterschied dazu hatte ein in Reihe zur Arbeitselektrode geschalteter Widerstand deutliche Auswirkungen auf das Meßsignal, wenn dieser größer als etwa 5 Ω war. Dies zeigt, daß der Potentiostat auch unter Last eine niedrige Eingangsimpedanz besitzt und die Arbeitselektrode virtuell auf Masse liegt.

Zusätzlich erfolgten Untersuchungen der transienten Photoströme in Abhängigkeit von der Meßtemperatur. Die Meßzelle besteht aus einem Quarzglasrohr, das mit einem Edelstahldeckel gasdicht verschlossen werden kann. Der Deckel besitzt Durchführungen für die einzelnen Elektroden und für einen PTFE-Schlauch, über welchen Stickstoff in die Zelle eingeleitet werden kann. Aufgrund der kleinen Abmessungen dieses Rohres ist es nicht möglich, eine herkömmliche Referenzelektrode über eine Salzbrücke mit dem Elektrolyten gut leitend zu verbinden. Stattdessen wurde ein Platinstift als Quasi-Referenzelektrode eingesetzt. Der untere Teil des Quarzrohrs befand sich bei den Messungen in einem Kupferblock, der zur Beleuchtung der Probe mit Bohrungen versehen worden war. Durch den Block wurde ein Ethylenglykol-Wasser-Gemisch hindurchgeleitet, welches mittels eines Thermostaten (Lauda) temperiert wurde. Um einen Wärmeaustausch mit der Umgebung zu verringern, wurde die Meßzelle mit dem Kupferblock in ein doppelwandiges, evakuiertes Gefäß aus Quarzglas überführt. Es konnte so davon ausgegangen werden, daß die untersuchte Elektrode nach hinreichend langer Equilibrierung dieselbe Temperatur besaß wie der Kupferblock, dessen Temperatur mit einem NiCrNi-Thermoelement gemessen wurde.

Transientes Photopotential: Das Photopotential, welches sich nach einer Belichtung durch den Laser in der Zinkoxidprobe einstellte, wurde unter stromlosen Bedingungen gemessen (d. h. als Leerlaufspannung). Dazu wurde der bei den Photostromexperimenten beschriebene Versuchsaufbau und die Durchführung geringfügig abgewandelt.

So wurde ein Schalter in die Zuleitung der Arbeitselektrode eingebracht, mit welchem die Verbindung zum Potentiostaten für eine stromlose Messung unterbrochen wurde, nachdem sich auf der Elektrode die gewünschte Anfangspolarisierung eingestellt hatte. In das Oszilloskop wurde die Potentialdifferenz gespeist, welche direkt zwischen Arbeits- und Referenzelektrode abgenommen wurde. Zur Verminderung des starken Rauschens (im Millivoltbereich), welches dem Signal überlagert war, wurden bei diesen Experimenten jeweils 32 Einzelmessungen gemittelt, wobei nach jedem Laserpuls die Arbeitselektrode durch Schließen des Stromkreises wieder auf das jeweilige Anfangspotential gebracht wurde.

Bei einem offenen Stromkreis können die photogenerierten Ladungsträger nicht von der Elektrode abfließen. Um eine irreversible Schädigung der Elektrode durch die Elektronen zu vermeiden, wurden Laserpulsenergie von maximal 50 μ J/cm² eingesetzt. Zudem wurde für das Zinkoxid eine Polarisierung von 0 mV gewählt, bei welcher die Konzentration der Elektronen in leitungsbandnahen Zuständen vor der Anregung gering ist.

Das sich bei einer Messung einstellende Photopotential der Elektrode blieb bei niedrigen Laserintensitäten über mehrere Sekunden annähernd konstant. Dies zeigt, daß die gewählte Versuchsführung eine Detektion unter stromlosen Bedingungen gestattete und daß etwaige Leckströme vernachlässigbar klein waren.

Polarographie: Eine Bestimmung der auf verschiedene Schichten aufgebrachten Menge an Zink erfolgte mittels inverser Polarographie. Dazu wurde eine Zinkoxidschicht in 3 ml 1 M Salzsäure (p. a., Merck) aufgelöst und mit einer Pufferlösung auf 50 ml aufgefüllt, bestehend aus gleichen Volumina je einer 0,1 M wäßrigen Lösung von Essigsäure (p. a., Merck) und Natriumacetat (p. a., Merck). Etwa 500 μ l dieser Lösung wurden mit Acetatpufferlösung auf 20 ml verdünnt, die genaue Menge war von der absoluten Zinkmenge abhängig, d. h. von der Dicke und Fläche des aufgelösten Films. Die Differenz zwischen einem vorher und einem nachher aufgenommenen Absorptionsspektrum der Elektrode zeigte, daß das kolloidale Zinkoxid hierbei vollständig in Lösung übergegangen war.

Als Arbeitselektrode wurde ein hängender Quecksilbertropfen in einem Elektrodenstand der Firma Metrohm (VA-Stand 663) verwendet. An letzteren war ein Potentiostat angeschlossen (Polarecord 626, Metrohm). Für die Anreicherung auf einem frischen Quecksilbertropfen wurde dieser unter Rühren der sorgfältig entgasten Lösung auf ein Potential von -1,19 V polarisiert. Nach 60 s wurde der Rührer abgeschaltet und nach einer Wartezeit von weiteren 30 s für die eigentliche Messung ein Potentialvorschub von +5 mV/s angelegt. Die Messung der an der Elektrode angereicherten Zinkmenge erfolgte bis zu einem Potential von -0,91 V nach der differentiellen Puls-Methode (Meßzeit: 0,5 s; Pulshöhe: 50 mV). Nach dreimaliger Zugabe eines internen Zink-Standards von bekannter Konzentration und einer darauffolgenden Bestimmung der jeweiligen Zinkmengen konnte durch lineare Regression der maximalen Signalhöhen die gesuchte Konzentration errechnet werden.

2.2.4 Weitere Methoden

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM): Elektronenmikroskopische Abbildungen der einzelnen Zinkoxidteilchen wurden an einem Transmissionselektronenmikroskop der Firma Philips (CM 300UT; Beschleunigungsspannung: 300kV) mittels einer CCD-Kamera (Gatan 694) aufgenommen und als Bilddateien auf einem Rechner abgespeichert. Mit Hilfe eines EDAX USTW-Fensterdetektors konnten energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektren der jeweils untersuchten Probe gemessen werden.

Als Proben wurden entweder ausgefällte Kolloide verwendet oder aber bereits gesinterte Schichten, welche vom ITO-Substrat mit einem Skalpell abgeschabt wurden. Das Material wurde im Ultraschallbad in etwas Ethanol suspendiert. Unmittelbar danach wurde eine kleine Menge der Suspension auf ein mit einem dünnen Kohlenstoff-Film belegten Kupfernetz (400 mesh) aufgebracht und überstehende Lösung zuletzt mit etwas Filterpapier abgesogen.

Rasterelektronenmikroskopie (REM): Zur Untersuchung der Mikrostruktur der Zinkoxidfilme wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der beschichteten ITO-Substrate angefertigt (XL-25, Philips, 25kV). Dazu wurde die Zinkoxidschicht von den Proben mit einem Skalpell abgeschabt, die gesamte Elektrode gleichmäßig mit einer dünnen Goldschicht bedampft und die Bruchkanten des Zinkoxidfilms betrachtet. Dies erfolgte an mehreren Stellen der Schicht, um einen repräsentativen Eindruck zu gewinnen. Die maximale instrumentelle Auflösung betrug dabei etwa 100 nm.

Rasterkraftmikroskopie (SFM/AFM): Zur Charakterisierung der Struktur eingetrockneter Zinkoxidkolloide wurde die Rasterkraftmikroskopie herangezogen. Dazu wurden einige Mikroliter einer verdünnten ethanolischen Suspension der 2 nm großen Teilchen auf die frisch gespaltete Oberfläche eines Glimmerplättchens aufgebracht und bei Raumtemperatur eingetrocknet. Bei einigen Proben wurde durch anschließendes Heizen für 30 min auf 500 °C versucht, auf die Größe der abgeschiedenen Partikel Einfluß zu nehmen. Aufnahmen wurden mit einem Gerät von Typ Discoverer TMX 2000 (Topometrix) auf unterschiedlichen Größenskalen angefertigt. Verwendet wurden dabei geschärfte Siliziumnitrid-Spitzen mit einem Spitzenradius von etwa 15 nm (Park Scientific).

Profilometrie: Eine Bestimmung der jeweils erzielten Zinkoxidschichtdicken erfolgte mit Hilfe eines Profilometers (Alfastep 200, Tencor Instruments). Für jede Messung wurde ein Teil der Zinkoxidschicht mit einem Skalpell sauber abgekratzt und die entstandene Stufe an verschiedenen Positionen abgetastet. Die maximal erzielbare Höhenauflösung betrug 10 nm.

Pulver-Röntgendiffraktometrie (XRD): Die Teilchengrößen und die Kristallinität der Zinkoxidproben wurden mit Hilfe der Pulver-Röntgendiffraktometrie bestimmt. Die Messung erfolgte an einem mit einer Kupferanode und einem Graphitmonochromator ausgerüsteten Gerät (X^{||}Pert, Philips), dessen beheizbarer Probenhalter (PW 3020) auch eine Meßwertaufnahme während des Sinterns gestattete (Aufheizrate: 25 °C/min). Als Meßstrahlung wurde die K_{\alpha}- Linie aus dem Röntgenemissionsspektrum der Kupferanode verwendet ($\lambda = 154, 06 \text{ pm}$). Zur Probenpräparation wurde der kolloidale Niederschlag der 6 nm großen Teilchen auf einen Objektträger etwa einen Millimeter dick aufgestrichen und für einen Tag beiseite gestellt, um etwaige Lösemittelreste abdampfen zu lassen. Einige Proben wurden in Analogie zu den Schichten 5 min bei 100 °C getrocknet und 20 min gesintert. Das so vorbehandelte Zinkoxid wurde danach von der Glasplatte abgeschabt, in einem Achatmörser zerkleinert und in etwas Ethanol aufgeschlämmt, um es so auf den Probenträger aufbringen zu können. Dieser bestand aus einer Acrylglasscheibe bzw. (beim beheizbaren Probenhalter) aus einer Scheibe einkristallinen Siliziums. Nach Verdunsten des Ethanols zeigte sich der Träger von einer gleichmäßigen Probenschicht bedeckt.

Elementaranalyse: Die Mikroelementaranalyse einer Zinkoxidprobe erfolgte als Doppelbestimmung durch die Firma E. Pascher, Remagen-Bahndorf. Das ausgefällte Zinkoxid wurde zehnmal sorgfältig gewaschen und zentrifugiert, um noch vorhandene Edukte oder andere ionische Verbindungen aus dem Niederschlag möglichst quantitativ zu entfernen. Zuletzt wurde das Pulver in einem Achatmörser zerkleinert und über mehrere Tage im Öldiffusionspumpenvakuum getrocknet.

Thermogravimetrie (TG)/Differentielle Thermoanalyse (DTA): Der Masseverlust und die Anderungen der Wärmetönung bei konstanter Heizrate wurde mittels Thermogravimetrie und differentieller Thermoanalyse untersucht. Dazu wurden etwa 100 mg Substanz im Achatmörser zerrieben und in Aluminiumoxidtiegeln in der Simultan-Thermoanalysenapparatur (STA409 C/MS, Netzsch) bei Temperaturen von 30 °C bis 800 °C vermessen (Heizrate: 5 °C/min). Als Referenz wurde ein leerer Aluminiumoxidtiegel gewählt. Die bei unterschiedlichen Temperaturen auftretenden, gasförmigen Abbauprodukte konnten nach ihrer Ionisierung in einem nachgeschalteten Massenspektrometer (QMG 421, Balzer) entsprechend Ladung z und Masse m aufgetrennt werden. Da diesem Gerät maximal 19 Kanäle zur Datenaufnahme zur Verfügung standen, mußte vorher jeweils das zu beobachtende Verhältnis von atomarer Masse m zu spezifischer Ladung z ausgewählt werden. Aufgrund der eingesetzten Chemikalien und möglichen Fragmentierungsreaktionen war ein Nachweis von Fragmenten der folgenden Werte für m/z interessant: 1, 2, 14, 15, 16, 17, 18, 27, 28, 29, 31, 32, 40, 44, 45, 46, 59, 60 und 88. Die Untersuchungen wurden mit ungesinterten und gesinterten (500 °C) Zinkoxidkolloiden an Luft und unter Argonatmosphäre durchgeführt.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Präparation der Zinkoxid-Partikel

Die elektrochemischen Eigenschaften von Elektroden sind stark von den Zuständen an der Phasengrenze zur Elektrolytlösung abhängig. Im Falle partikulärer Filme ist somit eine genaue Kenntnis der Teilchenoberfläche sinnvoll. Diese bildet sich während des Kristallitwachstums und kann sich im Verlauf des Beschichtungsprozesses und des Sinterns verändern.

Die Präparation der Zinkoxidteilchen läuft vereinfacht dargestellt in drei Schritten ab:

- Reaktion der Edukte zu einem molekularen Vorläufer
- Hydrolyse und Polykondensation des Vorläufermoleküls zu einem kleinen Zinkoxidkristalliten (ggf. unter Beteiligung eines Stabilisators)
- Alterung und Wachstum der Zinkoxidteilchen

In der ersten Phase wird das bei 25 °C schwerlösliche Zinksalz im Lösemittel erhitzt, woraufhin sich eine transparente Lösung bildet. Von dieser wird der größte Teil des Lösemittels abdestilliert. Es entsteht ein weißer Niederschlag, der auch nach erneutem Einstellen des anfänglichen Mischungsverhältnisses nicht wieder in Lösung geht. Diese Suspension wird nun auf 0 °C gekühlt und im darauffolgenden Schritt unter Ultrabeschallung mit dem basischen Hydrolyseagens versetzt, woraufhin die Reaktionsmischung im Verlauf einiger Minuten langsam aufklart. Das weitere Wachstum und die Agglomeration der so entstandenen, kleinen Zinkoxidpartikel erfolgt nach Wasserzugabe knapp unterhalb des Lösemittelsiedepunktes, wobei ein voluminöser Niederschlag ausfällt.

In Abb. 4 sind Absorptionsspektren von Zinkoxidkolloiden direkt nach der Hydrolyse, nach der Agglomeration und nach Altern der agglomerierten Teilchen gezeigt. Das Spektrum der sofort nach der Hydrolyse vermessenen Probe weist eine gegenüber der Festkörperbandkante (bei 368 nm) um etwa 40 nm blauverschobene Absorption auf. Zudem zeigt der Graph eine deutliche Strukturierung, nämlich ein Maximum an der Bandkante bei 330 nm und eine Schulter bei 275 nm. Bei letzterer könnte es sich um einen höheren excitonischen Übergang handeln. In der Literatur wird diese Schulter der Absorption sehr kleiner Partikel (kleiner als 2 nm) zugeschrieben [42]. Das Spektrum des mit Wasser versetzten und das des gealterten Kolloids ähneln sich, die geringfügigen Unterschiede lassen sich mit unterschiedlichen Verdünnungen erklären, welche aus der inhomogenen Konsistenz der Reaktionslösungen resultieren. Die Energie der Bandlücke des Halbleiters ergibt sich aus den Absorptionsspektren zu 3,43 eV (entsprechend 362 nm), eine Strukturierung der Spektren wird nicht beobachtet. Diese weisen in einem



ABBILDUNG 4: Absorptionsspektren eines Zinkoxidkolloids im Verlauf der Präparation (durchgezogene Linie: 5 min nach der Hydrolyse mit Lithiumhydroxid; gestrichelte Linie: nach Erhitzen und Wasserzugabe; gepunktete Linie: nach Erhitzen und Wasserzugabe, zwei Wochen gealtert).

Wellenlängenbereich, in welchem weder das Zinkoxid noch das Substrat absorbieren, eine erhöhte optische Dichte auf, welche die Folge der starken Streuung des Lichts durch den farblosen Niederschlags ist. Eine Veränderung des Absorptionsspektrums durch nachfolgendes Waschen und Zentrifugieren der ausgefällten Partikel wurde nicht beobachtet.

In der Literatur finden sich unterschiedliche Angaben bezüglich des molekularen Vorläufers, der sich beim Kochen von Zinkacetat in Ethanol bildet: Spanhel und Mitarbeiter vermuten aufgrund einer Elementaranalyse sowie aufgrund von massenspektroskopischen und FTIR-Daten, daß es sich bei diesem um einen Komplex der Form $[Zn_{10}O_4(OAc)_{12}]$ handelt, assoziiert mit zwei Wassermolekülen und zehn Ethanol-Liganden [53, 54]. (Dieses Molekül besteht aus vier eckenverknüpften Zn_4O -Tetraedern, die ihrerseits einen Tetraeder von etwa 640 pm Kantenlänge bilden [55], in dessen Mitte sich ein tetraedrischer Hohlraum befindet.) Meulenkamp identifiziert den Vorläufer mittels Röntgenbeugung als wasserfreies Zinkacetat [56], wobei er davon ausgeht, daß das vorhandene Kristallwasser als Azeotrop mit dem Ethanol abdestilliert wird. Aus diesem Grund verzichtet der Autor bei seiner Präparationsvorschrift auf das Rückflußkochen und Destillieren und setzt stattdessen wasserfreies Acetat ein.

Aus dem Vorläufermolekül bilden sich nach der Hydrolyse kleine Teilchen, deren Abmessungen in der Größenordnung des Bohrschen Excitonenradius des Zinkoxids liegen ($r_B = 1,04$ nm) und die somit eine Aufweitung der Bandlücke gemäß des Größenquantisierungseffektes erfahren.

Wird das transparente Kolloid bei Raumtemperatur aufbewahrt, so tritt nach einigen Tagen ebenfalls eine Fällung auf. Das Absorptionsspektrum dieses Niederschlags ist mit demjenigen identisch, welches nach Wasserzugabe gemessen wird. Dieses Partikelwachstum kann weitgehend unterbunden werden, wenn die Probe im Gefrierschrank gelagert wird. Dieselbe drastische Verlangsamung des Wachstums zeigte eine Präparation bei niedrigen Temperaturen (-40 °C), in deren Verlauf eine Teilchenbildung erst nach etlichen Stunden zu beobachten war. Im Einklang mit diesen Ergebnissen führte eine Darstellung von Zinkoxidteilchen in der Siedehitze sofort nach Einbringen des Hydroxids zu einem Niederschlag, dessen Absorptionsspektrum auf große Partikeldurchmesser schließen läßt. Bei der Kristallitbildung und beim Wachstum (bzw. der Agglomeration) handelt es sich somit um thermisch aktivierte Prozesse.

Nach kurzzeitigem Erhitzen auf Temperaturen knapp unterhalb des Siedepunktes des Ethanols zeigen die Absorptionsspektren der Kolloide, daß die Teilchengröße zugenommen hat. Das Wachstum ist von den Heizbedingungen und von der Dauer abhängig, in welcher die Zugabe erfolgt: Längeres Hochheizen, höhere Temperaturen sowie eine längere Heizdauer resultieren jeweils in schnellerem Partikelwachstum. Wird nun zu einer solchen gewachsenen Probe Wasser hinzugefügt, so fallen die Partikel aus der Lösung aus. Abgesehen von einer zusätzlichen Streuung unterscheiden sich die Absorptionsspektren der in Lösung gewachsenen Teilchen nicht von denen des ausgefällten Kolloids. Ein weiteres Partikelwachstum während der Fällung kann also ausgeschlossen werden. Bei dem Niederschlag handelt es sich somit um Agglomerate, welche aus einzelnen, elektronisch separierten Teilchen bestehen. Erfolgt eine Zugabe nur tropfenweise oder ohne Erwärmen der kolloidalen Lösung, so ist der Niederschlag selbst durch Zentrifugieren nur schwer abzutrennen. Wird das Wasser zügig bei Temperaturen von etwa 65 $^{\circ}\mathrm{C}$ hinzugefügt, so setzen sich die Agglomerate schnell ab und können durch erneutes Suspendieren und Zentrifugieren gereinigt werden.

Vor der Hydrolyse sind sowohl die metallhaltige Verbindung wie auch das Lithiumhydroxid nicht vollständig im Lösemittel gelöst, sondern dispergiert. Um einen Einfluß der einzelnen Parameter auf die Kolloidbildung von Anfang an beobachten zu können, ist eine homogene Reaktionsführung von Vorteil. Deshalb wurde ein Modellsystem gesucht, welches sofort nach Beginn der Hydrolyse eine Beobachtung des Ablaufs mit optischen Methoden gestattet, ohne die eigentlichen Vorgänge zu verändern. Es wurde in Abänderung der eigentlichen Reaktion eine alkoholische Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid verwendet, wodurch unmittelbar nach der Hydrolyse eine vollständig transparente Lösung gewonnen wurde. Erst nach mehrtägigem Altern bei Raumtemperatur trat bei solcherart hergestellten Proben wieder eine Trübung auf.

Abb. 5 zeigt die im Verlauf dieser Reaktion aufgenommenen Spektren. Das unmittelbar nach der Hydrolyse gemessene Spektrum weist eine Absorptionskante mit einem Maximum bei 305 nm auf. Die hierbei gebildeten Teilchen waren also deutlich kleiner als die bei der Präparation mit Lithiumhydroxid. Im Transmissionselektronenmikroskop waren keine Partikel zu erkennen, jedoch war es bereits problematisch, von den größeren, mit Lithiumhydroxid hergestellten Proben im TEM eindeutige Abbildungen zu erhalten. Eine Auswertung des energiedispersi-



ABBILDUNG 5: Absorptionsspektren eines mit Tetramethylammoniumhydroxid hergestellten Zinkoxidkolloids im Verlauf der Präparation (direkt nach der Hydrolyse, nach 4 Tagen und nach zwei Wochen aufgenommen).

ven Röntgenfluoreszenzspektrums eines solchen kleineren Kolloids zeigt hingegen, daß in der Probe Zink und Sauerstoff im Mengenverhältnis von etwa 1 : 1 vorliegen. Dies deutet darauf hin, daß sich auch bei dieser Umsetzung Zinkoxidpartikel bilden.

Während des Alterns bei Raumtemperatur verschiebt sich die Absorptionskante kontinuierlich zu größeren Wellenlängen hin. So befindet sich nach vier Tagen das Maximum bei 330 nm, eine Schulter ist bei etwa 275 nm zu erkennen. Nach dieser Zeit sind die aus der Hydrolyse mit Tetramethylammoniumhydroxid entstandenen Teilchen auf eine Größe angewachsen, die etwa dem Durchmesser der Partikel unmittelbar nach der Hydrolyse mit Lithiumhydroxid entspricht. Zwei Wochen später besaß das Kolloid ein Spektrum, dessen Absorptionskante auf 352 nm und dessen Schulter auf 313 nm verschoben ist. Sowohl Maximum als auch Schulter sind nicht mehr so deutlich ausgeprägt wie bei den lediglich vier Tage gealterten Teilchen. Wie die geringfügig angehobene Grundlinie zeigt, streut diese Probe zudem das Licht, die Partikel sind also teilweise ausgefallen. Mit Hilfe von Differenzspektren wurde der Niederschlag größeren Zinkoxidkolloiden (Bandkante bei etwa 360 nm) zugeordnet, welche im Verlauf des Alterns aus kleineren Teilchen gewachsen sein müssen.

Die Bildungsreaktion der Kolloide erfolgt also für beide Präparationen in zwei Einzelschritten: Zuerst entstehen unmittelbar nach der Hydroxidzugabe kleine Kristallkeime. Innerhalb dieses Verlaufs wird die Suspension dann transparent, wenn die schwerlöslichen Edukte verbraucht sind. Danach wachsen diese Partikel beim Altern, mehrere einzelne Teilchen lagern sich zusammen und die Probe trübt sich wieder. Der erste Schritt läuft bei den mit Lithiumhydroxid präparierten Systemen langsam ab, da der Umsatz unter anderem von der Geschwindigkeit abhängig ist, mit der beide Edukte in Lösung gehen. Wird eine gelöste organische Base verwendet, so verläuft die Keimbildung deutlich schneller: Sofort nach der Zugabe wird die Lösung transparent, das Absorptionsspektrum ist gegenüber dem makroskopischen Materials stark blauverschoben und deutet somit auf sehr kleine Teilchen hin. Da die Base bereits in Lösung befindlich ist da und das Zinkacetat ebenfalls zu einem großen Teil schon im Ethanol gelöst ist (zu etwa 90 %; Löslichkeit des Dihydrats bei Raumtemperatur etwa 91 mmol/l [49]), läuft die Reaktion also fast in homogener Phase ab. Dabei bilden sich sehr schnell eine Vielzahl an kleinen Kristalliten gleichzeitig. Diese Nukleation läuft deutlich schneller ab als die nach der Hydrolyse mit Lithiumhydroxid. Das dabei entstehende Kolloid ist nicht stabil sondern noch reaktiv, da im Verlauf der nächsten Tage ein Teilchenwachstum eintritt.

Eine Auswertung der verschiedenen Versuchsreihen erfolgte durch eine qualitative Interpretation der Absorptionsspektren sowie der Fluoreszenz.

Variation der Konzentrationen: Bei der Präparation kolloiddisperser Systeme sind üblicherweise die Eigenschaften der erzeugten Phasen stark von den Konzentrationsverhältnissen der Reaktanden abhängig. Um einen solchen Einfluß bei der Herstellung nanometergroßer Zinkoxidteilchen zu quantifizieren, wurden zwei Konzentrationsreihen untersucht:

In der ersten wurde die Gesamtkonzentration variiert, wobei das molare Verhältnis von Zink- zu Hydroxidionen konstant gehalten wurde. Die Zinkkonzentrationen betrugen hierbei 10, 30, 60, 100 und 500 mmol/l. Geringe Mengen an Zinkacetat lösten sich dabei vollständig in Ethanol, ab einer Konzentration von 0,1 mol/l lagen getrübte Suspensionen vor. Unmittelbar nach Zugabe des Tetramethylammoniumhydroxids wurden alle Lösungen transparent, im Verlauf des weiteren Teilchenwachstums bildete sich ein farbloser Niederschlag. Dieser trat bei der konzentriertesten Reaktionsmischung bereits nach wenigen Minuten auf, bei den anderen hingegen erst nach einigen Tagen. Die unmittelbar nach der Hydrolyse aufgenommenen Spektren der Probe mit der größten Konzentration weisen eine niedrige Absorption auf, welche bezüglich ihrer spektralen Lage etwa mit der übereinstimmt, welche gealterte Standard-Kolloide besitzen. Es bildet sich somit hierbei eine geringe Menge großer Teilchen. Ihre Absorption nimmt im Verlauf des Alterns an Intensität zu, ohne daß sich deren spektrale Lage ändert. Die anfängliche Teilchengröße bei niedrigeren Konzentrationen hingegen ist für alle Proben ungefähr gleich groß, sie unterscheiden sich nur bezüglich der optischen Dichte gemäß den Konzentrationen. Beim weiteren Wachstum bildet sich ein Unterschied heraus: Alle kolloidalen Systeme bis auf das verdünnteste weisen ein gleiches Wachstum auf, bei der niedrigsten Konzentration wachsen die Partikel dagegen nicht so schnell. Dafür zeigen die während des Alterns aufgenommenen Absorptionsspektren, daß dort mindestens zwei Teilchenarten unterschiedlicher Größe entstehen.

Die Nukleation und das anfängliche Wachstum der Teilchen unmittelbar nach der Hydrolyse stellt sich somit im Gegensatz zu vielen anderen kolloidchemischen Synthesen nicht als ein diffusionskontrollierter Ablauf dar, auf den durch eine Änderung der Metallsalzkonzentration signifikant Einfluß genommen werden kann. Wie die temperaturabhängigen Messungen zeigen, handelt es sich beim Wachstum selbst aber um einen thermisch aktivierbaren Prozeß, beispielsweise eine Diffusion.

In einer zweiten Konzentrationsreihe wurde bei konstanter Konzentration der Zinkionen die des Hydrolyseagens verändert. Es resultierten somit molare Verhältnisse von 1: 0,28, 1: 0,7, 1: 1,0, 1: 1,4 und 1: 4,2 (Zn²⁺ : OH⁻). Nach der Hydrolyse wurden alle Suspensionen schnell transparent. Nach etwa 30 min bildete sich bei der Lösung mit dem größten Hydroxidgehalt ein Niederschlag, bei den anderen Konzentrationen hingegen erst im Verlauf einiger Tage. Auch in dieser Konzentrationsreihe weisen alle Proben bis auf die mit der höchsten und der niedrigsten Konzentration eine gleiche anfängliche Partikelgröße und ein ähnliches Wachstum auf. Bei der kleinsten wie bei der größten Konzentration entstehen direkt nach der Hydrolyse etwas größere Teilchen mit einer Absorptionskante bei etwa 325 nm. Die Absorption der Probe mit dem niedrigsten Hydroxidanteil ändert sich danach kaum noch, bei dem Kolloid mit dem höchsten Hydroxidgehalt hingegen bilden sich während des Alterns große Zinkoxidkolloide (Absorptionskante bei etwa 355 nm).

Variation des Lösemittels: Es wurde die Kolloidbildung in Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol und tert-Butanol (2-Methyl-2-Propanol) verfolgt, in letzterem Lösemittel aufgrund des Schmelzpunktes von 25,5 °C nicht im Eisbad, sondern bei 30 °C. Die Löslichkeit des Zinkacetats nimmt mit dem polaren Charakter des Lösemittels zu. Den gleichen Trend weist nach der Hydrolyse das Wachstum der Teilchen auf: Je größer das Dipolmoment des Alkoholmoleküls ist, desto größere Partikel bilden sich anfänglich und desto schneller wachsen diese und fallen aus. Dem Methanol kommt in dieser Reihe eine Sonderstellung zu, da sich nicht nur das Zinkacetat vollständig in diesem Medium löst, sondern auch direkt nach Zugabe der Base in den Absorptionsspektren keine Bildung von Zinkoxidteilchen erkennbar ist. Diese zeigen sich in geringer Menge erst nach einigen Stunden, zusammen mit dem Auftreten eines farblosen Niederschlags. Die Absorptionskante dieser sehr kleinen Partikel liegt bei etwa 290 nm und ist die am stärksten blauverschobene in dieser Untersuchung. Methanol komplexiert die Zinkionen und kann diese so fest binden, daß bei der Hydrolyse zunächst keine Reaktion eintritt und eine Kristallkeimbildung nur sehr langsam vonstatten geht. Die Komplexierung geht sogar so gut, daß selbst abgeschiedene und gesinterte Zinkoxidschichten sich in methanolischem Medium zügig auflösen. (Bei Präparationen in noch polareren Lösemitteln wie Formamid, N,N-Dimethylformamid und Aceton geht das Zinkacetat ebenfalls vollständig in Lösung, es wird jedoch über einen Zeitraum von mehreren Wochen keine Teilchenbildung beobachtet.)

Die Absorptionsspektren der mehrere Wochen bei Raumtemperatur gealterten Proben weisen eine Absorptionskante bei 340 nm auf. Es entstehen als Endprodukte also jeweils ähnlich große Teilchen, unabhängig vom verwendeten Alkohol.
Das Lösemittel beeinflußt also das Partikelwachstum nicht wie ein Stabilisator sterisch, indem es fest als Alkoxid an die Oberfläche gebunden ist. Vielmehr ist ein Einfluß über die Löslichkeit der Edukte und des Produktes denkbar, also ein kinetischer Effekt.

Variation des Stabilisators: Obgleich bei der Präparation der Zinkoxidteilchen kein Stabilisator gesondert hinzugefügt wird, bilden sich nach der Hydrolyse nur Zinkoxidteilchen einer bestimmten Größe. Abgesehen vom bereits diskutierten stabilisierenden Einfluß des Lösemittels kann eine Stabilisierung nur von den ionischen Bestandteilen der Reaktionsmischung ausgehen. Ein makroskopischer Zinkoxidkristall besitzt bei einem pH-Wert von $9,0 \pm 0,3$ eine gleich große Anzahl positiver wie negativer Oberflächengruppen [57], ist also nach außen hin ungeladen (Bahnemann bestimmte für wäßrige Zinkoxidkolloide ähnlicher Größe einen Wert von pH $9,3 \pm 0,2$ [41]). Bei einem positiveren pH-Wert von 8,2 befinden sich mehr Protonen als Hydroxidionen an der Oberfläche, diese ist also schwach positiv geladen [42]. Ein stabilisierender Einfluß wird also eher von den Anionen als von den Kationen in der Lösung erwartet.

Für nähere Hinweise auf eine Stabilisierung durch Anionen wurden Präparationen mit unterschiedlichen Zinksalzen durchgeführt (Bromid, Chlorid, Perchlorat, Nitrat, Sulfat, Acetat und Propionat). Alle anorganischen Salze sind in Ethanol löslich, jedoch trübt sich eine Zinksulfatlösung im Verlauf einiger Minuten ein. Eine Absorption entsprechend kolloidalem Zinkoxid wird für solche Suspensionen jedoch nicht beobachtet. Das Acetat und das Propionat sind bei Raumtemperatur nur bedingt in Ethanol löslich.

Nach der Hydroxidzugabe klart die Zinkpropionatlösung sehr schnell auf, die Acetatlösung ein wenig langsamer. Aus den transparenten Lösungen der anorganischen Anionen bildet sich unmittelbar nach der Zugabe ein weißer Niederschlag, dessen unspezifisches Absorptionsspektrum nicht auf kleine Zinkoxidteilchen hindeutet. Direkt nach der Hydrolyse zeigen nur die Absorptionsspektren der organometallischen Zinksalze eine Teilchenbildung an; dabei führt das raumerfüllendere Propionat zu kleineren Kolloiden als das Acetat. Nach einer halben Stunde ist auch bei den halogenhaltigen Proben erkennbar, daß sich im Niederschlag Partikel gebildet haben. Diese weisen jedoch im Gegensatz zu den mit organischen Salzen hergestellten Proben mehrere ausgeprägte Schultern auf, die Reaktion führt zu unterschiedlichen Teilchengrößen und ist somit unspezifischer. Eine Ausnahme bilden hierbei die Partikel, welche aus Zinkbromid hergestellt werden: Obgleich auch in diesem System unterschiedliche Teilchengrößen nebeneinander vorliegen, ist die hauptsächlich vertretene Spezies sehr klein (Absorptionskante bei 303 nm) und zeigt über Stunden keine nennenswerte Größenänderung. Die Präparation mit dem größten Anion führt bei Raumtemperatur somit zu vergleichsweise stabilen Proben.

Nach mehrtägigem Wachstum bilden sich in den Lösungen der organischen und der halogenhaltigen Zinksalze große Teilchen (Absorptionskante bei etwa 350 nm) und fallen aus. Bei den halogenhaltigen Säureresten liegen diese jedoch neben kleineren Partikeln in einer polymodalen Verteilung vor. Aus Zinksulfat- und Zinknitratlösungen entstehen selbst nach mehrtägigem Altern keine Kolloide. Somit liegt eine Größenkontrolle über die Größe des Anions nahe, jedoch wurde ein systematischer Effekt nur bei den beiden Salzen organischer Säuren festgestellt.

Um einen Einfluß größerer Mengen dieser Anionen zu untersuchen, wurden die Reaktionsmischung mit Natriumsalzen verschiedener organischer Säuren (Natriumformiat, Natriumacetat, Natriumpropionat, Natriumoxalat und Natriumcitrat) im Verhältnis 1 : 4 (Zn²⁺ : A⁻) versetzt.

Die Absorptionsspektren zeigen, daß unmittelbar nach der Hydrolyse die Partikel um so kleiner sind, je sperriger die Säurereste sind. Dabei entstehen mit Formiat und Acetat ähnliche Teilchengrößen, Propionat, Oxalat und Citrat führt zu geringfügig kleineren Kolloiden (die Absorptionskanten sind bei Propionat um 5 nm, bei Oxalat um 10 nm und bei Citrat um 15 nm gegenüber denen der mit Acetat und Formiat hergestellten Proben blauverschoben). Während des weiteren Wachstums verwischen diese Unterschiede jedoch, nach bereits einer Stunde sind die Absorptionsspektren nicht mehr zu unterscheiden. Ein Einfluß der unterschiedlichen Säurestärken der freien organischen Säuren wurde nicht beobachtet. Es scheint also so, als ob die einzelnen Anionen ebenso wie das Lösemittel durchaus in den Wachstumsprozeß eingreifen. Aufgrund ihrer geringen Größe erscheint jedoch eine sterische Abschirmung, wie sie hochmolekulare Verbindungen zeigen können [58, 59], ebensowenig wahrscheinlich wie eine Wirkung als fest gebundene, selektive Liganden [12, 13].

Variation des Hydrolyseagens: Um einen Einfluß der Base bei der Hydrolyse zu untersuchen, wurden Präparationen mit unterschiedlichen Hydroxiden durchgeführt. Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid wurden als Feststoffe oder als Lösungen (in Ethanol und Methanol, Lithiumhydroxid ließ sich in Ethanol nur suspendieren) zu den Zinkacetatsuspensionen hinzugegeben, Tetramethylammoniumhydroxid in methanolischer und ethanolischer Lösung seines Pentahydrats und Tetrabutylammoniumhydroxid als Lösung in Methanol.

Nach der Zugabe der gelösten Basen wurde sofort ein Aufklaren der Reaktionsmischungen beobachtet. Dies trat allerdings ebenfalls auf, wenn die Zinkacetatsuspensionen mit der gleichen Menge reinen Methanols versetzt wurden, nicht hingegen bei einem entsprechenden Volumen an Ethanol.

Die Absorptionsspektren zeigen, daß die resultierende Partikelgröße sowie das Wachstum unabhängig vom verwendeten Kation der Lösungen sind, wohingegen durch die Wahl des Lösemittels geringfügig auf die anfänglich gebildete Teilchengröße Einfluß genommen werden kann. Die Absorptionsmaxima der methanolischen Hydrolyseagentien weisen gegenüber denen der ethanolischen eine Blauverschiebung von etwa 10 nm auf und sind somit kleiner. Wie im vorletzten Abschnitt beschrieben, wird bei Verwendung von reinem Methanol als Lösemittel unmittelbar nach der Hydrolyse keine Partikelbildung beobachtet. Die Unterschiede in der Bildungsgeschwindigkeit bei einer Präparation in Methanol und einer, bei der nur die Base in einer geringen Menge Methanol gelöst ist, lassen sich mit den verschiedenen Volumenanteilen an Methanol (bei einer in Methanol gelösten Base weniger als 15 %) erklären.

Werden die anorganischen Basen in fester Form der Reaktionsmischung beigefügt, so klärt sich das mit Lithiumhydroxid hergestellte System im Verlauf einiger Minuten, bei Verwendung von Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid bleiben die Suspensionen trübe. Die Spektren der Proben, welche mit festem Natrium- bzw. Kaliumhydroxid präpariert wurden, besitzen eine um etwa 10 nm rotverschobene Absorptionskante gegenüber solchen, die bei Verwendung gelöster Basen resultierten.

Das Wachstum der Teilchen wird somit nicht durch das Kation der Base beeinflußt. Wird diese als Festkörper eingebracht und muß somit vor der Hydrolyse erst in Lösung gehen, so resultieren größere Kolloide als bei Verwendung einer gelösten Base, was kinetisch mit der intensiveren Durchmischung nach der Zugabe und somit mit der Bildung von mehr Kristallisationszentren zu Anfang der Reaktion erklärt werden kann.

Zusammenfassung der präparativen Ergebnisse: Aus einem molekularen Vorläufer, einem Zink-Komplex mit Acetat-Liganden, bilden sich die Teilchen in zwei unterschiedlichen Prozessen: Bei der Nukleation entstehen neue Kristallite, und während des Alterns wachsen diese. Beide Abläufe konkurrieren dabei miteinander. Um möglichst monodisperse Teilchen zu erzeugen ist also eine Reaktionsführung vorteilhaft, bei der zuerst ausschließlich eine Partikelbildung eintritt, gefolgt von einer Phase schnellen, gleichmäßigen Wachstums, in der keine weitere Neubildung mehr auftreten sollte. Thermodynamisch ist ein Teilchenwachstum begünstigt, da sich in seinem Verlauf die stoffmengenbezogene Oberfläche und somit auch die freie Enthalpie verringert. Eine Kristallkeimbildung ist deshalb aus thermodynamischer Sicht benachteiligt. Die Hydrolyse und die Nukleation sollen folglich kinetisch kontrolliert bei niedrigen Temperaturen ablaufen, das Wachstum hingegen unter wärmeren Bedingungen thermodynamisch kontrolliert. Der in dieser Arbeit gewählte Präparationsweg kommt demnach einem solchen Verfahren nahe.

Zusätzlich wird eine Kristallkeimbildung direkt nach der Hydrolyse durch Verwendung einer bereits in Lösung befindlichen Base favorisiert. Die Verfügbarkeit des Hydroxids ist (innerhalb gewisser Grenzen) somit anfangs für die Präparation kleiner Teilchen wichtig, nicht mehr hingegen beim weiteren Wachstum.

Die Partikelbildung wird teilweise von Anionen gesteuert, welche an der positiv geladenen Oberfläche adsorbiert sind. Handelt es sich bei diesen um anorganische Ionen, so wird durch die Ladungskompensation die elektrostatische Abstoßung zwischen den Teilchen verringert, es lagern sich bereits sehr kleine Partikel aneinander und fallen aus. Organische Anionen hingegen stabilisieren das Kolloid; sie sind mit den Carboxylgruppen an die Partikeloberfläche gebunden und die nach außen gerichteten Alkylreste verhindern eine Annäherung der Teilchen aneinander (zumindest so weit, daß keine Agglomeration auftritt und das Kolloid gelöst bleibt). Außerdem kann die Stabilität einer aus Zinkionen und Anionen bestehenden, komplexartigen Vorstufe bei der Nukleation von Bedeutung sein. Ein Wachstum kann von all diesen Stabilisatoren jedoch nicht verhindert werden, da die sterische Abschirmung nicht groß genug ist, um kleine, monomere Einheiten von der Partikeloberfläche fernzuhalten.

Das Lösemittel wirkt in diesem Ablauf vermutlich über die Löslichkeit der Zink-Vorstufe auf eine Teilchenbildung ein: Je mehr Zink direkt nach der Hydrolyse in Lösung vorliegt, desto mehr Kristallkeime bilden sich gleichzeitig und desto weniger Material steht für das weitere Wachstum zur Verfügung; die Partikel sind somit kleiner und wachsen langsamer.

Das Wachstum des Kolloids stellt sich in diesem Bild als ein Ablauf dar, der vom Stofftransport bzw. der Reaktion abhängig ist. Wong und Mitarbeiter führten Untersuchungen zum Wachstum alkoholischer Zinkoxidkolloide durch, dessen Ergebnisse die Autoren zu der Annahme führten, daß es sich dabei um einen Prozeß entsprechend der Ostwald-Reifung handelt [60]. Bei diesem Vorgang führen Unterschiede in der lokalen Konzentration aufgrund verschiedener Oberflächenkrümmungen zu einem Konzentrationsgradienten, der einen Stofftransport von einem Bereich mit starker Krümmung (kleine Teilchen) zu einem mit geringer Krümmung (große Teilchen) zur Folge hat: Große Teilchen wachsen somit auf Kosten kleinerer. Gemäß der Theorie von Lifshitz, Slyozov und Wagner läuft dieser Prozeß diffusionskontrolliert ab [61, 62]. Eine Temperaturerhöhung würde den Materialaustausch zwischen zwei Teilchen beschleunigen und so zu einem schnelleren Wachstum führen.

Zusätzlich lagern sich unter diesen Bedingungen einzelne Teilchen aneinander und agglomerieren, ohne daß sie miteinander fusionieren. In der Lösung liegt mehr Lithiumhydroxid vor und ebenfalls mehr an der Oberfläche gebundenes Acetat, das im Gleichgewicht zur Essigsäure reagieren kann. Letztere kann desorbieren und trägt so nicht mehr zur Stabilität des Kolloids bei.

Homogene Schichten konnten ausschließlich mit Kolloiden erzielt werden, welche in ethanolischer Lösung mit Lithiumhydroxid hergestellt wurden. Bei Verwendung anderer Zinksalze oder anderer anorganischer Basen bildete sich nach Wasserzugabe ein klumpiger Niederschlag. Dieser resultierte nach der Belackung in einem ungleichmäßig bedeckten Substrat, auf dem sich an einigen Stellen dicke Brocken befanden, an anderen Stellen nur wenig oder gar kein Material. Wurden hingegen andere Lösemittel, organische Basen oder zusätzliche organische Stabilisatoren eingesetzt, so konnte zwar eine homogene Belegung erreicht werden, jedoch besaßen die Filme nach dem Sintern aufgrund ihres hohen Anteils an organischen Adsorbaten ein fleckiges Aussehen, zum Teil mit Kohlenstoffeinschlüssen.

3.2 Topologie der durch Belackung gewonnenen Schichten

Die Präparation der Schichten erfolgte in einer Belackungsanlage. Dazu wurde das Substrat mit dem ausgefällten Kolloid bedeckt und der größte Teil der aufgetragenen, viskosen Zinkoxidsuspension bei einer hohen Umdrehungsgeschwin-



ABBILDUNG 6: Absorptionsspektren eines ITO-Glases vor dem Beschichten (durchgezogene Linie) und nach acht sukzessiven Belackungen (von links nach rechts).

digkeit abgeschleudert. Die resultierenden Schichten sind optisch transparent und erscheinen relativ homogen.

Im Folgenden wird dargestellt, welchen strukturellen Aufbau die im Verlaufe dieses Prozeß erhaltenen, kolloidalen Schichten besitzen. Dabei wurde mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie und der Profilometrie ihr Aussehen auf der Mikrobis Millimeterskala untersucht; die Rasterkraftmikroskopie ermöglichte ein Betrachten der partikulären Strukturen im Nanometerbereich.

Ein Ziel der Präparation bestand darin, dicke Zinkoxidschichten herzustellen. Dazu wurden die ITO-Substrate mehrmals hintereinander belackt und getrocknet. Die Absorptionsspektren einer solchen Aufeinanderfolge sind in Abb. 6 gezeigt. Gegenüber dem blanken ITO-Substrat nimmt die Absorption mit jeder Belackung zu, bis nach etwa sieben Beschichtungen nur noch ein geringer Zuwachs der optischen Dichte beobachtet wird. So dicke Schichten lassen zu wenig Licht hindurch, als daß dieses noch instrumentell exakt verarbeitet werden kann. Eine optische Dickenbestimmung gemäß dem Lambert-Beer-Gesetz ist somit auf dünnere Schichten beschränkt. Mechanische Verfahren wie die Profilometrie unterliegen hingegen nicht dieser Beschränkung.

Mit der Profilometrie kann ortsaufgelöst die Gesamtdicke der jeweiligen Schichten untersucht werden. Bei diesem Verfahren wird eine dünne Meßspitze eindimensional über die Probenoberfläche gezogen und die auf diese Nadel wirkende Kraft gemessen. Für eine Schichtdickenbestimmung ist eine Probe erforderlich, in der ein Teil nicht beschichtet ist und das Substrat frei liegt. Das Substratniveau dient hierbei als Null-Linie. Dazu wird an verschiedenen Positionen einer Probe die Zinkoxidschicht abgekratzt und das so entstandene Höhenprofil gemessen. Durch



ABBILDUNG 7: Höhenprofile unterschiedlich häufig belackter Zinkoxidschichten in Randnähe. Oberer Teil: nach einmaliger, zweimaliger und dreimaliger Belackung mit einer konzentrierten, viskosen Suspension; unterer Teil: nach zweimaliger, viermaliger und sechsmaliger Belackung mit einer verdünnten, niederviskosen Suspension.

einen Vergleich vieler, unterschiedlich hergestellter Schichten können Informationen über den Beschichtungsvorgang gewonnen werden.

Im Verlauf der Präparation werden die noch feuchten, zentrifugierten Kolloide mit Ethanol aufgeschlämmt, um in der Belackung eine optisch gleichmäßige Schicht zu erhalten. Aufgrund der Restfeuchte des Niederschlags ist die sich einstellende Gesamtkonzentration jedoch nicht exakt reproduzierbar. In Abb. 7 sind Höhenprofile dargestellt, die am äußeren Rand des Substrats nach Beschichten mit unterschiedlich konzentrierten und somit auch unterschiedlich viskosen Suspensionen gemessen wurden. Der untere Teil des Diagramms gibt die Belegung des ITO-Glases nach zweimaligem, viermaligem und sechsmaligem Beschichten mit einer verdünnten kolloidalen Zinkoxidsuspension wieder, im oberen Teil sind die resultierenden Schichtdicken nach einem, zwei und drei Belackungsschritten mit einem konzentrierteren Ausgangskolloid derselben Teilchen abgebildet.

Mit beiden Suspensionen wird ein annähernd lineares Ansteigen der Dicke des Zinkoxidfilms mit den einzelnen Beschichtungen erzielt: Im Falle des niederviskosen Kolloids wächst die Schicht etwa 60 nm pro Belackung, bei der Suspension mit der höheren Viskosität hingegen um 200 nm pro Belackung. Die Belegung mit der niederviskosen Suspension hat somit pro Beschichtung eine deutlich geringere Schichtdicke zur Folge als bei Verwendung der viskoseren Suspension. Der lineare Zuwachs steht im Einklang mit dem aus den Absorptionsspektren ermittelten Dickenzuwachs pro Beschichtungsschritt.

Bei der Präparation dicker Schichten ist es von Vorteil, wenige Beschichtungen mit einem möglichst viskosen, homogenen Kolloid durchzuführen. Obgleich sich ähnliche Schichtdicken auch nach häufiger Belackung mit einer niederviskosen Suspension erzielen lassen, sind die so hergestellten Schichten meistens stark getrübt. Mit einem hochviskosen Kolloid wurden in einem Belackungsschritt homogene Schichten von maximal 400 nm Dicke präpariert. Zehnmaliges Wiederholen dieses Vorgangs resultierte in ungefähr 4 μ m dicken, transparenten Schichten, die das Licht nur leicht streuen.

Beide Probenserien weisen kein gleichmäßiges Höhenprofil auf, die einzelnen Filme sind also über die gesamte Probe nicht einheitlich dick. Eine Beschichtung mit einem niederviskosen Kolloid hat am Substratrand eine etwa 1 mm breite Aufwerfung zur Folge. In der Substratmitte verbleiben deutlich weniger Partikel. Die dünnflüssige Lösung haftet beim Aufbringen besonders stark am ITO-Rand an. Die Zinkoxidteilchen sind beim Abschleudern der Flüssigkeit noch suspendiert und werden durch die Rotation zum Rand hin transportiert, bevor sie niedersinken und auf dem ITO-Glas festhaften können. Die Folge der Beschichtung mit einem verdünnten Kolloid ist eine talartige Form der Probe. Eine Belackung mit einer viskoseren Lösung weist am Substratrand eine geringere Höhe als in der Substratmitte auf. In der Suspension liegen die einzelnen Teilchen stark agglomeriert vor, so daß diese sich schnell auf der ITO-Oberfläche abscheiden. Bei der Belackung wird dieses Sediment aufgrund der höheren Gesamtmasse der Agglomerate und aufgrund der größeren Entfernung zur Rotationsachse und somit größeren Trägheit am Rand stärker abgeschleudert, es ergibt sich eine bergartige Form. Je mehr Beschichtungsschritte durchgeführt werden, desto mehr gleichen sich beide Profile an. Die beiden unterschiedlichen Strukturen sind schematisch in Abb. 8 dargestellt.

Ein solches Bild ist konsistent mit einem von Bornside und Mitarbeitern entwickelten Modell, welches die Filmbildung eines Belackungsprozeß in vier unterschiedliche Phasen unterteilt [63]: dem Auftragen des viskosen Mediums, dem Beschleunigen des anfänglich ruhenden Substrats, dem Abschleudern überschüssigen Materials bei konstanter Umdrehungsgeschwindigkeit und dem Verdampfen des Lösemittels. Bei einem konzentrierten partikulären Sol handelt es sich oft um eine Suspension, welche ein nicht-newtonsches Scherverhalten besitzt. Für hohe Teilchenkonzentrationen ist beim Beschleunigen die Scherkraft in der Probenmitte geringer als am Rand, was eine radiale Abnahme der Viskosität zur Folge hat. Verdampft die leichtflüchtige flüssige Phase bereits in diesem frühen Stadium, so nimmt die Dicke des resultierenden Films zur Mitte hin zu. Bei größeren Verdünnungen und einer geringeren Wechselwirkung der Teilchen untereinander ist die Viskosität des Sols von den einwirkenden Kräften unabhängig.



ABBILDUNG 8: Schematische Darstellung zweier belackter Schichten, hergestellt durch eine Beschichtung des Substrats mit einer dünnflüssigen (links) und einer dickflüssigen Suspension.

In diesem Fall wird beim Beschleunigen das Material vom inneren Bereich des Substrats nach außen hin geschleudert und die Schichthöhe nimmt zum Rand hin zu. Theoretisch wäre demnach eine Partikelkonzentration denkbar, bei der sich beide Effekte aufheben und mit der eine gleichmäßige Beschichtung erzielt werden kann. Aufgrund der Restfeuchte des ausgefällten Niederschlags ist eine exakte Konzentration mit dem ethanolfeuchten Kolloid jedoch nicht ansetzbar.

Die Profilometrie ergibt ein quantitatives eindimensionales Abbild einer Schicht. Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie kann die zweidimensionale Oberflächenstruktur eines solchen Systems im Größenbereich einiger Quadratmikrometer untersucht werden. Dazu wurde wiederum von einem beschichteten Substrat ein Teil des Zinkoxids abgeschabt und die Bruchkante sowie die gesamte Oberfläche betrachtet. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer solchen Kante ist in Abb. 9 dargestellt. Auf diesem Bild zeigt sich der Rand als grob zersplitterte Struktur, zudem läßt sich die Gesamtschichtdicke gut zu 5 μ m ermitteln. Das Bruchmuster zeigt, daß sich Zinkoxid beim Herunterkratzen relativ spröde verhält.

Ein Vorteil der Rasterelektronenmikroskopie besteht darin, daß leicht große Bereiche der Oberfläche betrachtet werden können, um so einen qualitativen Eindruck verschiedener Schichten zu erhalten. Bei solchen Untersuchungen zeigen sich die Schichten weitgehend glatt und homogen. Es gibt jedoch bei allen Proben Gebiete, in denen die Oberfläche von tiefen Rissen durchfurcht ist, die zum Teil sogar bis auf das ITO-Glas hinunterreichen. Ein repräsentatives Beispiel einer solchen zerklüfteten Domäne ist auf der linken Seite in Abb. 10 dargestellt. Solche Bereiche treten bei etwa 10 %–15 % der Gesamtoberfläche auf. Da diese Bezirke bei gesinterten und nicht gesinterten Proben vorhanden sind, sind sie wahrscheinlich trocknungsbedingt, beispielsweise aufgrund eines Schrumpfens der aufgequollenen, kolloidalen Matrix beim Verdunsten des Lösemittels (in Analogie zur Synhärese beim Sol-Gel-Verfahren).



ABBILDUNG 9: REM-Aufnahme der Bruchkante einer Zinkoxidschicht. Der Maßstab ist im Bild angegeben.

Auf der rechten Seite von Abb. 10 ist eine Struktur gezeigt, die sich – wenngleich in geringer Anzahl – nur bei gesinterten Schichten findet. Das Substrat ist dort kreisförmig freigelegt, das ganze erscheint wie ein Bombenkrater. Am Rand dieser Gebilde sind die einzelnen Lagen der aufeinanderfolgenden Beschichtungen gut zu erkennen. Die Durchmesser dieser Löcher variieren zwischen 1 μ m und 100 μ m. Wahrscheinlich sammeln sich dort beim Tempern gasförmige Abbauprodukte in Hohlräumen und können nicht entweichen. Beim weiteren Erhitzen dehnen sich diese Gase aus und sprengen so das darüber liegende Material ab, es ereignet sich eine Mikroexplosion. Des weiteren lassen sich bei einigen Schichten flache Stufen und – an den äußeren Rändern des Substrats – größere Materialaufhäufungen beobachten. Letztere entsprechen in Lage und Höhe den bereits in der Profilometrie



ABBILDUNG 10: REM-Aufnahmen zweier zerklüfteter Strukturen auf Zinkoxidschichten. Die Maßstäbe sind im Bild angegeben.

diskutierten Aufwerfungen, die beim Beschichten mit verdünnter Kolloidlösung entstehen. Bei den Stufen könnte es sich um Trocknungsränder handeln, welche sich aus einer konzentrierten Suspension beim Verdunsten des Ethanols zwischen dem Auftragen und Abschleudern bilden.

Die Porosität der kolloidalen Agglomerate auf der Nanometerskala läßt sich grob abschätzen: Nach Auflösen einer bei 300 °C gesinterten Schicht wurde die darin enthaltene Gesamtmenge an Zink polarographisch bestimmt. Für die Probe errechnet sich daraus eine Flächendichte von $5,2 \cdot 10^{-5}$ g/cm². Mit Hilfe des Literaturwerts für die Dichte makroskopischen Zinkoxids (5,7 g/cm³ [64]) ergibt sich so die theoretische Schichtdicke einer kompakten Probe zu 91 nm. In der Profilometrie wurde für diese Probe eine tatsächliche Dicke von 148 nm gemessen. Aus dem Verhältnis dieser beiden Größen erhält man eine Raumerfüllung von 61 %. Eine dichteste Packung mit einer zufälligen Anordnung der einzelnen Kugeln besäße eine Raumerfüllung von ungefähr 64 %, eine dichteste Kugelpackung hingegen 74 % [65]. Die nur geringe Abweichung der experimentell ermittelten Raumerfüllung von der einer zufälligen, dichtgepackten Struktur zeigt, daß in den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichten vermutlich nur wenige Poren existieren, welche einen Durchmesser von mehr als einigen Nanometern aufweisen.

Eine genauere Untersuchung der nanometergroßen Strukturen, die sich aus den Suspensionen beim Eintrocknen bilden, wurde mittels der Rasterkraftmikroskopie (engl. "scanning force microscopy" mit dem Akronym SFM) durchgeführt, einer empfindlichen, zweidimensional abtastenden Profilometrie. Für diese Methode ist es wichtig, ein in Nanometer-Auflösung glattes Substrat zu verwenden; Quarz bzw. ITO-Glas scheiden wegen ihrer natürlichen Oberflächenrauhigkeit aus. Die Unterlage muß an vielen Positionen frei daliegen, da aufgrund der höheren Auflösung bei diesem Verfahren dem Definieren eines Null-Niveaus eine noch größere Bedeutung zufällt als bei der Profilometrie. Selbst unter Einsatz verdünnter Suspensionen der 6 nm großen Teilchen wurden beim Belacken zu große Partikeldichten erhalten und somit konnte die übliche Beschichtungsmethode nicht angewandt werden. Deshalb wurden die Lösungen der 2 nm großen Kolloide im Ultraschallbad in hohe Verdünnung überführt, einige Mikroliter davon auf frisch gespaltenen Glimmer aufgetropft und an Luft eingetrocknet. Hierfür wurden unterschiedliche Konzentrationen verwendet, um so auf die Teilchendichte Einfluß nehmen zu können.

Die SFM-Bilder in Abb. 11 zeigen die Substratbelegung nach Beschichten mit einer im Verhältnis 1 : 1000 und 1 : 10000 verdünnten Suspension 2 nm großer Zinkoxidteilchen. Beide Aufnahmen zeigen flächige Agglomerate, einzelne Partikel sind nicht auszumachen. Die Höhe dieser Strukturen ist ungefähr gleich, doch ist die Dicke nur in einer schlechten Auflösung meßbar, da sich auf beiden Proben vereinzelt hohe Materialansammlungen befanden, weshalb die Oberfläche in einem unempfindlicheren Meßbereich abgerastert werden mußte. Bei diesen Aufwerfungen kann es sich um dreidimensional agglomeriertes Zinkoxid handeln oder aber um beim Eintrocknen auskristallisierte Salze. Die aus dem konzentrierteren



ABBILDUNG 11: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer Zinkoxidschicht (2 μ m x 2 μ m), die Helligkeit nimmt mit der Höhe der Probe zu; links: Verdünnung der Stammlösung von 1 : 1000 (entsprechend einer Zinkionenkonzentration von 100 μ mol/l), rechts: Verdünnung von 1 : 10000 (entsprechend einer Zinkionenkonzentration von 100 μ mol/l).

Kolloid hergestellte Schicht zeigt eine deutlich höhere Belegung mit Zinkoxid als die aus der verdünntere Suspension präparierte. Für das Verdünnen ergibt sich ein Bereich zwischen 1 : 100 und 1 : 10000, bei niedrigeren Konzentrationen wurde keine Partikelbelegung mehr festgestellt.

In Abb. 12 ist erneut die Rasterkraftmikroskopie-Aufnahme eines 1 : 10000 mit Ethanol verdünnten Kolloids gezeigt. Besonders gut sind hier die oben erwähnten, flächigen Strukturen erkennbar. Man sieht außerdem deutlich, daß sich einzelne Lagen nacheinander abgeschieden haben. Da die Belegung mit Zinkoxid jeweils in einem einzigen Belackungsschritt erfolgte, besteht die Möglichkeit, daß die Teilchen bereits in der Suspension in einer zweidimensionalen Form vorliegen.

Bedauerlicherweise konnten mittels Eintrocknen einer kolloidalen Probe nur Abbildungen der kleinen, etwa 2 nm großen Partikel erhalten werden, die größeren, ausgefällten Zinkoxidteilchen resultierten stets in zu hohen Teilchendichten. Da letztere trotz eines mittleren Partikeldurchmessers von etwa 6 nm (der zwei Größenordnungen unter der Lichtwellenlänge liegt!) das Licht streuen, müssen sich beim Wachstum größere Agglomerate aus vielen einzelnen Teilchen gebildet haben. Diese Strukturen verhindern eine homogene, niedrige Bedeckung des Substrats.

In Abb. 13 sind rasterkraftmikroskopische Aufnahmen zweier Zinkoxidproben zu sehen. Die zur Beschichtung verwendete Lösung bestand aus einer hundertfach verdünnten Stammlösung der etwa 2 nm großen Zinkoxidteilchen. Das Bild auf der linken Seite zeigt eine ungesinterte Probe. In dieser relativ hohen Konzentration treten beim Eintrocknen unter anderem lineare Agglomerate unterschiedlicher Länge auf, welche nicht regelmäßig angeordnet sind. Ihre Höhe beträgt



ABBILDUNG 12: Rasterkraftmikroskopie-Bild von Zinkoxidpartikeln (Verdünnung von 1 : 10000 entsprechend 10 μ mol/l Zn²⁺, 4,8 μ m x 4,8 μ m), die Helligkeit nimmt mit der Dicke der Probe zu.

etwa 3 nm, ihre Breite ist deutlich größer (etwa 70 nm-100 nm). Die eingesetzten Teilchen sind kleiner als der Durchmesser der Meßspitze (30 nm), weshalb einzig die Höheninformation die Abmessungen der Probe exakt wiederspiegelt; bei einer lateralen Abbildung wird eine Faltung der Topographie der Probe mit der Spitzengeometrie des Tastkopfes erhalten. Jedoch kann es sich bei den stäbchenartigen Strukturen nicht allein um ein Meßartefakt aufgrund der (in diesem Bild horizontalen) Rasterung handeln, da ihre willkürliche räumliche Verteilung gegen ein solches spricht.

Die rechte Seite in Abb. 13 zeigt eine vergleichbare Probe wie die linke, jedoch wurde das Glimmerplättchen hier nach dem Beschichten unter Stickstoff auf 500 °C erhitzt. Durch dieses Verfahren sollte der Teilchendurchmesser auf das Zehnfache anwachsen [66]. Die Partikel liegen einzeln auf dem Substrat. Sie zeigen eine Höhe zwischen 8 und 10 nm und eine laterale Ausdehnung von etwa 150 nm. Durch das Erhitzen sind die einzelnen Teilchen also – wie erwünscht – stark gewachsen.

Neben den hier gezeigten Strukturen wurden auch andere beobachtet, wie beispielsweise ringförmige Anordnungen, die durch den Trocknungsprozeß bedingt waren [67, 68]. Da es insgesamt jedoch schwierig war, eindeutige Abbildungen zu erhalten, kann nicht entschieden werden, ob solche räumlichen Muster repräsentativ waren oder vereinzelt auftretende Sonderfälle darstellen.

Zusammenfassung: Die 2 nm großen Kolloide liegen in Lösung bereits in linearen bzw. flächigen Agglomeraten vor. Werden Teilchen in einem Belackungsprozeß auf Substrate aufgebracht, so besitzen die resultierenden Filme keine einheitliche



ABBILDUNG 13: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme von eingetrockneten Zinkoxidkolloiden (Verdünnung: 1 : 100, entsprechend einer Zinkionenkonzentration von 1 mmol/l), die Helligkeit nimmt mit der Höhe der Probe zu; links: ungeheizt (2 μ m x 2 μ m), rechts: auf 500 °C erhitzte Probe (12 μ m x 12 μ m). Der Höhenkontrast ist in beiden Bildern unterschiedlich gewählt.

Dicke, sondern weisen ein berg- bzw. talartiges Profil auf. Pro Beschichtungsschritt wird dabei im Mittel ein gleich großer Zuwachs der Schichtdicke beobachtet, dessen Größe von der Viskosität des Kolloids abhängig ist. Die Raumerfüllung eines solchen porösen Films beträgt etwa 61 %, die Anordnung der einzelnen Zinkoxidteilchen entspricht somit einer statistisch-dichten Kugelpackung.

Im Mikrometerbereich besitzen die Proben eine ebene äußere Oberfläche, auf welcher nur vereinzelt unregelmäßige Strukturen und Risse zu finden sind. Die Inhomogenitäten entstehen im Verlauf des Trocknungsprozesses nach einer Belackung.

3.3 Veränderungen der Teilchenoberfläche beim Sintern

Aufgrund der naßchemischen Präparation der Kolloide kann die Teilchenoberfläche mit organischen Verbindungen bedeckt sein, hauptsächlich mit Essigsäure bzw. Acetatanionen sowie mit Ethanol. Um Hinweise auf die an der Oberfläche verbliebenen Substanzen zu erhalten, wurde eine Mikroelementaranalyse eines ungesinterten Kolloids durchgeführt. Zuvor wurde die ausgefällte Probe durch zehnmaliges Waschen von kristallinen Lithiumsalzen befreit, das anhaftende Lösemittel wurde im Öldiffusionspumpenvakuum quantitativ entfernt. Die Resultate dieser Untersuchung sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Das Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnis entspricht mit 1 : 1,49 dem von Acetat (1:1,5), in der untersuchten Probe fand sich nach Trocknen im Öldiffusionspumpenvakuum weder Ethanol (z. B. innerhalb abgeschlossener Hohlräume oder als

Element	Häufigkeit [Masse-%]	Atomverhältnis
Kohlenstoff	4,45	1,00
Wasserstoff	$0,\!55$	1,49
Lithium	2,88	$1,\!11$

TABELLE 1: Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Lithium-Gehalt eines ausgefällten und getrockneten Zinkoxidkolloids, bestimmt in einer Elementaranalyse.

Alkoholat) noch adsorbiertes Kohlendioxid. Aus diesen Daten errechnet sich der Acetatgehalt zu 10,9 Masse-%. Da die Probe vor der Elementaranalyse sorgfältig mit einem Ethanol-Wasser-Gemisch gewaschen wurde, ist es unwahrscheinlich, daß in der pulverförmigen Probe neben den Zinkoxidkolloiden auch kristallines Acetat vorhanden ist. Vielmehr muß es sich dabei um stark an der Teilchenoberfläche adsorbierte Anionen handeln; beispielsweise könnte das Acetat ein koordinierender Ligand für Zinkionen an der Teilchenoberfläche sein.

Ein solches Ergebnis steht im Einklang mit den Resultaten von ESR-Messungen, welche Micic und Mitarbeiter an den 2 nm großen eingetrockneten und in Wasser redispergierten Ausgangskolloiden durchgeführt haben [69]. Bei Bestrahlung mit Licht wurden keine OH-Radikale beobachtet, hingegen aber Methylradikale. Diese wurden als Produkt einer oxidativen Spaltung von Acetat durch photogenerierte Löcher interpretiert. Aufgrund der höheren Effizienz dieser Oxidation gegenüber einer Reaktion der Löcher mit OH-Gruppen an der Teilchenoberfläche folgerten die Autoren, daß sich das Acetat direkt an der Oberfläche befinden muß, daß es also adsorbiert vorliegt.

Die Elementaranalyse ergibt mit fast drei Gewichtsprozent einen relativ hohen Lithiumgehalt der Probe. Das Lithium kann als Acetat, als Hydroxid oder aber an die Kolloide gebunden vorliegen. Lithiumacetat ist sehr gut in Wasser löslich (etwa 3 kg/l [49]), weshalb durch das mehrmalige Spülen das freies Lithiumacetat aus dem Niederschlag vollständig entfernt worden sein sollte. Wenngleich Lithiumhydroxid etwas schlechter in Wasser löslich ist (128 g/l [49]), so sollten vorhandene Reste ebenfalls beim Reinigen vom ausgefällten Kolloid abgetrennt werden. Zudem ist der Wasserstoffgehalt der Probe zu niedrig, als daß es sich bei dem Lithiumsalz um ein Hydroxid handeln könnte.

Somit kommen als Ursprung des Lithiums nur die Zinkoxidteilchen selber in Frage. Die Lithiumionen können dabei entweder an der Oberfläche der Partikel sitzen oder aber sich im Kristallgitter des Zinkoxids befinden, zum Beispiel auf Zwischengitterplätzen oder Fehlstellen. Für das untersuchte oxidische Pulver verbleibt nach Subtraktion der Masse des Lithiums und des Acetats ein Masseanteil des Zinkoxids von 86,2 %. Unter Berücksichtigung der jeweiligen Molmassen errechnet sich ein Mengenverhältnis der Lithiumionen zu Zinkionen von 1 : 2,6. Dieser Wert ist viel zu hoch, als daß von einer Einlagerung der Lithiumionen in das Zinkoxidgitter ausgegangen werden kann. Bei der Probe müßte es sich dann vielmehr um Lithiumzinkat-Kristallite handeln. Wie die röntgenographischen Untersuchungen zeigen (s. Kapitel 3.4), trifft dies jedoch nicht zu. Somit



ABBILDUNG 14: Temperaturbedingte Masseabnahme von gesinterten und ungesinterten Zinkoxidteilchen unter Argon.

ist wahrscheinlich die Oberfläche der Kolloide dicht mit Lithiumionen bedeckt. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die Lithiumionen bei einer gesinterten Elektrode einerseits im Verlauf des Temperns in diese eindiffundieren könnten, andererseits im Kontakt mit einem wäßrigen Elektrolyten durch andere Kationen (beispielsweise Protonen) ersetzt werden könnten.

Durch das Heizen bei Temperaturen bis zu 500 °C können an der Teilchenoberfläche chemische Veränderungen wie beispielsweise ein thermischer Abbau des Acetats eintreten. Eine Untersuchung dieser Vorgänge erfolgte unter Zuhilfenahme einer Thermoanalyse mit anschließender Massenspektroskopie der abgespaltenen Reaktionsprodukte. Bei der differentiellen Thermoanalyse wird während eines Aufheizvorgangs mit konstanter Heizrate die auftretende Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einer Referenzsubstanz gemessen. Dieses Verfahren erlaubt qualitative Aussagen über die auftretende Wärmetönung und somit auf die Art der ablaufenden Prozesse.

In Abb. 14 ist der Masseverlust von gesinterten und ungesinterten Zinkoxidkolloiden beim Aufheizen unter Argon dargestellt. Dieser beträgt für die bei 500 °C gesinterten Teilchen im untersuchten Temperaturintervall weniger als zwei Promille (unter Argon 0,07 %, an Luft 0,18 %). Die ungesinterte Probe verliert hingegen im gleichen Bereich mehr als dreizehn Prozent ihrer Masse. Es lassen sich dabei drei Teilbereiche unterscheiden: eine Masseabnahme von 4,8 % in Form einer Stufe zwischen 50 °C und 130 °C (etwa bei 90 °C maximal), eine deutlich kleinere von 1,5 % zwischen 130 °C und 260 °C und ein Verlust von 6,9 % in einer ausgeprägten Stufe zwischen 260 °C und 520 °C (Maximum bei 350 °C). Die thermogravimetrische Analyse der Proben an Luft weist keine signifikanten Unterschiede zu den Messungen unter inerter Atmosphäre auf.



ABBILDUNG 15: Differentielle Thermoanalyse von gesinterten und ungesinterten Zinkoxidteilchen in Argon bzw. Luft (durchgezogene Linien: ungesintert an Luft, bzw. unter Argon, gepunktete Linie: gesintert an Luft und unter Argon).

Die insgesamt beobachtete Masseabnahme der ungesinterten Proben von 13,2 % ist weniger als halb so groß wie der Masseverlust von etwa 30 %, welche Sakohara und Mitarbeiter für die 2 nm-Teilchen gefundenen haben [70]. Die in der Untersuchung von Sakohara und Mitarbeitern eingesetzten, kleineren Kolloide waren vor der Thermoanalyse im Verlauf einer Woche im Stickstoff-Strom getrocknet worden. Die bei Aufheizen abgespaltenen Verbindungen waren somit vermutlich fest an der Teilchenoberfläche adsorbiert. Kleinere Teilchen besitzen eine größere massebezogene Oberfläche und somit auch einen größeren Anteil an Adsorbaten. Durch das Ausfällen und Waschen der gewachsenen Zinkoxidproben wird ihr Gehalt an organischen Adsorbaten effizient reduziert. Bei den im Stickstoffstrom getrockneten Teilchen wurde im Unterschied zu den bei der vorliegenden Arbeit untersuchten Partikeln keine Masseabnahme bei Temperaturen um 100 °C beobachtet. Aus diesem Grund handelt es sich bei diesem Prozeß vermutlich um eine thermische Desorption von Wasser oder Kohlendioxid, welches von der Probe aus der Luft aufgenommen wurde.

Eine graphische Darstellung der beim Aufheizen anfallenden Wärmetönung (differentielle Thermoanalyse) zeigt Abb. 15. Die Meßkurven der gesinterten Probe weisen bei Temperaturen um 60 °C eine endotherme Reaktion auf. Die Wärmetönung wird bei 120 °C negativ und nimmt über den betrachteten Temperaturbereich hin weiter unspezifisch zu; lediglich oberhalb der Sintertemperatur (bei 600 °C) zeigt sich ansatzweise eine Strukturierung. Bei den ungesinterten Kolloiden tritt bei Temperaturen um 100 °C eine positive Temperaturdifferenz zur Referenz auf. Ab etwa 170 °C wird die gesamte Wärmetönung negativ. Die Grundlinie bei weiterem Aufheizen folgt im Wesentlichen der unstrukturierten Meßkurve der gesinterten

Probe. Zusätzlich zeigen sich einzelne strukturierte Signale. Die an Luft vermessene Probe weist zwischen 170 °C und 430 °C eine hohe und scharfe exotherme Spitze mit einem Maximum bei 345 °C und einer Schulter bei 380 °C auf. Ein weiteres, sehr flaches Signal mit einem Maximum um 540 °C ist in einem Bereich zwischen 450 °C und 600 °C zu finden. Davon weicht die Meßkurve der unter Argon geheizten Probe deutlich ab: Das Signal um 345 °C, welches beim Aufheizen an Luft ausgeprägt hervortritt, erscheint hier als Plateau zwischen 310 °C und 500 °C. Die Gesamtintensität ist um mehr als eine Größenordnung kleiner als die der an Luft erhitzten Probe. Dafür ist das Maximum bei 540 °C deutlich intensiver. Während des Sinterns an Luft treten also stärker exotherme Abbauvorgänge auf als bei reduktiven Bedingungen unter Argon. Dort wird zwar ebenfalls Wärme abgegeben, jedoch in geringerem Maße als an Luft und in einem größeren Temperaturbereich. Bei den endothermen Reaktionen bei niedrigen Temperaturen kann es sich um Vorgänge handeln, bei denen adsorbierte Moleküle von der Oberfläche desorbieren. Die exothermen Meßsignale gehören wahrscheinlich zu thermischen Abbaureaktionen von fest an die Teilchenoberfläche gebundenen Molekülen.

Eine massenspektroskopische Untersuchung der gasförmigen Zersetzungsprodukte erlaubt Rückschlüsse auf die adsorbierten Moleküle. Hierbei wird die Häufigkeit verschiedener Ladungs-Masseverhältnisse temperaturabhängig detektiert. In der Gasphase konnten so folgende Moleküle nachgewiesen werden: Wasser (aus den Fragmenten H⁺ (m/z = 1), H₂⁺ (2), OH⁺ (17) und H₂O⁺ (18)), Sauerstoff (O⁺ (16) und O₂⁺ (32)), Ethanol (aus den Fragmenten C₂H₅O⁺ (m/z = 45) und C₂H₅OH⁺ (46)) und Essigsäure (aus den Fragmenten CH₃⁺ (m/z = 15), CO₂⁺ (44), CH₃COO⁺ (59) und CH₃COOH⁺ (60)). Eine Abspaltung folgender Fragmente konnte bei keiner Probe festgestellt werden: CH₂⁺ (m/z = 14), C₂H₄⁺, CO⁺ (28), C₃H₄⁺ (40), OCH₃⁺ (31) und CH₃COOC₂H₅⁺ (88).

In Abb. 16 sind die temperaturabhängigen Häufigkeiten der am häufigsten vorhandenen Fragmente dargestellt, die sich während des Heizens ungesinterter Zinkoxidkolloide unter Argon und an Luft nach einer Ionisation der gasförmigen Abbauprodukte bilden. Eine Beschreibung der Vorgänge an der Teilchenoberfläche beim Tempern erfordert es, für jede Temperatur alle auftretenden Fragmente zu berücksichtigen. Die Thermogravimetrie zeigt, daß beim Sintern der Proben ein Masseverlust in drei Temperaturintervallen stattfindet (s. Abb. 14). Im ersten Temperaturbereich um 100 °C ist hauptsächlich Wasser für die Gewichtsabnahme bei ungesinterten Proben an Luft und Argon verantwortlich. Bei etwas höheren Temperaturen (125 °C) findet gemäß Ref. [49] eine Zersetzung von makroskopischem Zinkhydroxid zu Zinkoxid statt. Zudem sind im Massenspektrum Kohlendioxid und in geringem Maße auch Methylgruppen vertreten. Obgleich beide Fragmente bei der Thermolyse von Essigsäure auftreten können, zeigt ein Mengenvergleich, daß diese Reaktion nur einen kleinen Anteil ausmacht. Der größte Teil des Kohlendioxids war ebenso wie das Wasser an der Oberfläche adsorbiert und desorbierte nun thermisch. Hierbei handelt es sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der differentiellen Thermoanalyse um einen endothermen Prozeß. Zusätzlich lassen sich geringe Mengen an Ethanol und Sauerstoff nachweisen. Letzterer ist aber im untersuchten System immer in großen Mengen vorhanden



ABBILDUNG 16: Massenspektroskopische Untersuchung der Abbauprodukte ungesinterter Zinkoxidteilchen während des Sinterns an Argon bzw. Luft. Dargestellt sind die Ladungs-Masseverhältnisse m/z von 2 (unterbrochene Linie), 18 (gepunktete Linie) und 44 (durchgezogene Linie).

und gehört zu den Fragmenten mit dem intensivsten Signalen. Das aus dieser Häufigkeit resultierende Intensitätsverhältnis von Signal zu Grundlinie gestattet nur in diesem Temperaturbereich zuverlässige Aussagen über eine zusätzliche Abspaltung von Sauerstoff. Eine reversible Sauerstoffabgabe bei höheren Temperaturen, wie sie für das thermochrome Verhalten von Zinkoxid verantwortlich ist, wird nicht festgestellt.

Im zweiten Temperaturintervall zwischen 130 °C und 270 °C wird nur eine geringe Masseabnahme beobachtet. In der differentiellen Thermoanalyse erscheint zudem keine Strukturierung der Meßkurve. Das Massenspektrum der Reaktionsprodukte zeigt neben zwei sehr schwachen Kohlendioxid-Signalen bei 140 °C und 240 °C als größtes Signal molekularen Wasserstoff (zwischen 180 °C und 270 °C mit einem Maximum bei 240 °C); Wasser läßt sich hingegen nicht nachweisen. Anhand dieser Untersuchungen kann ebensowenig eine Aussage über die Quelle des Wasserstoffs gemacht werden wie darüber, welcher Prozeß für den Masseverlust von 1,5 % verantwortlich ist; beide Vorgänge verbleiben somit ungeklärt.

sprung in verschiedenen Einzelprozessen. Zwei dieser Reaktionen sind eindeutig exotherm (bei 345 °C und 380 °C), wobei es sich wahrscheinlich um oxidative Zersetzungsprozesse handelt. Die häufigsten, mit Hilfe der Massenspektroskopie nachgewiesenen Fragmente stammen wiederum aus Wasser und aus Essigsäure. Die Häufigkeit der dem Wasser zugeordneten Fragmente entspricht annähernd der Form der DTA-Kurven an Luft: Das Signal zwischen 280 °C und 480 °C besitzt ein Maximum bei 345 °C und eine Schulter bei 380 °C, welche an Luft intensiver ist als unter Argon. Die massenspektroskopische Häufigkeit von Kohlendioxid während des Heizens unter Luft zeigt ebenfalls diesen Verlauf. Eine Messung unter Argon resultierte in einer Meßkurve mit einem Plateau zwischen 310 °C und 500 °C, entsprechend dem DTA-Signal unter Argon. Die Abspaltung von Methylgruppen und – in deutlich geringerer Intensität – Essigsäure und Acetat wird unter Luft und Argon bei 315 °C gefunden, in Argon noch zusätzlich bei 365 °C. Andere Kohlenwasserstoff-Fragmente sind in den Massenspektren in nur äußerst geringen Mengen vorhanden ($C_2H_3^+$ und $C_2H_5^+$ zwischen 315 °C und 365 °C). Oberhalb von 500 °C wurden keine Fragmente detektiert.

Die Messungen zeigen, daß bereits ungesinterte Proben kein Rest-Ethanol mehr besitzen. Während des Sinterns tritt bei Temperaturen um 100 °C eine thermische Desorption von adsorbiertem Wasser und Kohlendioxid auf. Dabei macht Wasser den Hauptteil der etwa fünfprozentigen Masseabnahme aus. Beim weiteren Aufheizen wird ein Masseverlust von 1,5 % bei Temperaturen zwischen 130 °C und 270 °C beobachtet; dieser kann nicht hinreichend erklärt werden. Beim Tempern zwischen 260 °C und 520 °C zeigen sich zwei dicht beieinander liegende Prozesse bei 345 °C und 380 °C. In diesem Bereich kann parallel Wasser und Kohlendioxid beobachtet werden. Wird unter Argon geheizt, so verringert sich die Menge beider Reaktionsprodukte gleichmäßig. Stattdessen steigt der Anteil an Kohlenwasserstoffen leicht an. Es handelt sich somit um eine exotherme Oxidation des Acetats an der Oberfläche der Teilchen mit Luftsauerstoff. Ist dieser nicht vorhanden, spaltet sich Kohlendioxid aus dem Acetat ab bzw. eine kleine Menge desorbiert in Form von Essigsäure. Hinweise auf eine Wasserabspaltung durch Polykondensation oberflächengebundener Hydroxide werden nicht gefunden. Eine Erklärung, warum die Masseabnahme an Luft und unter Argon hingegen gleich groß ist, kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht geliefert werden.

Der Masseverlust bereits getemperter Schichten an Luft und Argon fällt um zwei Größenordnungen geringer aus. Die insgesamt abgespaltene Menge ist für alle Fragmente bei der unter Argon geheizten Probe kleiner als bei der an Luft untersuchten. Den größten Anteil macht dabei eine Wasserabspaltung bei 60 °C aus. Bei etwa 200 °C–250 °C wird zusätzlich eine kleine Menge Wasser abgelöst. In beiden Messungen werden zudem bei Temperaturen um 270 °C, um 600 °C und ab 670 °C Kohlendioxid in der Gasphase nachgewiesen. Dies deutet darauf hin, daß selbst bei zwanzigminütigem Sintern das adsorbierte Acetat nicht quantitativ oxidiert wird.



ABBILDUNG 17: Pulverröntgendiffraktogramm von gesinterten Zinkoxidteilchen (Sintertemperatur: 300 °C); unter die Meßkurve sind die für Zinkit erwarteten Signale gelegt (Powder Diffraction File No. 36–1451).

Zusammenfassung: An der Oberfläche der nanometergroßen Zinkoxidkolloide befinden sich in großen Mengen Lithiumionen und adsorbiertes Acetat, welche beide nicht durch Waschen der Probe entfernt werden können. Während des Sinterns bei Temperaturen um 100 °C wird hauptsächlich adsorbiertes Wasser von den Teilchen abgespalten. Bei Temperaturen zwischen 300 °C und 450 °C tritt zudem eine unvollständige, oxidative Spaltung der adsorbierten Acetatanionen auf.

3.4 Veränderungen der Teilchengröße beim Sintern

Während des Sintervorgangs treten bei den in Schichten abgeschiedenen Zinkoxidkolloiden Veränderungen auf. Um eine Änderung der Teilchengröße zu quantifizieren, wurde im Rahmen dieser Arbeit auf eine direkte und auf eine mittelnde Methode zurückgegriffen. Bei der direkten Methode, der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), wird eine Anzahl einzelner Zinkoxidteilchen abgebildet und statistisch ausgewertet. Die Pulverröntgendiffraktometrie als mittelndes Verfahren macht innerhalb einer einzigen Messung die gemittelten Eigenschaften sehr vieler Teilchen zugänglich.

In Abb. 17 ist das Pulverröntgendiffraktogramm einer bei 300 °C gesinterten Zinkoxidprobe dargestellt. Die einzelnen Röntgenreflexe sind gegenüber einkristallinen Proben stark verbreitert. Aufgrund ihrer Lage und relativen Intensität kann die in den Kolloiden vorliegende Kristallstruktur einer hexagonalen Zinkoxidmodifikation mit Wurtzit-Struktur zugeordnet werden, dem in der Natur vorkommenden Rotzinkerz oder Zinkit.



ABBILDUNG 18: Pulverröntgendiffraktogramme von gesinterten Zinkoxidteilchen (von außen nach innen: ungesintert (durchgezogene Linie), 300 °C (unterbrochene Linie), 400 °C (unterbrochene Linie) und 500 °C (durchgezogene Linie)).

Abb. 18 zeigt die drei intensivsten Reflexe aus den Diffraktogrammen von Proben, welche vorher bei unterschiedlichen Temperaturen getempert wurden. Die Lage der Signale wird durch den Sinterprozeß nicht beeinflußt, jedoch ist eine deutliche Veränderung der Reflexbreite zu beobachten. Beim Diffraktogramm der ungesinterten Probe weisen alle drei Signale die jeweils größte Halbwertsbreite auf. Sintertemperaturen bis 300 °C resultieren bei den Röntgendiffraktogrammen nur in geringfügiger Abnahme der Reflexbreite. Eine signifikante Signalverschmälerung wird erst bei den Beugungssignalen der auf 400 °C erhitzten Partikel sichtbar. Schließlich zeigen die bei 500 °C gesinterten Proben die schmalsten Reflexe auf. Ebenfalls wird eine Zunahme der einzelnen Signalhöhen mit Ansteigen der Sintertemperatur beobachtet.

Die im Verlauf des Sinterns auf einem beheizbaren Probenhalter aufgenommenen Diffraktogramme einer Zinkoxidprobe sind in Abb. 19 wiedergegeben. Auch hier wird keine Änderung der Lage von den Röntgenreflexen festgestellt. Eine Signalverschmälerung mit steigender Probenhaltertemperatur tritt bei Temperaturen oberhalb von etwa 250 °C bis 300 °C auf. Ebenfalls wird mit der Erhöhung der Temperatur ein Anwachsen der Signalintensität beobachtet. Die Röntgendiffraktogramme weisen deutliche Signale und keinen unstrukturierten Untergrund auf. Somit liegen die einzelnen Teilchen also in den Proben kristallin vor, amorphe Anteile sind vernachlässigbar. Im betrachteten Temperaturintervall wird kein Phasenübergang beobachtet.

Bei idealen, kleinen Kristalliten ($d_{\rm P} < 100 \text{ nm}$ [71]) ist nach der Debye-Scherrer-Formel die Signalhalbwertsbreite mit der räumlichen Ausdehnung der kristallinen Domänen und so auch mit dem Teilchendurchmesser $d_{\rm P}$ verknüpft:



ABBILDUNG 19: Pulverröntgendiffraktogramme von Zinkoxidteilchen, aufgenommen während des Sinterprozesses auf einem beheizbaren Probenhalter.

$$d_{\rm P} = \frac{57, 3 \lambda K}{\beta_{1/2} \cos \theta} \qquad (1)$$

Hierin stellt λ die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung, $\beta_{1/2}$ die Gesamtbreite des Reflexes (in Grad) auf der halben Höhe, θ den Glanzwinkel des Röntgenstrahls und K einen Formfaktor dar. Letzterer ist eine tabellierte, empirische Größe und hängt von der geometrischen Form der Kristallite und der jeweils reflektierenden Netzebene ab. Bei sphärischen Partikeln beträgt er für alle Gitterebenen 1,07 [72]. Der Faktor von 57,3 ergibt sich aus der Umrechnung der Halbwertsbreite von Radiant nach Grad. Die Größe $d_{\rm p}$ beschreibt den Durchmesser der kristallinen Bereiche senkrecht zur Gitterebene des Reflexes. Dieser kann als über die Probe gemittelter Teilchendurchmesser aufgefaßt werden. Die Anwendung der Debye-Scherrer-Formel ist im engeren Sinne auf ideal kristalline, monodisperse Partikel beschränkt. Reale polydisperse Systeme mit Abweichungen vom idealen Kristallgitter (wie z.B. Oberflächen) sowie Instrumentenbeiträge haben ebenfalls eine Signalverbreiterung zur Folge, weshalb diese Methode Ungenauigkeiten in sich birgt und nur als Näherungsverfahren Verwendung finden sollte.

Ein Anwenden der Debye-Scherrer-Formel auf die Reflexe der Gitterebenen (100), (002) und (101) der Zinkoxid-Diffraktogramme führt zu drei unterschiedlichen räumlichen Teilchenausdehnungen. In Tab. 2 sind die berechneten Partikeldurchmesser für die bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterten Zinkoxidteilchen dargestellt.

Sinter-	Teilchendurchmesser $d_{\rm P}$ [nm]			
$Temperatur[^{\circ}C]$	(100)	(002)	(101)	Mittelwert
ungesintert	7,5	6,6	7,2	7,1
100	7,5	6,7	7,3	7,2
200	8,9	8,1	8,5	8,5
300	10,9	11,4	10,3	10,9
400	19,9	20,2	18,7	19,6
500	50,3	51,1	48,2	49,9

TABELLE 2: Nach der Debye-Scherrer-Formel aus den drei intensivsten Röntgenreflexen errechnete Teilchengrößen von Zinkoxidkolloiden.

Die aus unterschiedlichen Reflexen errechneten Partikeldurchmesser weichen geringfügig voneinander ab. Dies bedeutet, daß die Abmessungen der Kristallite je nach betrachteter Raumrichtung variieren, was einer nicht exakt kugelförmigen Gestalt entspricht. Das Wachstum entlang der kristallographischen c-Achse (der (002)–Reflex) nimmt hierbei – relativ gesehen – am stärksten zu. Ein vergleichbares anisotropes Wachstum ist mehrfach an anderen II-VI–Halbleiterteilchen mit Wurtzit-Struktur beobachtet worden, beispielsweise bei Cadmiumselenidkolloiden [73].

Für die Größenbestimmung wurden alle drei Werte gemittelt. Diese Mittelwerte zeigt Abb. 20 in Abhängigkeit von der Sintertemperatur. Die ungesinterten Kolloide besitzen einen Durchmesser von 7 nm bis 8 nm. Unterhalb von etwa 300 °C ist nur ein geringfügiges Teilchenwachstum zu beobachten, wohingegen oberhalb



ABBILDUNG 20: Aus den Pulverröntgendiffraktogrammen mit Hilfe der Debye-Scherrer-Gleichung bestimmte mittlere Teilchendurchmesser von Zinkoxidkolloiden (\bigtriangledown : vorher gesinterte Kolloide, \triangle : während der Messung gesinterte Probe).

davon die Größe stark zunimmt. Dieses Wachstum tritt bei den vorher gesinterten Proben stärker auf als bei den *in situ* vermessenen Teilchen. Bei letzteren zeigt sich oberhalb von 550 °C ein Abflachen des Kurvenverlaufs. Es sieht so aus, als hätten sich in dieser Probe Kristallite von etwa 50 nm Durchmesser gebildet, die trotz weiteren Heizens nicht mehr signifikant wachsen. Einerseits kann es sein, daß die Partikel aus geometrischen Gründen über diese beim Sintern maximal erreichbare Größe hinaus nicht wachsen können. Die Ursache für diese scheinbare Einschränkung des Wachstums kann jedoch auch in der Tatsache liegen, daß die Kristallitabmessungen sich der maximalen Größe von etwa 100 nm annähern, für welche die Debye-Scherrer-Formel Gültigkeit zeigt [71].

Zur Erklärung des unterschiedlich starken Wachstums beider Proben müssen die unterschiedlichen Sinterbedingungen betrachtet werden: Wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, wurde das Zinkoxid üblicherweise 20 min bei der jeweiligen Temperatur getempert, nachdem es vorher 5 min pro Belackung bei 100 °C getrocknet wurde. Für das Heizen auf dem Probenträger des Röntgendiffraktometers wurde ein Temperaturprogramm gewählt, in dessen etwa dreieinhalbstündigem Verlauf die Probe mit 25 °C/min erhitzt und dann bei konstanter Temperatur vermessen wurde. Dies zeigt deutlich, daß der beobachtete Größenzuwachs von der Temperatur und nicht etwa der Sinterdauer abhängig ist. Deshalb muß vermutet werden, daß die Ursache für das unterschiedliche Wachstum in der Geschwindigkeit des Aufheizens der Probe zu finden ist. Diese Annahme wird durch Absorptionsmessungen unterschiedlich schnell hochgeheizter Schichten bestätigt. Während des langsamen Heizens werden an der Oberfläche Hydroxidgruppen und Acetatreste unter relativ milden Bedingungen zersetzt, bei welchen ein temperaturabhängiges Wachstum der Partikel in geringerem Maße zu erwarten ist im Verlauf einer Abspaltung bei höheren Temperaturen.

Die Pulverröntgendiffraktometrie erlaubt eine über die gesamte Probe gemittelte Größenbestimmung. Diese Methode kann durch Verwendung der Transmissionselektronenmikroskopie sinnvoll ergänzt werden, bei welcher eine möglichst große Anzahl Teilchen abgebildet wird. Es ist möglich, eine statistische Beschreibung der Partikelgrößenverteilung durch Ausmessen möglichst vieler einzelner Teilchendurchmesser zu erhalten.

Die Veränderungen der Zinkoxidteilchen während des Sinterns wurden bei zwei Kolloiden unterschiedlicher Größe untersucht: bei den kleineren, ausgefällten Standard-Kolloiden (im Folgenden als "Probe A" bezeichnet) und bei Zinkoxidteilchen, welche – wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben – durch längeres Erhitzen vor der Wasserzugabe gewachsen waren ("Probe B").

In Abb. 21 sind zwei repräsentative transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von ungesinterten Standard-Teilchen gezeigt. Man kann erkennen, daß bei beiden Proben die einzelnen Teilchen nach dem Eintrocknen auf dem Kupfernetz in verzweigten, kettenartigen Strukturen angeordnet sind. Obgleich Zink und Sauerstoff als eher leichte Elemente bei TEM-Aufnahmen nur einen geringen Kontrast besitzen, sind die einzelnen, agglomerierten Partikel deutlich zu unterscheiden. Die Abbildungen dieser Teilchen sind annähernd kreisförmig, weshalb



ABBILDUNG 21: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen ungesinterter Zinkoxidkolloide aus Probe A (links) und Probe B (rechts). Die Breite des schwarzen Balkens beträgt in beiden Bildern 40 nm.

auf eine sphärische Form der Kolloide geschlossen werden kann. Die Mehrzahl dieser Partikel besitzt eine annähernd einheitliche Größe.

Im Abb. 22 sind TEM-Aufnahmen von zwei bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterten Schichten dargestellt, welche mit Kolloiden der Probe A hergestellt wurden. Die linke Seite zeigt eine bei 300 $^{\circ}$ C getemperte Schicht. Die Teilchen



ABBILDUNG 22: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen einer bei 300 °C (links) und einer bei 500 °C getemperten Zinkoxidschicht (Probe A). Die Breite des schwarzen Balkens beträgt für die bei 300 °C getemperte Probe 40 nm und für die bei 500 °C gesinterte Probe 100 nm.



ABBILDUNG 23: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen einer bei 300 °C (links) und einer bei 500 °C getemperten Zinkoxidschicht (Probe B). Die Breite des schwarzen Balkens beträgt für die bei 300 °C getemperte Probe 40 nm und für die bei 500 °C gesinterte Probe 100 nm.

sind hier stark miteinander verklumpt, einzelne Partikel können nur am Rand eines größeren Brockens gefunden werden. In Form und Größe entsprechen die einzelnen Partikel jedoch ungefähr denen der nicht geheizten Probe.

Die rechte Seite von Abb. 22 gibt die TEM-Aufnahme eines auf 500 °C erhitzten Zinkoxidfilms wieder. Wie in den bei 300 °C gesinterten Proben weisen auch diese eine starke Verklumpung auf. Die meisten Teilchen sind zwar noch immer kreisrund, vereinzelt sind jedoch auch ovale Partikel zu finden. Der Durchmesser weicht deutlich von dem der Ausgangskolloide ab.

Im Vergleich dazu sind in Abb. 23 die entsprechenden TEM-Aufnahmen der größeren Zinkoxidteilchen aus Probe B dargestellt. Die auf 300 °C erhitzten Kolloide sind im linken Teil von Abb. 23 wiedergegeben. Gegenüber der ungesinterten Probe sind die einzelnen Partikel gewachsen und über flächige Bereiche verklumpt. Die vorherrschende Form ist ebenfalls kreisrund, wenngleich ein deutlicher Anteil an ovalen Kristalliten auszumachen ist. Wurden die Schichten bei höheren Temperaturen gesintert, so nahm der Anteil an größeren, unregelmäßigen Formen zu. Im rechten Teil von Abb. 23 ist das TEM-Bild einer bei 500 °C getemperten Probe dargestellt. Die Teilchen sind hier gegenüber den bei 300 °C getemperten Kolloiden stark gewachsen. Nur noch wenige kreisrunde Partikel sind erkennbar, der größte Teil tritt in großen, unregelmäßigen Formen auf. Einige dieser Kristalle besitzen hexagonale Grundformen, welche auch bei makroskopischen Zinkoxideinkristallen vorherrschen.

Nach Ausmessen der Teilchendurchmesser einer hinreichend großen Anzahl einzelner Oxidpartikel (wenn möglich, pro Probe etwa 300 Teilchen) wurde eine Häufigkeitsverteilung der so bestimmten Partikeldurchmesser erstellt. Dieser wur-



ABBILDUNG 24: Häufigkeitsverteilungen der für Probe A bestimmten Teilchengrößen und angepaßte Gaußprofile derselben. Oben: ungesintert (303 Partikel, \triangle), bei 300 °C (aus 314 Partikeln, \odot) und bei 400 °C (aus 310 Partikeln, \diamond) gesintert; Unten: bei 400 °C und bei 500 °C (aus 292 Partikeln, \bigtriangledown) gesintert.

de unter der (willkürlichen) Annahme einer Normalverteilung der Teilchengrößen eine Gaußkurve angepaßt. In Abb. 24 sind die für Probe A erhaltenen Verteilungen der Deutlichkeit halber auf zwei unterschiedlichen Größenskalen dargestellt. Im oberen Teil dieser Abbildung sind die Verteilungskurven der ungesinterten, der bei 300 °C gesinterten und der bei 400 °C gesinterten Partikel gezeigt. Der untere Teil der Abbildung stellt die Verteilung der bei 500 °C gesinterten Teilchen dar. Um beide Größenskalen besser vergleichen zu können, ist die bei 400 °C erhaltene Verteilung dort ebenfalls abgebildet. Die anfängliche Größe der ungesinterten Kolloide beträgt etwa 5,5 nm. Das Tempern bei 300 °C resultiert in einer geringfügigen Verschiebung des Schwerpunktes der Gaußkurve und damit des mittleren Durchmessers. Eine Verbreiterung der Verteilung ist nicht zu beobachten. Nach Sintern bei 400 °C tritt eine starke Verschiebung des Mittelpunktes auf; zudem weitet sich die Verteilung deutlich auf. Ein noch stärkeres Wachstum mit einer breiteren Verteilungsfunktion zeigt sich nach dem Tempern bei 500 °C. Die Ergebnisse einer entsprechenden Auswertung der TEM-Aufnahmen von Probe B sind in Abb. 25 dargestellt. Auch hier wurde eine Unterteilung in zwei



ABBILDUNG 25: Häufigkeitsverteilungen der für Probe B bestimmten Teilchengrößen und angepaßte Gaußprofile derselben. Oben: ungesintert (aus 313 Partikeln, \triangle), bei 300 °C (aus 314 Partikeln, \odot) und bei 400 °C (aus 308 Partikeln, \diamond) gesintert; Unten: bei 400 °C und bei 500 °C (aus 123 Partikeln, \bigtriangledown) gesintert.

Größenskalen gewählt, um die Darstellung zu verdeutlichen. Der Durchmesser der ungesinterten Teilchen ist mit etwa 10 nm fast doppelt so groß wie der von den ungesinterten Partikeln in Probe A. Die in den Absorptionsspekten beobachtete Zunahme der Teilchengröße durch längeres Heizen vor der Wasserzugabe (s. Abschnitt 3.1) kann also von dieser Untersuchungsmethode verifiziert werden. Ein Vergleich der Verteilungen ungesinterter und bei 300 °C gesinterter Kolloide zeigt eine stärkere Verschiebung des Verteilungsschwerpunktes als bei den Teilchen aus Probe A. Das Teilchenwachstum nimmt bis zu der bei 500 °C getemperten kontinuierlich mit der Sintertemperatur zu. Einhergehend mit dem Wachstum wird eine Verbreiterung der Größenverteilung beobachtet. Zusätzlich tritt ab einer Sintertemperatur von 300 °C zu größeren Durchmessern hin ein zweites, kleineres Maximum in der Verteilung auf. Dies kann auf die bei diesen Temperaturen zunehmend prominenteren, ovalen Teilchen hindeuten. Bei diesen ist eine eindeutige Größenbestimmung schwierig, da die Abmessungen für verschiedene Raumrichtungen unterschiedlich groß sind. Aus den TEM-Aufnahmen lassen sich für solche Geometrien Seitenverhältnisse von maximal 1:1,75 (300 °C), 1:2,0 (400 °C) und 1 : 2,5 (500 °C) bestimmen. Aus den Häufigkeitsverteilungen werden anhand der Lage der Nebenmaxima mittlere Seitenverhältnisse von etwa 1 : 1,5 (300 °C und 400 °C) abgeschätzt. Es sei zu erwähnen, daß die TEM-Aufnahmen der auf 500 °C erhitzten Teilchen nur mit Mühe ausgewertet werden konnten. Kleinere Teilchen werden aufgrund der für größere Teilchen benötigten Vergrößerung nicht hinreichend aufgelöst, bei den größeren Partikeln erschwert ihre unregelmäßige Gestalt die Zuordnung eines einzelnen Teilchendurchmessers. Zudem sind die Teilchen so stark angewachsen und miteinander verklumpt, daß es schwierig ist, in der Probe eindeutig die Grenzen der einzelnen Teilchen zu erkennen. Deshalb wurde in den Aufnahmen nur eine kleine Teilchenanzahl ausgemessen, größere Strukturen mußten vernachlässigt werden.

Unter dem Elektronenmikroskop zeigen sich bei den auf 400 °C geheizten Teilchen auch Bereiche, auf denen mit schwachem Kontrast Netzebenen sichtbar sind. Mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie wird in diesen Gebieten hingegen nur ein geringer prozentualer Anteil an Zink gemessen. Anhand eines Elektronenbeugungsbilds kann ausgeschlossen werden, daß es sich dabei um Lithiumoxid, Lithiumhydroxid oder Lithiumacetat handelt; die genaue Zusammensetzung dieser Kristallite ist unbekannt.

In Abb. 26 sind für die Proben A und B die aus den TEM-Bildern mittels Anpassung einer Normalverteilung an die Häufigkeitsverteilungen bestimmten mittleren Partikelgrößen und die jeweilige Breite der Verteilungen graphisch dargestellt. Die mittleren Teilchendurchmesser wurden aus der Lage des Maximums der Gaußverteilung ermittelt. Als Maß für die Streuung dieser Verteilungen wurde die auf den mittleren Durchmesser bezogene Standardabweichung σ/d_{TEM} gewählt. Der qualitative Verlauf dieser Kurven ist gleich: Bis etwa 300 °C ist nur ein geringes Wachstum der Kolloide zu beobachten. Oberhalb dieser Temperatur wachsen die Teilchen stark an. Gleichzeitig verbreitert sich auch ihre Größenverteilung, es bilden sich aus den Nanokristallen Mikrokristalle. Da sowohl die Streuung als auch die Partikelgrößen eine ähnliche Abhängigkeit von der Sintertemperatur zeigen, liegt die Vermutung nahe, daß es sich bei dem Wachstum nicht um ein sukzessives Aufwachsen von unvollständig abreagierten Edukten oder Zwischenprodukten handelt, da dies mit einer nur geringen Verbreiterung der Verteilung verbunden wäre. Vielmehr handelt es sich um einen Wachstumsprozeß analog zur Ostwald-Reifung, in dessen Verlauf sich Teilchen zersetzen, Abbauprodukte entlang der Oberfläche wandern und diese auf vorhandenen Partikeln aufwachsen.

Neben den Teilchengrößen, die durch Auswertung der TEM-Bilder bestimmt wurden, sind in Diagramm 26 ebenfalls die aus der Röntgendiffraktometrie erhaltenen Partikeldurchmesser dargestellt. Die Übereinstimmung der Ergebnisse beider Verfahren ist hinreichend gut, eine systematische Abweichung bei Probe A zu größeren Teilchendurchmessern hin ist jedoch vorhanden. Sie hat vermutlich ihren Ursprung in der Tatsache, daß für Teilchen, welche bei höheren Temperaturen gesintert wurden, bei der Auswertung der TEM-Bilder der Anteil an größeren Kolloiden nicht hinreichend genau bestimmbar war. Im Pulverröntgendiffrakto-



ABBILDUNG 26: Mittlerer Teilchendurchmesser (unten) und auf die Teilchengröße bezogene Standardabweichung (oben) für unterschiedlich gesinterte Zinkoxidproben (A und B) aus der statistischen Auswertung der TEM-Bilder (\bigtriangledown : Probe A, \odot : Probe B, durchgezogene Linie: Teilchengröße aus dem XRD gesinterter Partikel).

gramm hingegen wird über die gesamte Probe gemittelt, wodurch das Maximum der Verteilung und damit die mittlere Größe nach oben korrigiert wird.

Die ungesinterten Kolloide weisen Verteilungen auf, welche bezüglich der maximalen Häufigkeit symmetrisch sind. In einer frühen Phase des Teilchenwachstums besitzen Kolloide oft eine solche gaußförmige Verteilungsfunktion [74]. Durch den Temperprozeß ändert sich bei den Zinkoxidkolloiden zwar der Schwerpunkt und die Breite dieser Verteilung, die symmetrische Form hingegen bleibt erhalten. Dies steht im Widerspruch zu einem Wachstum nach dem Mechanismus der herkömmlichen Ostwald-Reifung. Gemäß der Theorie von Lifshitz, Slyozov und Wagner (LWS) resultiert ein solcher Prozeß in einer asymmetrischen, zu größeren Teilchendurchmessern hin geneigten Verteilungsfunktion [61, 62].

In Übereinstimmung mit dem Sintern der partikulären Proben an Luft beschreibt das Ostwald-Modell ein Wachstum unter stationären Bedingungen und nicht den Ubergang von frisch präparierten, reaktiven Kolloiden zu einer stabileren Spezies. Jedoch existieren drei signifikante Unterschiede zwischen beiden Vorgängen: Das LWS-Modell geht davon aus, daß der Abstand zwischen zwei Teilchen sehr groß ist und daß der Anteil der dispergierten Phase am Gesamtvolumen vernachlässigbar ist. Ein Massetransport zwischen zwei Partikeln erfolgt nach dieser Vorstellung zudem als Diffusion durch das dispergierende Medium. Die kolloidalen Zinkoxidproben bestehen jedoch aus einander berührenden Teilchen mit einer Raumerfüllung von etwa 61 %. Ein Stoffmengenaustausch kann hingegen nur entlang der Oberfläche oder aber durch Zusammensintern zweier benachbarter Partikel vonstatten gehen. Alle drei Effekte können eine Abweichung vom klassischen Ostwald-Prozeß und somit ein symmetrisches Wachstum zur Folge haben [75].

Zusammenfassung: Die Zinkoxidkolloide in der Schicht sind kristallin und weisen ein Wurtzit-Gitter auf. Ein Erhitzen auf Temperaturen unterhalb von 300 °C hat keine signifikante Änderung der Teilchengröße zur Folge. Bei Temperaturen oberhalb von 300 °C wachsen die Partikel um so stärker, je höher die Sintertemperatur ist. Gleichzeitig nimmt die Breite der Größenverteilung zu. Das Teilchenwachstum ist abhängig von der anfänglichen Größe der Kristallite und tritt entlang der kristallographischen c-Achse am stärksten auf.Diese Größenänderung beruht vermutlich auf einem Vorgang entsprechend der Ostwald-Reifung, welcher jedoch einige Unterschiede zu dem von der LWS-Theorie beschriebenen Wachstumsprozeß aufweist.

3.5 Elektrochemische Charakterisierung unbeleuchteter Zinkoxidfilme

3.5.1 Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Eine Änderung der zwischen einer Arbeits- und einer Referenzelektrode anliegenden Spannung ist gleichbedeutend mit einer Änderung des Potentials der Arbeitselektrode – und somit auch des elektrochemischen Potentials der Elektronen in letzterer. Im Falle einer Halbleiter-Elektrode bedeutet dies, daß die Besetzung von elektronischen Zuständen im halbleitenden Material und folglich auch die Energie des Fermi-Niveaus mittels des Potentiostaten über den Rückkontakt kontrolliert werden kann. (Es sei darauf hingewiesen, daß die Energie des Ferminiveaus nicht mit der Fermi-Energie identisch ist [76].)

Bei der Cyclovoltammetrie oder potentiostatischen Dreieckspannungsmethode wird nun das Potential der Arbeitselektrode in Bezug auf die Referenzelektrode kontinuierlich zwischen zwei Potential-Grenzwerten variiert, wobei der hierbei fließende Strom registriert wird. Diese Methode gestattet gleichermaßen die Un-



ABBILDUNG 27: Oben: Cyclovoltammogramm einer bei 300 °C gesinterten Zinkoxidschicht von 1,6 μ m Dicke (Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s); zum Vergleich ist das Cyclovoltammogramm eines unbeschichteten ITO-Substrats (unterbrochene Linie) in die Abbildung mit aufgenommen. Unten: während der Messung auf die Schicht geflossene Ladung. Dargestellt sind jeweils das erste (gepunktete Linie) und zweite Durchfahren (durchgezogene Linie) des Potentialbereichs.

tersuchung reversibler wie irreversibler Vorgänge. Durch Veränderung der Vorschubgeschwindigkeit ist es möglich, zwischen einer rein kapazitiven Aufladung und Durchtrittsreaktionen entsprechend dem Faradayschen Gesetz zu unterscheiden.

Im oberen Teil von Abb. 27 ist das Cyclovoltammogramm einer bei 300 °C gesinterten Zinkoxidschicht von 1,6 μ m Dicke in einer Standard-Elektrolytlösung dargestellt. (Die Richtung, in der die Messung durchgeführt wurde, ist mit Hilfe von Pfeilen angedeutet.) Der untere Teil des Diagramms zeigt die im Verlauf dieser Messung übertragene Ladungsmenge. An dieser Stelle sei nochmals betont, daß sich sämtliche Potentialangaben in dieser Arbeit – soweit nicht anders festgelegt – auf das Potential einer Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode in 3 M Natriumchloridlösung beziehen (+207 mV gegenüber einer Standard-Wasserstoff-Elektrode). Je nach Richtung des Potentialvorschubs weist das Cyclovoltammogramm einen kathodischen bzw. anodischen Strom auf.² Beide besitzen etwa den gleichen Verlauf: Für Potentiale positiv von etwa -300 mV wird nur eine geringe Stromdichte beobachtet, die ungefähr genau so groß ist wie die Stromdichte bei einer blanken ITO-Schicht. Negativ von diesem Potential weicht die Stromdichte vom ITO-Verhalten ab und steigt etwa linear mit der Spannung an. Ein solches Verhalten unterscheidet sich deutlich von dem einkristallinen Zinkoxids, welches im untersuchten Potentialbereich einen ohmschen Stromverlauf mit der angelegten Spannung besitzt.

Der Unterschied zwischen der anodischen und der kathodischen Stromdichte ist am größten in der Nähe des negativen Umkehrpunktes, an welchem sich die Vorschubrichtung ändert. Bei -800 mV ist der Betrag des anodischen Stromes zunächst deutlich geringer als der des kathodischen, bis bei etwa -550 mV beide Beträge wieder exakt gleich groß sind. Ein solches Verhalten wurde bereits an metallisch leitenden, porösen Elektroden beobachtet und mit einer Verteilung der Doppelschicht-Kapazität aufgrund der porösen Struktur erklärt [77]-[79].

Bei Potentialen negativ von -1,1 V tritt eine sichtbare, irreversible Schädigung der Elektroden ein, wobei das Substrat reduziert wird und sich der Zinkoxidfilm ablöst. Da bereits bei etwas positiveren Polarisierungen eine nicht so offensichtliche Zersetzung der ITO-Schicht eintreten kann, wurden die elektrochemischen Untersuchungen üblicherweise in einem Potentialbereich bis -800 mV durchgeführt. In Einzelfällen wurden Messungen bis zu einer Polarisierung von -1,0 V durchgeführt.

Beim Eintauchen von elektrisch leitenden Materialien in eine Elektrolytlösung reichern sich Ladungsträger an der Oberfläche des Festkörpers an, welche elektrolytseitig durch eine ionische Gegenladung kompensiert werden. Ein Modell für die Phasengrenze, welches für hohe Elektrolytkonzentrationen Gültigkeit besitzt, ist die sogenannte starre "Helmholtz-Doppelschicht". Andere einfache Modellvorstellungen berücksichtigen für niedrigere Konzentrationen eine thermische Diffusion der Ionen (Gouy und Chapman) sowie deren räumliche Ausdehnung (Stern) in Form einer diffusen Doppelschicht. Bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten hohen Elektrolytkonzentrationen ist jedoch die einfachere Vorstellung nach Helmholtz für eine Erklärung der beobachteten Phänomene hinreichend.

Das eigentliche Modell nach Helmholtz bezieht sich auf eine simple Geometrie der Doppelschicht. Im Falle poröser Elektroden aus unterschiedlich großen Teilchen mit verschiedenen Einzelkapazitäten ist die räumliche Anordnung bedeutend komplexer, weshalb eine Verteilung der effektiven Kapazität Berücksichtigung finden muß.

Hinweise auf die Art der bei der Polarisierung auftretenden, elektrochemischen Prozesse können aus der Darstellung der bei einem bestimmten Potential ins-

²Da in der Literatur beide Varianten zu finden sind, sei hier auf die in dieser Arbeit verwendete Vorzeichenkonvention hingewiesen, welche den frühen polarographischen Arbeiten zur Reduktion entstammt: Kathodische Ströme erhalten ein positives Vorzeichen, anodische ein negatives.

gesamt übertragenen Ladungsmenge (unterer Teil der Abb. 27) gewonnen werden: Im ersten Potentialzyklus wird im Unterschied zu den folgenden Zyklen auf dem Hinweg (negativer Potentialvorschub) in das System mehr Ladung eingebracht als auf dem Rückweg aus der Schicht extrahiert wird. Der Strom ist somit geringfügig in kathodische Richtung verschoben. Das Ausmaß dieser Verschiebung kann durch längeres Polarisieren bei positiven Potentialen (bereits ab etwa +200 mV) sowie durch Zusatz geringer Mengen Wasserstoffperoxid zum Elektrolyten vergrößert werden. Besonders ausgeprägt ist die Differenz zwischen den ersten beiden Durchgängen, wenn nicht mit Stickstoff gespülte Elektrolytlösungen zum Einsatz kommen. Deshalb ist es wahrscheinlich, daß es sich bei diesem Strom um eine Reduktion von Sauerstoff handelt, der bei Lagerung an Luft (oder bei positiven Polarisierungen im Elektrolyten) an der Zinkoxidoberfläche adsorbiert und bei negativen Spannungen vollständig und irreversibel abgespalten wird. Die dazu benötigte Ladung kann aus dem unteren Teil von Abb. 27 bestimmt werden zu $87 \ \mu C/cm^2$, was einer Elektronenmenge von 0,9 nmol/cm² entspricht. Als grobe Abschätzung errechnet sich für eine 1,6 μ m dicke Schicht aus Teilchen mit einem Radius von 3 nm und einer Raumerfüllung von 61 % eine Teilchen-Flächendichte von $1,4 \text{ nmol/cm}^2$, d.h. auf etwa sechs Teilchen kommt ein adsorbiertes Sauerstoff-Molekül (entsprechend vier übertragenen Elektronen).

Alle weiteren Potentialdurchläufe besitzen einen identischen, geschlossenen Kurvenverlauf. Die bei Durchfahren in negative Richtung in die Schicht injizierte Ladungsmenge wird somit beim Durchlaufen in positive Richtung gänzlich aus dem System wieder herausgezogen, weshalb es sich bei der Polarisierung um einen vollständig reversiblen Vorgang handeln muß. Da zudem das Cyclovoltammogramm keine Stromspitzen aufweist, wie sie bei einem Faraday-Strom zu erwarten wären, kann davon ausgegangen werden, daß bei diesem Verfahren für kolloidale Zinkoxidschichten hauptsächlich ein kapazitiver Ladestrom registriert wird.

Werden Cyclovoltammogramme in kleineren Teilbereichen innerhalb von +0,2 V und -1,0 V aufgenommen, so folgt der Verlauf der Stromdichte innerhalb der einzelnen Teilbereiche stets dem des gesamten Potentialbereichs (abgesehen vom anodischen Strom bei Polarisierungen nahe des Umkehrpunktes der Vorschubrichtung). Der Ladevorgang ist also über das gesamte vermessene Potentialfenster reversibel.

Über die am Rückkontakt anliegende Spannung wird die energetische Lage des Fermi-Niveaus der Elektrode beeinflußt. Eine Verschiebung des Potentials in negative Richtung hat ein Anheben der Energie des Fermi-Niveaus zur Folge. Im System werden dabei also elektronische Zustände mit einer höheren Energie besetzt. Das Aufladen der Schicht bei negativen Potentialen geht folglich mit einem Auffüllen von elektronischen Zuständen im Zinkoxid einher. Bei positiven Polarisierungen zeigen die Cyclovoltammogramme der partikulären Filme denselben Verlauf wie die der ITO-Substrate. Bei diesen Potentialen sind keine Zustände im Zinkoxid vorhanden, weshalb ein Ladungstransport ausschließlich über die ITO-Schicht erfolgen kann. Die Zinkoxidschichten sind hochporös, weshalb auch die Oberfläche des Indium-Zinn-Oxids in Kontakt mit dem Elektrolyten steht. Die Raumerfüllung von 61 % entspricht der einer ungeordnet-dichtesten Anordnung sphärischer Teilchen (s. Abschnitt 3.2). Es kann somit davon ausgegangen werden, daß innerhalb der Schicht ein untereinander verbundenes Netzwerk nanometergroßer Poren existiert, durch welches ein elektrolytseitiger Ladungstransport zum Substrat erfolgen kann.

Bei negativeren Spannungen werden elektronische Zustände im Zinkoxid besetzt, und es wird ein zusätzlicher Strom beobachtet. Ein Grenzpotential, jenseits dessen sich eine bestimmte Eigenschaft wie die Stromdichte potentialabhängig ändert, wird im Folgenden als "kritisches Potential" dieser Eigenschaft bezeichnet. Aus dem linearen Verlauf des kathodischen Stromes wird durch Extrapolation das kritische Potential dieser Schicht für die Cyclovoltammetrie zu -438 mV bestimmt. (Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß es sich bei dem kritischen Potential nicht um das elektrochemische Standardpotential des Systems handelt.) Bereits bei Potentialen etwas positiv von diesem kritischen Potential (etwa ab -200 mV) ist in den Cyclovoltammogrammen ein Abweichen von der Kurvenform des Substrates erkennbar, d. h. es existieren dort bereits besetzbare Zustände in der Schicht. Die Teilchen, aus denen die Schicht aufgebaut ist, liegen in einer Größenverteilung vor. Nach dem Größenquantisierungseffekt nimmt die Bandlückenenergie und somit auch die Energie der untersten Leitungsbandniveaus mit der Teilchengröße ab. Demnach kann die geringe Anzahl größerer Partikel innerhalb der Verteilung die Ursache für einen bei Potentialen positiv vom kritischen Potential auftretenden Strom darstellen, während die Teilchen aus dem Schwerpunkt der Verteilung den linearen Verlauf des Stromes und deshalb das kritische Potential bestimmen. Ebenso kann es sich dabei um ein Besetzen leitungsbandnaher Haftstellen im Zinkoxid handeln.

Die im ersten Durchlauf gemessene Stromdichte ist stark von der jeweiligen Elektrode sowie von deren anfänglicher Polarisierung abhängig. Um eine Basis für einen Vergleich der Schichten untereinander zu besitzen, werden aus diesem Grund in der weiteren Auswertung nicht die Cyclovoltammogramme aus dem ersten Durchlauf berücksichtigt, sondern ausschließlich diejenigen, welche nach vollständiger reduktiver Abspaltung der an der Oberfläche adsorbierten Substanzen aufgenommen wurden.

Wie aus dieser Messung erkennbar ist, gestattet die Cyclovoltammetrie den Nachweis von weniger als einem Ladungsträger pro Teilchen. Diese hohe Empfindlichkeit zeigt, daß es sich hierbei um eine geeignete Methode handelt, um die Integrität der Elektroden zu überprüfen und chemische Veränderungen im Verlauf der Lagerung oder Messung ausschließen zu können.

Eine genauere Zuordnung des dem Aufladeprozess zugrundeliegenden Mechanismus kann durch eine Variation der Potentialvorschubgeschwindigkeit gewonnen werden. In Abb. 28 sind die Cyclovoltammogramme einer bei 300 °C gesinterten Zinkoxidschicht dargestellt, die bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten gemessen wurden. Grundsätzlich besitzen die Meßkurven einen ähnlichen Verlauf, jedoch ist die Stromdichte um so größer, je schneller die Änderung des Potentials erfolgt. Qualitativ dieselbe Abhängigkeit zeigt der Unterschied zwischen der kathodischen und anodischen Stromdichte in der Nähe des negativen Umkehrpo-



ABBILDUNG 28: Cyclovoltammogramme einer bei 300 °C gesinterten Zinkoxidschicht von 1,6 μ m Dicke, gemessen bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (von großen zu kleinen Stromdichten hin: 600 mV/s, 200 mV/s, 60 mV/s, 20 mV/s, 6 mV/s und 2 mV/s).

tentials, bei welchem ein Wechsel vom negativen zum positiven Potentialvorschub erfolgt. Letzteres steht im Einklang mit dem Modell der Umladung der Doppelschichtkapazität.

Ein quantitativer Vergleich der jeweiligen Stromdichten für unterschiedliche Vorschubgeschwindigkeiten ist in Abb. 29 durchgeführt. Die linke Seite zeigt die Abhängigkeit der bei -650 mV und -500 mV gemessenen, kathodischen Stromdichte von der Potentialvorschubgeschwindigkeit. Für einen rein kapazitiven Ladevorgang ist die Stromdichte *j* zur Vorschubgeschwindigkeit *v* gemäß j = -vCproportional.³ Ein solches lineares Verhalten wird bei beiden Polarisierungen für niedrige Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 1 mV/s und 60 mV/s beobachtet. Auf der rechten Seite in Abb. 29 ist die kathodische Stromdichte gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit aufgetragen. Ein solcher Zusammenhang wird erwartet, wenn die Diffusion von einer elektroaktiven Spezies bzw. von Elektronen zur Elektrodenoberfläche hin den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt [80]. Wie das Diagramm zeigt, ist dies bei größeren Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 40 mV/s und 600 mV/s der Fall. Da sich bei solchen Vorschubgeschwindigkeiten das Potential zu schnell ändert, kann hierbei nicht die maximal mögliche Anzahl an Elektronen auf das Zinkoxid übertragen werden. Die Aufladung wird dabei entweder von der Wanderung von Ionen im Elektrolyten oder aber vom Elektronentransport innerhalb der Schicht begrenzt. Ersteres müßte relativ langsam ablaufen, innerhalb eines Zeitraums von einigen Hundert Millisekunden. Ein solcher Befund für den Transport durch die Schicht würde aber zu einem

³Das negative Vorzeichen wird aufgrund der Vorzeichenkonvention benötigt, da positive (kathodische) Ströme bei negativem Potentialvorschub auftreten!


ABBILDUNG 29: Abhängigkeit der kathodischen Stromdichte für die Cyclovoltammogramme in Abb. 28 von der Vorschubgeschwindigkeit, gemessen bei einer Polarisierung von -650 mV (\Box) bzw. -500 mV (\odot). Links: Auftragung gegen die Vorschubgeschwindigkeit v, rechts: Auftragung gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit. (Der Übersichtlichkeit halber wurde bei letzterer auf eine Darstellung der bei -500 mV aufgenommenen Werte verzichtet.) Abgebildet sind zudem die entsprechenden Regressionsgeraden.

Widerspruch mit anderen Ladungsträger-Transportmessungen führen, wie beispielsweise mit den Untersuchungen der zeitaufgelösten Photoströme (maximal 20 ms [81]) oder mit denen der Fluoreszenzlebensdauern (im Nanosekundenbereich [38]). Zudem weist die Vorschubgeschwindigkeit, ab der ein solches diffusionskontrolliertes Verhalten auftritt, keine Abhängigkeit vom Potential und somit von der Elektronendichte innerhalb des Films auf. Aus diesem Grund wird einer Erklärung der Vorzug gegeben, welche die geringere Beweglichkeit von Ionen im Elektrolyten einbezieht. Einen solchen Prozeß kann beispielsweise die Diffusion positiver Ionen durch die Doppelschicht darstellen, wodurch eine elektrostatische Abschirmung der auf den Teilchen gespeicherten Elektronen erzielt wird. Bei einem schnellen Potentialvorschub wird innerhalb kurzer Zeit eine größere Menge an Ladungsträgern in das System eingebracht als bei einem langsameren. Aufgrund der begrenzten Ionenbeweglichkeiten kann dann eine elektrolytseitige Ladungskompensation nicht schnell genug erfolgen, und diese limitiert somit die Aufladung.

Bei einer Vorschubgeschwindigkeit von ungefähr 40 mV/s erfolgt der Übergang von kapazitivem zu diffusionskontrolliertem Verhalten. Bei einem geringeren Vorschub dominiert ein kapazitives Ladeverhalten die Stromantwort in den Cyclovoltammogrammen, bei höheren hingegen ein diffusionskontrollierter Ladungsträgertransport im Elektrolyten. Um den Einfluß des Elektrolyten zu minimieren und möglichst nur die Eigenschaften der Zinkoxidschichten untersuchen zu können, wurde deshalb für sämtliche cyclovoltammetrische Experimente eine Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s gewählt, bei welcher ausschließlich kapazitives Verhalten beobachtet wird.

Ein ebenfalls symmetrischer Verlauf des kathodischen und anodischen Stromes bei Cyclovoltammogrammen ist in der Literatur auch für sogenannte "Dünnschichtelektroden" bekannt, bei welchen über der Elektrodenoberfläche nur ein dünner Elektrolytfilm mit einer Schichtdicke von wenigen Mikrometern vorliegt [82]. Unter diesen Bedingungen kann ein Massetransport vernachlässigt werden. Es treten dann im Idealfall die oxidative und die reduktive Stromspitze eines reversiblen Faraday-Prozesses bei demselben Potential auf, wobei die Größe der Stromdichte direkt proportional zur Vorschubgeschwindigkeit ist. Solche Dünnschicht-Bedingungen könnten im Falle der partikulären Zinkoxidfilme aufgrund der geringen Porendurchmesser (im Nanometerbereich) vorliegen. Wenngleich auch das Auftreten einer Stromspitze bis zu einem Potential von -1,0 V nicht beobachtet wird, so könnte das Ansteigen des Stromes zu negativen Spannungen hin im Rahmen eines solchen Bildes gedeutet werden, und zwar derart, daß dieser Strom den positiven Zweig einer reversiblen Redoxreaktion mit einem Redoxpotential negativ von -1,0 V darstellt. Dabei könnte es sich um eine reduktive Wasserspaltung gemäß $2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^- + H_2$ ($E^0 = -1.04 \text{ V vs Ag/AgCl/3 M NaCl [83]}$) handeln. Ein reversibler Reaktionsablauf wäre in diesem Fall dadurch gewährleistet, daß die Reaktionsprodukte aufgrund einer engen und verwinkelten Porenmorphologie nicht weit genug von der Oberfläche wegdiffundieren können, um aus dem Gleichgewicht entfernt zu werden. Das Ergebnis wäre ein elektrolytseitiges, temporäres Speichern der Ladungsträger, welches mit der Filmdicke an Effizienz gewinnen müßte.

In Abb. 30 sind die Cyclovoltammogramme unterschiedlich dicker Zinkoxidschichten dargestellt. Der prinzipielle Verlauf aller Meßkurven ist identisch, wobei die auftretenden Ströme um so größer sind, je dicker die Filme sind. Für den Fall, daß es sich bei dem Ladevorgang um einen elektrolytseitigen Prozeß gemäß einer Dünnschichtelektrode handelte, müßte bei geringen Schichtdicken eine signifikante Diffusion der Reaktionsprodukte von der Elektrode weg auftreten, weshalb die ablaufende Reaktion irreversibel wäre. Somit wäre für die 150 nm dicken Filme ein signifikanter Unterschied zwischen dem Betrag des kathodischen und des anodischen Stromes zu erwarten. Dies wird hingegen nicht beobachtet, weshalb ein Speichern der Ladungsträger in der Elektrode selber angenommen werden kann. Die für eine Polarisierung von -750 mV gemessenen, kathodischen Stromdichten sind in Abb. 31 wiedergegeben. Die Stromdichte zeigt hierbei eine lineare Abhängigkeit von der Schichtdicke. Der lineare Zusammenhang deutet darauf hin, daß bei diesem Potential in den untersuchten Schichten kein starker Potentialabfall über die Schicht erfolgt, wie er im Mikrometerbereich für Titandioxid beobachtet wurde [84]. Vielmehr besitzen die Teilchen über die gesamte Dicke dasselbe Potential. Bei negativen Potentialen muß somit das Zinkoxid einen Widerstand besitzen, der gegenüber dem des Substrats und dem des Elektrolyten in den Poren vernachlässigbar klein ist. Mit Hilfe der Literatur kann diese Größe abgeschätzt werden. Meulenkamp berichtete über Messungen zum Widerstand



ABBILDUNG 30: Cyclovoltammogramme von bei 300 °C gesinterten Zinkoxidschichten (Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s) mit den Schichtdicken 150 nm, 530 nm, 1,1 μ m und 1,6 μ m (von innen nach außen).

einer bei 150 °C gesinterten Schicht aus nanometergroßen Zinkoxidkolloiden [85]. Für einen solchen Film in wäßriger pH 8-Pufferlösung wurde für die dort verwendete Leitfähigkeitszelle bei einer Polarisierung von -650 mV ein Widerstand von ungefähr 10 k Ω gemessen. Da der Autor keine expliziten Angaben zu einer Zellkonstanten macht, muß ein spezifischer Widerstand aus den beschriebenen Zellabmessungen abgeschätzt werden; dieser errechnet sich zu etwa 160 Ω cm.



ABBILDUNG 31: Abhängigkeit der kathodischen Stromdichte von der Schichtdicke für die in Abb. 30 dargestellten Cyclovoltammogrammen, gemessen bei -750 mV. Dargestellt ist zudem die Regressionsgerade.



ABBILDUNG 32: Cyclovoltammogramme unterschiedlich hoch gesinterter Zinkoxidschichten von 2 μ m Dicke (100 °C + 200 °C: durchgezogene Linie, 300 °C: Punktlinie, 400 °C: Strichpunktlinie, 500 °C: Strichlinie; Potentialvorschub: 10 mV/s).

Demnach besitzt ein 1,6 μ m dicker Zinkoxidfilm von 1 cm² Fläche einen Gesamtwiderstand durch die Schicht von ungefähr 26 m Ω . Aufgrund der ungenauen Abschätzung der Zellkonstante kann dieser Wert nur die Größenordnung des Widerstands wiedergeben. Der resultierende Gesamtwiderstand ist demnach aber klein genug, um in Übereinstimmung mit der Dickenabhängigkeit der kathodischen Stromdichte einen signifikanten Spannungsabfall über den kolloidalen Film ausschließen zu können.

In Abb. 32 sind die Cyclovoltammogramme von 2 μ m dicken Zinkoxidelektroden gezeigt, welche bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert wurden. Die Meßkurven der bei 100 °C und 200 °C getemperten Schichten besitzen einen exakt gleichen Verlauf. Der Ladestrom im Cyclovoltammogramm der bei 300 °C getemperten Probe setzt bei positiveren Potentialen ein und ist geringfügig größer als der für die niedriger gesinterten Filme gemessene. Diese Verschiebung zu positiven Polarisierungen wird bei der Stromantwort im Cyclovoltammogramm der auf 500 °C erhitzten Schicht ebenfalls beobachtet. Gänzlich aus der Reihe hingegen fällt die Stromantwort der auf 400 °C erhitzten Probe: Der gemessene Strom ist deutlich geringer als bei allen anderen Schichten und setzt bereits bei wesentlich positiveren Potentialen ein.

An dieser Stelle sei erwähnt, daß die bei 400 °C gesinterten Zinkoxidfilme in den Messungen häufig ein von den anderen Schichten stark abweichendes Verhalten aufwiesen. Das Ausmaß dieser Unterschiede war jedoch nicht reproduzierbar, zum Teil besaßen sogar Proben aus ein und demselben Ansatz völlig andere Charakteristiken.

Bei Temperaturen oberhalb von $300 \,^{\circ}$ C wird neben einem Teilchenwachstum die oxidative Abspaltung von an der Teilchenoberfläche adsorbierten organischen Mo-

lekülen beobachtet (s. Kapitel 3.3). Der Ablauf eines solchen Vorgangs kann von verschiedenen, zum Teil nur schwer bestimmbaren Parametern wie etwa der exakten Position im Ofen abhängen, was die Unterschiede zwischen den verschiedenen, bei 400 °C getemperten Elektroden erklären könnte. Findet eine solche Verbrennung nun bei leicht veränderten Bedingungen statt, so wäre es möglich, daß die adsorbierten Moleküle bei 400 °C nicht vollständig oxidiert werden können und sich an der Teilchenoberfläche Abbauprodukte wie elementarer Kohlenstoff bilden. Dadurch könnten nun zusätzliche, mit Elektronen besetzbare Zustände im System geschaffen werden, welche bei Energien unterhalb der Leitungsbandzustände liegen müßten. Dies würde eine Erklärung für das Einsetzen des in den Cyclovoltammogrammen beobachteten Stromes bei positiven Polarisierungen liefern. Zu negativeren Potentialen hin ist die Stromdichte der bei 400 °C getemperten Schicht jedoch deutlich kleiner als die der anderen Proben. Dies kann zum einen darauf zurückzuführen sein, daß sich die Abbauprodukte, welche die zusätzlichen Zustände bilden, selber an der Partikeloberfläche befinden und diese teilweise bedecken. Der niedrigere Strom wäre somit die Folge einer Abnahme der direkten Grenzfläche zwischen den Zinkoxidkolloiden und dem Elektrolyten, an welcher die Ladungsträger gespeichert werden können. Zum anderen werden die zusätzlichen Zustände bereits bei positiven Polarisierungen mit Elektronen aufgefüllt, wodurch bei negativen Potentialen eine starke elektrostatische Abstoßung das Aufbringen weiterer Elektronen erschweren kann.

Wird jedoch eine Sintertemperatur von 500 °C gewählt, so findet ein vollständiger oxidativer Abbau der adsorbierten Verbindungen statt. Eine solcherart vorbehandelte Elektrode weist bei positiven Polarisierungen keine zusätzliche Anzahl an elektronischen Zuständen mehr auf.

Aus dem linearen Verlauf des kathodischen Stromes lassen sich für die unterschiedlich hoch gesinterten Elektroden kritische Potentiale extrapolieren; diese sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Mit der Sintertemperatur wird das kritische Po-

Sintertemperatur[°C]	kritisches Potential [mV]
100	-528
200	-524
300	-508
400	(-382)
500	-488

TABELLE 3: Kritische Potentiale für unterschiedlich gesinterte Schichten, bestimmt aus dem linearen Bereich des kathodischen Stromes der Cyclovoltammogramme in Abb. 32.

tential in Richtung positiver Polarisierungen verschoben. Eine Potentialdifferenz $\Delta \phi$ ist über die Elementarladung *e* gemäß $\Delta E = e \Delta \phi$ mit der entsprechenden Energiedifferenz ΔE verknüpft. Die Verschiebung des kritischen Potentials kann also als eine Verschiebung der niederenergetischsten leitungsbandnahen Zustände interpretiert werden. Zusammen mit der Sintertemperatur nimmt auch die Kristallitgröße der Zinkoxidpartikel zu. Die Verschiebung kann demnach im Rahmen des Größenquantisierungseffektes als Abnahme des zusätzlichen Beitrags der Quantisierungsenergie zur Bandlückenenergie infolge eines Teilchenwachstums gedeutet werden.

Sowohl Abb. 27 als auch Abb. 32 zeigen Cyclovoltammogramme von Schichten, welche bei 300 °C getempert wurden. Die aus beiden Strömen ermittelten kritischen Potentiale unterscheiden sich um 70 mV, was im Rahmen des Größenquantisierungseffektes bedeutet, daß in beiden Proben unterschiedlich große Teilchen vorliegen. Entsprechend Kapitel 3.4 ist die nach einem Sinterprozeß resultierende Teilchengröße nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Durchmesser der eingesetzten Kolloide abhängig. Es ist somit sinnvoll, nur dann kritische Potentiale von unterschiedlichen Elektroden miteinander zu vergleichen, wenn diese aus demselben Zinkoxidkolloid hergestellt wurden.

Die Zunahme des Ladestroms für die bei höheren Temperaturen gesinterten Proben erscheint zunächst merkwürdig. Bei Sintertemperaturen oberhalb von 300 °C steigt die Größe der Zinkoxidpartikel mit der Temperatur an. Folglich nimmt die elektrochemisch aktive Oberfläche der Probe mit der Sintertemperatur ab, weshalb eine Verringerung der an der Phasengrenze zum Elektrolyten gespeicherten Elektronen zu erwarten wäre; das Gegenteil ist jedoch der Fall. Wie die Thermoanalyse gezeigt hatte, enthalten die ungesinterten Kolloide eine große Menge an organischen Verunreinigungen. Diese bestehen vermutlich aus stark an der Partikeloberfläche adsorbierten Acetatgruppen und werden erst bei Temperaturen oberhalb von 300 °C oxidativ abgebaut. Befinden sich Acetatanionen an der Oberfläche der Teilchen, so können positiv geladenen Ionen im Elektrolyten aufgrund der sterischen Hinderung nur eine größere Entfernung zur Kolloidoberfläche einnehmen, wodurch eine Ladungskompensation durch die Kationen ineffizienter ist. Zudem trägt das Acetat selber eine negative Ladung, was aufgrund der Coulomb-Abstoßung das Speichern von Elektronen auf dem Teilchen erschwert und somit die Kapazität verringert. Wird das Acetat hingegen thermisch abgespalten, so steht die gesamte Teilchenoberfläche den Elektronen zur Verfügung, da diese durch positive Gegenladungen in der elektrolytseitigen Helmholtz-Doppelschicht gut abgeschirmt werden können. Dieser Effekt muß gegenüber einer Verringerung der geometrischen Oberfläche durch das Teilchenwachstum dominieren.

Im Potentialbereich zwischen +0,2 V und -1,0 V werden in den Cyclovoltammogrammen nur kapazitive Ladeprozesse und keine Durchtrittsreaktionen in Form von Stromspitzen oder Stufen beobachtet. (Dazu sei anzumerken, daß einige Proben in den Cyclovoltammogrammen einzelne oder auch mehrere Stromspitzen bei ungefähr -390 mV und -650 mV (anodisch) sowie bei -450 mV und -720 mV (kathodisch) besaßen. Die absolute Lage und Intensität dieser Stromanteile variierte zum Teil stark mit den Meßdurchläufen. Solche Schichten wurden aufgrund der nicht näher spezifizierten Veränderungen der Elektroden als unbrauchbar eingestuft und nicht verwendet.)

Faraday-Prozesse mit dem Elektrolyten setzen erst ab Polarisierungen positiv von etwa +1,2 V ein und äußern sich in einem exponentiellen Anstieg des anodischen Stromes mit der anliegenden Spannung. Dabei handelt es sich um eine oxidati-

ve Wasserspaltung gemäß der Gleichgewichtsreaktion $4OH^- \rightleftharpoons 2H_2O + O_2 + 4e^-$ ($E^0 = +194 \text{ mV}$ vs Ag/AgCl/3 M NaCl, pH 14 [86]). Die genaue Lage der Gleichgewichtspotentiale im Sauerstoff-Wasserstoff-Wasser-System ist stark von der Fugazität der jeweiligen Gase sowie ihrer Wechselwirkung mit der Elektrodenoberfläche abhängig und kann deshalb nicht angegeben werden. Zu negativen Potentialen hin ist ein Einsetzen der reduktiven Wasserzersetzung gemäß $2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons$ $2OH^- + H_2$ ($E^0 = -1,04 \text{ V}$ vs Ag/AgCl/3 M NaCl [83]) zu erwarten. Die irreversible, reduktive Schädigung der Elektroden in pH 8-Pufferlösungen bei Potentialen negativ von etwa -1,0 V kann somit auf eine Reduktion des leitenden Zinndioxid-Substrats durch naszierenden Wasserstoff zurückzuführen sein.

Wird der Elektrolyt nur kurze Zeit oder gar nicht mit Stickstoff durchspült, so enthält die Lösung noch gelösten Sauerstoff und es wird eine zusätzliche, irreversible Durchtrittsreaktion in Form eines stufenförmigen, kathodischen Stromes bei Potentialen von ungefähr -200 mV bis -300 mV beobachtet. Die Reduktion von gelöstem Sauerstoff in alkalischer Lösung kann auf unterschiedliche Weise erfolgen: unter Bildung von Hydroxid gemäß $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$ ($E^0 = +194 \text{ mV}$ vs Ag/AgCl/3 M NaCl, pH 14 [86]), unter Bildung von Peroxid-Ionen nach $O_2 + e^- \rightleftharpoons O_2^-$ ($E^0 = -491 \text{ mV}$ vs Ag/AgCl/3 M NaCl, pH 13 [87]) oder unter Bildung von deprotoniertem Wasserstoffperoxid nach $O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons OH^- + HO_2^-$ ($E^0 = -272 \text{ mV}$ vs Ag/AgCl/3 M NaCl, pH 14 [86]). Welche dieser Reaktionen tatsächlich abläuft, ist von der Begünstigung eines der Prozesse durch verschiedene Faktoren wie Adsorptionsverhalten des Sauerstoffs an der Elektrodenoberfläche oder dem molekularen Mechanismus des Elektronentransfers abhängig.

Abgesehen von einem Einfluß der Elektroden selbst auf die Form der Cyclovoltammogramme wird erwartet, daß sich auch die Zusammensetzung des Elektrolyten auf den bei einem Potentialvorschub fließenden Strom auswirkt. Der bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen verwendete Elektrolyt setzt sich aus einer wäßrigen pH-Pufferlösung, einem Leitsalz sowie aus Alkohol zusammen. Messungen mit unterschiedlichen Alkoholen bzw. Alkoholkonzentrationen ergaben keinen Hinweis auf eine Beteiligung des Alkohols an den elektrochemischen Reaktionen unbeleuchteter Elektroden. Hingegen änderte die Konzentration des Leitsalzes den Verlauf der Potential-Stromkurve. Ein Leitsalz wird dem Elektrolyten in großem Überschuß gegenüber den anderen, elektroaktiven Stoffen zugesetzt und sollte aus nicht-potentialbestimmenden Ionen bestehen. Die Ionen des Leitsalzes sollen das elektrische Feld für alle anderen, im Elektrolyten enthaltenen Ionen kompensieren und so die Migration dieser Ionen vernachlässigbar gering halten. In den cyclovoltammetrischen Messungen ist die Stromantwort bei geringen Konzentrationen scheinbar zu negativeren Potentialen verschoben. Niedrige Leitsalzkonzentrationen erhöhen den elektrischen Widerstand R des Elektrolyten. Regelt nun der Potentiostat eine vorgegebene Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Bezugselektrode ein, so fließt ein Strom i und als Folge davon fällt ein Teil der Potentialdifferenz bereits im Elektrolyten gemäß $\Delta \phi = iR$ ab. Das tatsächlich anliegende, absolute Potential der Arbeitselektrode entspricht somit nicht dem gewünschten Potential. Um diesen Spannungsabfall durch den Elektrolyten klein zu halten, ist es sinnvoll, eine möglichst hohe Leitsalzkonzentration zu wählen. Soweit nicht anders beschrieben, wurde in sämtlichen Experimenten eine Leitsalzkonzentration von 1 mol/l eingesetzt.

Weiterhin kann sich auch die Wahl des Leitsalzes auf die Cyclovoltammogramme auswirken. Wird für die Zinkoxid-Filme Kaliumchlorid als Leitsalz verwendet, so verringert sich der Strom mit jedem Durchlauf kontinuierlich. Dieser konzentrationsabhängige Effekt wird einem sukzessiven Abbau der Elektroden aufgrund der Bildungsreaktion von stabilen Chlorozinkat-Komplexen zugeschrieben [88]. Aufgrund dieser Komplexbildung sind chloridhaltige Salze potentialbestimmend und deshalb als Leitsalze ungeeignet. Ebenfalls unbrauchbar sind Nitrate, da diese bereits bei geringen, negativen Polarisierungen irreversibel reduziert werden und somit selber zum Strom beitragen. Für Sulfate sowie für Perchlorate hingegen wird im untersuchten Potentialbereich weder eine Redoxreaktion noch eine Komplexbildung beobachtet, weshalb alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten, elektrochemischen Untersuchungen mit Lithiumperchlorat als Leitsalz erfolgten.

Das elektrochemische Verhalten vieler Halbleiter – insbesondere das der oxidischen Materialien – ist vom pH-Wert der Elektrolytlösung abhängig. Ein solcher Effekt wurde auch für makroskopisches Zinkoxid beobachtet [89, 90]. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, elektrochemische Untersuchungen in einem gepufferten Elektrolyten durchzuführen, dessen pH-Wert sich im Verlauf der Messung nicht ändert. Da Pufferlösungen oft stark komplexierende Ionen enthalten, die ebenfalls potentialbestimmend sind, ist eine sorgfältige Auswahl des Puffersystems vonnöten. Das Puffergemisch nach Sørensen und Clark auf Boratbasis erfüllt diese Ansprüche hinreichend gut. Mit diesem lassen sich pH-Werte zwischen 7,8 und 11,0 einstellen.

Abb. 33 zeigt Cyclovoltammogramme einer bei 300 °C getemperten Zinkoxidschicht, die in pH-Puffergemischen nach Sørensen und Clark aufgenommen wurden. In der Darstellung ist ein identischer Strom-Potential-Verlauf zu erkennen, der um so weiter zu negativen Potentialen verschoben ist, je höher die Hydroxidkonzentration ist. Um diese Verschiebung zu quantifizieren, wurde das kritische Potential aus dem linearen Bereich der kathodischen Stromdichte bestimmt und in Abb. 34 gegen den pH-Wert aufgetragen. Es zeigt sich hierbei ein linearer Zusammenhang mit einer Steigung von -57,4 mV/pH-Einheit. Dieser Wert stimmt recht gut mit der Steigung von -59,2 mV/pH überein, welche für Elektrodenmaterialien erwartet wird, deren Spannungsabfall über die Helmholtz-Doppelschicht der Nernst-Gleichung bezüglich ihrer pH-Abhängigkeit folgt [89]. Zinkoxid an der Oberfläche der Kristallite kann durch eine Reaktion mit Wassermolekülen zum Hydroxid konvertiert werden gemäß ZnO + H₂O \rightleftharpoons Zn(OH)₂. Eine Aufladung der Zinkoxid-Oberfläche erfolgt dann durch Abspaltung eines Protons bzw. eines Hydroxidions nach

$$\begin{array}{rcl} -\mathrm{Zn}-\mathrm{OH} &\rightleftharpoons & -\mathrm{Zn}-\mathrm{O}^-+\mathrm{H}^+ & \mathrm{bzw}. \\ -\mathrm{Zn}-\mathrm{OH} &\rightleftharpoons & -\mathrm{Zn}^++\mathrm{OH}^- & . \end{array}$$



ABBILDUNG 33: Cyclovoltammogramme einer bei 300 °C gesinterten Zinkoxidschicht von 1,6 μ m Dicke (Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s) in Elektrolytlösungen mit den pH-Werten 8, 9, 10 und 11 (von links nach rechts).

Beim Polarisieren einer Halbleiter-Elektrode werden im System Zustände mit Elektronen aufgefüllt oder entleert. Wird nun in einem gepufferten Elektrolyten zwischen Arbeits- und Referenzelektrode eine Spannung angelegt, so fällt entsprechend dem pH-Wert ein Teil dieser Spannung direkt an der Oberfläche ab. Das Potential, auf welchem sich das Innere der Zinkoxidkolloide befindet, ist so-



ABBILDUNG 34: Aus den Cyclovoltammogrammen in Abb. 33 bestimmtes kritisches Potential $\phi_{\rm CV}$ einer bei 300 °C gesinterten Zinkoxidschicht in Elektrolytlösungen mit unterschiedlichen pH-Werten. Dargestellt ist zudem die Regressionsgerade.

mit um diesen pH-abhängigen Betrag gegenüber dem Soll-Potential verschoben. Wenn der pH-Wert der Lösung um 1 erhöht wird, muß also bei der Polarisierung ein um 57,4 mV negativeres Potential angelegt werden, um eine gleiche Ladungsträgerkonzentration in den Schichten zu erhalten. Auf diese Weise beeinflußt der pH-Wert des Elektrolyten das absolute Potential des Zinkoxids, die Hydroxidionen sind also potentialbestimmend. Eine Verschiebung mit dem pH-Wert des Elektrolyten um ungefähr -60 mV/pH-Einheit wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls bei den optischen Untersuchungen von polarisierten Zinkoxidelektroden (Absorption und Fluoreszenz) sowie bei anderen elektrochemischen Messungen beobachtet.

Eine exakte Abhängigkeit nach Nernst vom pH-Wert wird für reversible Reaktionen nur dann erwartet, wenn die Oberflächenkonzentrationen aller an den Reaktionen beteiligten Spezies groß sind [91], d. h. in der Nähe des isoelektrischen Punktes. Für kolloidales Zinkoxid liegt dieser etwa bei einem pH-Wert von 9 [41]. Obgleich bei einem pH-Wert von 8 die Oberfläche dieses Systems schwach positiv geladen ist, zeigt die Steigung nur eine geringfügige Abweichung vom idealen Verhalten (+1,8 mV/pH). Die Oberflächenkonzentrationen können somit als hinreichend groß angesehen werden.

Die Auswahl eines geeigneten pH-Wertes für die Messungen wurde zusätzlich von Stabilitätsbetrachtungen geleitet: Die Auflösungsgeschwindigkeit eines Zinkoxidkristalls ist stark von der Kristallfläche abhängig, an der ein Angriff erfolgt [92]. Bei den nanometergroßen Kolloiden steht die Oberfläche des gesamten Teilchens in Kontakt mit dem Elektrolyten und somit kann ein solcher Angriff von allen Seiten erfolgen. Aus diesem Grund sollten die Meßbedingungen im Falle partikulärer Schichten so gewählt sein, daß der Auflösevorgang möglichst langsam abläuft. Dies gilt für einen pH-Bereich zwischen 8 und 12 [88]. Um zudem eine Komplexbildung mit Hydroxidionen zu Hydroxozinkaten gering zu halten, wurde in allen Meßreihen ein Puffersystem mit einem pH-Wert von 8 gewählt.

Zusammenfassung: Die in den Cyclovoltammogrammen auftretenden Ströme sind hauptsächlich auf eine kapazitive Aufladung der Doppelschicht zurückzuführen. Die Zusammensetzung der oxidischen Oberfläche zeigt eine pH-Abhängigkeit gemäß der Nernst-Gleichung. Abgesehen davon wird kein Einfluß des Elektrolyten auf die Form der Meßkurven beobachtet, diese sind ausschließlich durch das Elektrodenmaterial bestimmt. Es kann ein kritisches Potential definiert werden, negativ von welchem in den Kolloiden leitungsbandnahe Zustände über den Rückkontakt aufgefüllt werden. Der Wert dieses kritischen Potentials ist gemäß dem Größenquantisierungseffekt von der Teilchengröße abhängig. Positiv vom kritischen Potential wird das Strom-Spannungs-Verhalten der Cyclovoltammogramme ausschließlich von den Eigenschaften des ITO-Substrats bestimmt.



ABBILDUNG 35: Stromantwort einer bei 300 °C gesinterten Zinkoxidschicht von 1,1 μ m Dicke nach einem Potentialsprung von -805 mV auf -800 mV. Dargestellt sind zusätzlich die besten Anpassungen der Cottrell-Gleichung an die Meßdaten (diffusionskontrolliert, unterbrochene Linie) sowie die des Ladestrom eines Kondensators ("RC", breite durchgezogene Linie) Modell.

3.5.2 Chronoamperometrische Messungen

Bei der Chronoamperometrie wird die Stromantwort *i* einer polarisierten Elektrode als Funktion der Zeit *t* gemessen, nachdem das anliegende Potential sprunghaft geändert wurde (daher auch die alternative Bezeichnung als "Potentialsprung-Methode"). Zwei wesentliche Modelle zur Interpretation der Messungen stehen zur Verfügung: die Beschreibung der auftretenden Ströme als Folge einer diffusionskontrollierten Redoxreaktion ($i(t) \sim t^{-1/2}$, entsprechend der Cottrell-Gleichung [93]) oder als eine kapazitive Aufladung ($\log i(t) \sim -t$). Letzteres Modell gestattet es, ein stark vereinfachtes Ersatzschaltbild für die Zelle zu formulieren, in welchem ihre Strom-Spannungs-Abhängigkeit durch die von zwei in Reihe geschalteten elektronischen Bauelementen beschrieben wird: einem ohmschen Widerstand und einem Kondensator (sog. "RC-Verhalten").

Die Eigenschaften eines Systems (wie Diffusionsgeschwindigkeit oder Kapazität) sind in den meisten Fällen von der Polarisierung abhängig. Deshalb ist es sinnvoll, die Höhe des Potentialsprungs möglichst klein zu halten, so daß die Elektrodenpotentiale vor und nach dem Potentialsprung annähernd gleich sind. Dadurch wird erreicht, daß die im Experiment bestimmten Parameter sich während des Potentialsprungs nicht allzu stark ändern und sich somit auf ein einziges Potential beziehen.

Abb. 35 zeigt den zeitlichen Verlauf der Stromantwort einer bei 300 °C getemperten, 1,1 μ m dicken Zinkoxidschicht nach einem Potentialsprung um +5 mV auf -800 mV. Die Darstellung enthält zusätzlich die jeweils besten Meßwertanpassungen nach zwei Modellen, von welchen das eine auf einem diffusionskontrollierten

Ladungstransport gemäß der Cottrell-Gleichung basiert, das andere hingegen auf der Annahme eines kapazitiven Stromflusses beruht (verwendet wurde ein Algorithmus zur nichtlinearen Anpassung nach Levenberg und Marquardt, welcher die Summe der Fehlerquadrate minimiert [94]). Die schlechte Übereinstimmung der nach der Cottrell-Gleichung durchgeführten Anpassung mit den Meßwerten schließt einen Prozeß aus, bei welchem der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ein diffusiver Vorgang im Elektrolyten oder im Halbleiter ist [95]. Eine Interpretation des Stromes als Folge einer kapazitiven Aufladung über einen Widerstand resultiert in einer guten Anpassung. Lediglich in den ersten 5 ms fällt der gemessene Strom geringfügig größer aus als nach der RC-Anpassung erwartet wird, jedoch ist diese Abweichung sehr klein und kann nur in einer vergrößerten Darstellung beobachtet werden. Diese Ergebnisse decken sich mit denen der cyclovoltammetrischen Messungen, in welchen eine Beteiligung diffusionskontrollierter Prozesse nur für große Vorschubgeschwindigkeiten nachgewiesen wurde (s. Abschnitt 3.5.1).

Gemäß dem Ersatzschaltbild wird ein Strom i(t) in Abhängigkeit von der Zeit t als Antwort einer Reihenschaltung von einem Widerstand R und einem Kondensator der Kapazität C auf einen Potentialsprung der Höhe $\Delta \phi$ mit einem Reststrom i_0 errechnet zu

$$i(t) = -\frac{\Delta\phi}{R} \exp(-\frac{t}{RC}) + i_0 \qquad (2)$$

Für das in Abb. 35 dargestellte Beispiel wird so aus der Anpassung von Gleichung 2 an die Meßwerte ein Widerstand von 31,1 Ω sowie eine Kapazität von 1,60 mF und ein Reststrom von -2,68 μ A ermittelt.

Abb. 36 gibt die Stromantworten nach einem Potentialsprung um +5 mV für dieselbe Zinkoxidschicht bei verschiedenen Polarisierungen wieder. Der unmittelbar nach der Potentialänderung auftretende Strom ist für alle Meßkurven etwa gleich groß. Gemäß Gleichung 2 bedeutet dies, daß der Widerstand im Ersatzschaltbild für alle angelegten Spannungen konstant ist. Für Potentiale positiv von -200 mV sind die gemessenen Ströme in ihrem zeitlichen Verlauf identisch. Der Strom fällt dort innerhalb von 2 ms auf einen waagerechten Verlauf ab. Bei Polarisierungen negativ von -200 mV verlangsamt sich das Abklingen. Aus dem zeitabhängigen Strom werden folglich größere Zeitkonstanten und somit – bei einem konstantem Widerstand – auch größere Kapazitäten ermittelt.

In Abb. 37 sind einige der aus der bestmöglichen Anpassung von Gleichung 2 an die in Abb. 36 dargestellten Ströme erhaltenen Parameter dargestellt. Der untere Teil des Diagramms zeigt für die nanoporöse Zinkoxidelektrode die Reststromdichten, d.h. die jeweilige Differenz zwischen den vor und nach dem Potentialsprung gemessenen Gleichgewichtsströmen. Zudem finden sich in diesem Diagramm die für ein unbeschichtetes ITO-Substrat ermittelten Werte. Die Restströme streuen sowohl für das Substrat wie auch für das Zinkoxid um einen Mittelwert von etwa 2,8 μ A/cm² und zeigen generell keine Potentialabhängigkeit.

Der obere Teil der Abbildung gibt die gemäß Gleichung 2 aus der Amplitude der angepaßten Exponentialfunktion errechneten Gesamtwiderstände wieder. Sinn-



ABBILDUNG 36: Stromantwort einer bei 300 °C gesinterte Zinkoxidschicht von 1,1 μ m Dicke nach einem Potentialsprung um +5 mV bei unterschiedlichen Polarisierungen; von links nach rechts: -200 mV (durchgezogene Linie), -400 mV, -500 mV, -600 mV, -700 mV (unterbrochene Linien) und -800 mV (durchgezogene Linie).

vollerweise wäre die Angabe einer von der Geometrie der jeweiligen Elektrode unabhängigen Größe vorzuziehen. Bei dem Gesamtwiderstand des Meßsystems handelt es sich jedoch um einen Wert, welcher sich aus der Summe verschiedener Einzelwiderstände zusammensetzt, nämlich aus dem der Arbeitselektrode, des Elektrolyten, der Gegenelektrode, der Zuleitungen sowie dem Innenwiderstand des Potentiostaten. Von diesen ist nur der Widerstand der Arbeitselektrode von der Elektrodengeometrie abhängig, in welchen die Widerstände durch das Substrat, durch das Zinkoxid und durch den Porenelektrolyten einfließen. Ein auf die Fläche bezogener Widerstand kann somit nicht herausgerechnet werden. Beide Elektroden weisen aber eine vergleichbare Elektrodengeometrie mit einer etwa gleich großen Fläche auf (Zinkoxid: 1,23 cm², ITO: 1,13 cm²). Deshalb ist es vertretbar, für einen Vergleich der unterschiedlichen Elektroden die jeweiligen Gesamtwiderstände zu betrachten.

Die Gesamtwiderstände beider Systeme sind ebenfalls nicht vom Potential abhängig. Ein solches Verhalten wurde in sämtlichen chronoamperometrischen Messungen beobachtet. Die jeweilige Streuung beträgt dabei nur wenige Ohm. Der Mittelwert des Gesamtwiderstands beträgt für das Zinkoxid 32,1 Ω und für das ITO-Substrat 27,1 Ω . Die Differenz zwischen diesen beiden Mittelwerten ist mit 5 Ω relativ klein und kann auf die geringfügig unterschiedliche Fläche der Elektroden zurückzuführen sein. Wie die cyclovoltammetrischen Messungen zeigen (s. Abschnitt 3.5.1), werden bei Polarisierungen negativ vom kritischen Potential im Zinkoxid elektronische Zustände besetzt. Aufgrund der größeren Elektronendichte



ABBILDUNG 37: Aus chronoamperometrischen Messungen für eine bei 300 °C gesinterte Zinkoxidschicht von 1,1 μ m Dicke (\Box) bestimmter Gesamtwiderstand (oben) und Reststromdichte (unten) in Abhängigkeit von der angelegten Spannung. Dargestellt sind zudem die entsprechenden Werte für eine blanke ITO-Elektrode (\odot) sowie die jeweiligen Mittelwerte (unterbrochene Linien).

müßte sich die Leitfähigkeit durch das Zinkoxid und auch durch den Porenelektrolyten potentialabhängig ändern, wie die Leitfähigkeitsmessungen von Meulenkamp an polarisierten Zinkoxidfilmen gezeigt haben [85]. Da dies jedoch nicht beobachtet wird, kann für die Arbeitselektrode nur der Schichtwiderstand des ITO-Substrats signifikant zum Gesamtwiderstand beitragen. Aufgrund der geringen Eingangsimpedanz des Potentiostaten von weniger als 1 Ω sowie aufgrund der gut leitenden Zuleitungen und der großen Fläche der Platin-Gegenelektrode kann der Widerstand dieser Komponenten vernachlässigt werden. In Näherung setzt sich somit der gemessene Gesamtwiderstand $R_{\rm G}$ des Systems aus dem der ITO-Schicht $R_{\rm ITO}$ und dem der Elektrolytlösung $R_{\rm L}$ gemäß $R_{\rm G}=R_{\rm ITO}+R_{\rm L}$ zusammen.

Nachdem der Gesamtwiderstand der Meßzelle aus der Amplitude der Stromantwort bestimmt wurde, läßt sich aus der durch Kurvenanpassung nach dem einfachen RC-Modell erhaltenen Lebensdauer die Gesamtkapazität des Systems errechnen. In Abb. 38 sind die gemäß Gleichung 2 aus den in Abb. 36 dargestellten



ABBILDUNG 38: Aus chronoamperometrischen Messungen für eine bei 300 °C gesinterte Zinkoxidschicht von 1,1 μ m Dicke bestimmte Gesamtkapazität (\Box) in Abhängigkeit von der angelegten Spannung. Der untere Teil ist eine vergrößerte Darstellung des gesamten Kurvenverlaufs. Dargestellt sind zudem die entsprechenden Werte für eine blanke ITO-Elektrode (\odot) sowie die aus dem kathodischen Strom des Cyclovoltammogramms errechnete Kapazität (unterbrochene Linie).

Strömen ermittelten, auf die Elektrodenfläche bezogenen Kapazitäten gezeigt. Der obere Teil des Diagramms gibt den Verlauf der Kapazität in Abhängigkeit von der anliegenden Spannung wieder, der untere Teil ist eine vergrößerte Darstellung desselben Potentialbereichs. Zusätzlich zeigt die Graphik die nach dem gleichen Modell erhaltene Kapazität einer unbeschichteten ITO-Elektrode.

Aus einem Cyclovoltammogramm läßt sich ebenfalls eine Kapazität ermitteln. Wie in Abschnitt 3.5.1 geschildert, wird die Stromdichte j der mit einem Potentialvorschub v durchgeführten Aufladung einer differentiellen Kapazität C beschrieben durch j = -v C. Die Potentialabhängigkeit einer nach dieser Gleichung aus den kathodischen Stromdichten gewonnenen Kapazität zeigt Abb. 38 ebenfalls.

Die Übereinstimmung der aus einer Kurvenanpassung aus den chronoamperometrischen Messungen bestimmten mit der aus den Cyclovoltammogrammen errechneten Kapazität ist für sämtliche Meßreihen sehr gut. Dies kann als weiteres Indiz dafür gewertet werden, daß die Reihenschaltung eines Widerstands und eines Kondensators als einfache Ersatzschaltbild gut geeignet ist, die in den chronoamperometrischen Experimenten beobachteten Stromtransienten zu beschreiben. Unterschiede in den Meßsignalen, wie sie die Cyclovoltammogramme zwischen dem ersten und den weiteren Zyklen aufwiesen, treten in den chronoamperometrischen Untersuchungen nicht auf.

Zu negativen Potentialen hin steigt die Gesamtkapazität des Systems an. Bis zu einem Potential von etwa -200 mV folgt sie dabei dem Verlauf der Kapazität einer blanken ITO-Schicht, wobei die Kapazität der Messung mit dem Zinkoxidfilm etwa um einen Faktor von 0,6 kleiner ist als die des ITO-Substrates alleine. Unter der Annahme, daß eine Aufladung an der jeweiligen Phasengrenze zum Elektrolyten erfolgt und daß das Zinkoxid positiv von dieser Polarisierung selber keine elektronischen Zustände besitzt, finden unter diesen Bedingungen kapazitive Prozesse ausschließlich am ITO-Substrat statt. Das Verhältnis der Kapazitäten beider Systeme zueinander gestattet die Vermutung, daß etwa 40 % der Oberfläche des Zinndioxids mit Zinkoxidteilchen belegt sind und somit 60 % der Substratfläche durch die poröse Zinkoxidschicht hindurch für den Elektrolyten zugänglich sind. Bei negativen Potentialen können im Zinkoxid unbesetzte Energieniveaus aufgefüllt werden, welche für das Ansteigen der Kapazität verantwortlich sind. Bei positiven Potentialen wird hingegen nur die Kapazität des zugänglichen ITO-Films gemessen. Beide Kapazitäten müssen also parallel zueinander geschaltet sein, woraus sich die Gesamtkapazität als Summe der Einzelkapazitäten ergibt. Die Kapazität des ITO-Substrats ändert sich im untersuchten Potentialbereich nur um etwa 3 μ F, die des Zinkoxids ist hingegen stark potentialabhängig und wächst um mehrere Größenordnungen an.

In vielen halbleitenden Materialien wird eine Verschiebung des Oberflächenpotentials und somit der energetischen Lage der Bandkanten mit der Ladungsträgerkonzentration in der Schicht beobachtet [96]. Eine solche Interpretation wurde von O'Regan und Mitarbeitern auch für das elektrooptische Verhalten nanometergroßer Oxidpartikel formuliert [97]. Die Autoren beschreiben für eine Titandioxidschicht nach einem Potentialsprung um -1 V eine Verschiebung des Potentials innerhalb eines Zeitraums von etlichen Minuten, welche von einer faradayschen Durchtrittsreaktion abhängt. Die Änderung unmittelbar nach dem Potentialsprung war in diesen Experimenten aufgrund des geringen Umsatzes klein. Da die hier an den Zinkoxidschichten durchgeführten chronoamperometrischen Messungen in einem wesentlich kürzeren Zeitraum abliefen, kann ein zeitabhängiger Beitrag des Oberflächenpotentials für die Meßdauer vernachlässigt und die Position der Bänder als fest angesehen werden. Die errechneten Kapazitäten können somit eine Abschätzung der entsprechenden Elektronendichten für das System liefern.

Die Kapazität C stellt ein Maß dar, welche Ladungsmenge ΔQ bei einer Potentialänderung $\Delta \phi$ in das System hinein bzw. aus diesem heraus fließt. Für einen infinitesimalen Potentialsprung (d. h. für $\Delta \phi \rightarrow 0$ V) gilt $C = dQ/d\phi$. Durch Integrieren dieser Gleichung innerhalb der jeweils gewählten Integrationsgrenzen



ABBILDUNG 39: Aus der Potentialabhängigkeit der Kapazität errechnete Elektronendichten (linke Achse) bzw. Elektronenanzahl pro Partikel (rechte Achse). Zusätzlich ist die beste Anpassung nach einem klassischen Halbleitermodell gemäß der um einen exponentiellen Idealitätsfaktor erweiterten Gleichung 3 dargestellt (Punkt-Linie).

ergibt sich somit die gesamte Ladung im System bei dem Potential, welches als negativere Integrationsgrenze eingesetzt wird. Daraus kann die Konzentration bzw. die Dichte der freien Elektronen im System bestimmt werden, indem die integrale Ladungsmenge auf das tatsächliche Volumen der Elektrode bezogen wird. Letzteres entspricht dem geometrische Volumen der porösen Schicht mit der Fläche $A_{\rm G}$ und der Dicke d, multipliziert mit der Raumerfüllung (in diesem Fall 61 %). Da bei positiven Polarisierungen kein Beitrag des Zinkoxids zur Gesamtkapazität des Systems festgestellt wird, kann die Anzahl der besetzbaren elektronischen Zustände bei diesen Potentialen in guter Näherung gleich Null gesetzt werden. Man erhält so für die Elektronendichte $N_{\rm e}$ in Abhängigkeit vom Potential der Elektrode ϕ_0 den Ausdruck

$$N_{\rm e} \ = \ (0, 61 \, A_{\rm G} \, d \, e)^{-1} \int_{0}^{\phi_0} C \, {\rm d}\phi$$

wobei *e* die Elementarladung darstellt. Die Elektronendichte kann näherungsweise durch Multiplikation mit dem mittleren Teilchenvolumen in die Anzahl an Elektronen pro Teilchen umgerechnet werden. Dazu wird für die bei 300 °C gesinterten Proben eine streng monodisperse Verteilung mit einem Radius von 3,0 nm angenommen (s. Kapitel 3.4). Für die 1,1 μ m dicke Probe sind beide Elektronendichten in Abb. 39 dargestellt. Bei positiven Polarisierungen ist die Elektronendichte im Zinkoxid nicht eindeutig bestimmbar, da dort das ITO-Substrat selbst maßgeblich zur Gesamtkapazität beiträgt. Aus den Meßwerten kann jedoch abgeschätzt werden, daß die Elektronendichte kleiner als 10^{17} cm⁻³ sein muß. Dieser Wert

liegt im unteren Bereich der in der Literatur angegebenen Ladungsträgerkonzentrationen polykristalliner Zinkoxidfilme $(10^{17} - 10^{20} \text{ cm}^{-3})$ [98, 99]. Zu negativen Potentialen hin steigt die Elektronendichte stark an; so beträgt sie bei -800 mV 2, $7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, was typisch ist für entartete Halbleiter und bezüglich der Größenordnung mit hochdotiertem Zinkoxideinkristallen vergleichbar ist [100].

Näherungsweise kann die Elektronenanzahl von Halbleiterelektroden auch theoretisch berechnet werden. Unter der vereinfachenden Annahme, daß die Energie des Fermi-Niveaus des unpolarisierten Elektrodenmaterials mehr als 50 meV unterhalb der Leitungsbandkante angesiedelt ist, ergibt sich für die Abhängigkeit der Elektronendichte $N_{\rm e}$ vom Potential ϕ

$$N_{\rm e} = 2 \left(\frac{2\pi m_{\rm e} k T}{h^2}\right)^{3/2} M_{\rm C} \exp\left(-\frac{e(\phi - \phi_{\rm LB})}{k T}\right) \qquad , \tag{3}$$

wobe
ikdie Boltzmann-Konstante ist, Tdie Temperatur,
hdas Plancksche Wirkungsquantum, edie Elementarladung,
 $m_{\rm e}$ die effektive Masse der Elektronen im Zinkoxid,
 $M_{\rm C}$ die Anzahl der äquivalenten Minima im Leitungsband,
 ϕ das jeweilige Elektrodenpotential und
 $\phi_{\rm LB}$ das Potential der Leitungsbandkante [101]. Der Faktor vor der Exponentialfunktion stellt die effektive Zustandsdichte im Leitungsband dar. Diese beträgt bei Zinkoxid mit einer effektiven Elektronenmasse von 0,28 und einem am Energieminimum nicht entarteten Leitungsband (d. h. für $M_{\rm C}=1$ [102]) $3,7\cdot10^{18}~{\rm cm}^{-3}$. In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, daß Gleichung 3 den Verlauf der Elektronendichte mit der anliegenden Spannung nur unzureichend beschreibt. Aus diesem Grund wird im Exponenten oft noch ein zusätzlicher multiplikativer "Idealitätsfaktor" berücksichtigt.

In Abb. 39 ist zusätzlich die bestmögliche Anpassung von Gleichung 3 an die experimentellen Daten dargestellt; diese resultiert für einen Idealitätsfaktor von 0,2 und ein Leitungsbandpotential von -540 mV. Die Anpassung nach der um diesen Idealitätsfaktor erweiterten Gleichung 3 liefert für die Abhängigkeit der Elektronendichte vom Elektrodenpotential eine gut mit den Meßergebnissen übereinstimmende Beschreibung. Dies mag auf den ersten Blick verwunderlich erscheinen, da das klassische Modell eines Halbleiters elektronische Zustände ausschließlich in Form von Bändern beinhaltet und somit Haftstellen nicht berücksichtigt; letztere sind bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systemen jedoch in großer Anzahl vorhanden und können nicht vernachlässigt werden. Als Erklärung für diesen scheinbaren Widerspruch sei darauf hingewiesen, daß mit den beiden freien Parametern der Anpassung an die Meßdaten sowohl die Lage der Zustände (in Form des Potentials $\phi_{\rm LB}$ der Leitungsbandkante) als auch deren Verteilung (über den Idealitätsfaktor) empirisch modelliert werden kann.

Bezüglich des Ursprungs des Idealitätsfaktors bietet die Literatur nur wenige Informationen, obgleich er bei fast allen Messungen Berücksichtigung findet. Kobayashi und Mitarbeiter führen ihn auf den Einfluß der Phasengrenze zurück [103]. In ihren Untersuchungen fanden sie für einkristallines Titandioxid einen Faktor von 0,2. Dieser stimmt trotz unterschiedlicher Elektrodenmorphologie und -zusammensetzung gut mit dem Faktor überein, welcher für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme ermittelt wird. Da davon ausgegangen werden kann, daß einkristallines Titandioxid eine signifikant geringere Anzahl an Haftstellen aufweist als eine Elektrode aus nanometergroßen Zinkoxidteilchen, ist es unwahrscheinlich, daß sich die Existenz von Haftstellen bei der Anpassung von der erweiterten Gleichung 3 an die Meßdaten im Idealitätsfaktor niederschlägt. Vielmehr erscheint ein Einfluß auf den Anpassungsparameter $\phi_{\rm LB}$ sinnvoll. Diese Größe stellt im Gegensatz zum klassischen Ansatz also nicht das Potential der Leitungsbandkante dar, sondern gibt vielmehr ein kritisches Potential an, negativ von welchem in der Schicht mit Elektronen besetzbare Zustände existieren (unabhängig davon, ob es sich dabei um Haftstellen oder um Leitungsbandzustände handelt). Diese Interpretation von $\phi_{\rm LB}$ als kritischem Potential wird dadurch gestützt, daß der aus der Anpassung erhaltene Wert von -540 mV sehr gut mit dem kritischen Potential übereinstimmt, welches anhand der kapazitiven Untersuchungen für diese Elektrode bestimmt wurde.

Im Potentialbereich zwischen -300 mV und -550 mV ist die sich aus der Anpassung ergebende, jeweilige Elektronendichte geringfügig größer als die eigentlichen Meßwerte. Dies kann zum einen daran liegen, daß die klassische Theorie den realen Verlauf der besetzbaren elektronischen Niveaus in nanometergroßen Halbleiterpartikeln nicht exakt wiederzugeben vermag. Zum anderen könnten bei diesen Polarisierungen aber auch Zustände besetzt werden, welche an einem zusätzlichen, verlustbehafteten Prozeß beteiligt sind, der in Konkurrenz zu einem kapazitiven Speichern der Elektronen in der Schicht steht.

Im Folgenden werden die experimentellen Beobachtungen mit der klassischen Theorie von Halbleitern verglichen. An der Phasengrenze zwischen einem makroskopischen Halbleiter und dem Elektrolyten existiert ein Potentialabfall. Dieser resultiert aus der Differenz zwischen der Energie des Fermi-Niveaus im Innern des Halbleiters und der durch das elektrochemische Potential des Elektrolyten vorgegebenen Energie des Fermi-Niveaus direkt an der Oberfläche. Aufgrund der geringen Ladungsträgerkonzentration in Halbleitern erfolgt der Potentialabfall in der Elektrode gemäß der Poisson-Gleichung innerhalb einer Schicht von endlicher Dicke, der sogenannten "Raumladungszone". Durch das Angleichen der Energie des Fermi-Niveaus im Innern des Halbleiters und der an seiner Oberfläche sind die Valenz- und die Leitungsbandkante in diesem Gebiet nicht konstant, sondern ortsabhängig. Für einen unpolarisierten n-Halbleiter bedeutet dies, daß das Innere der Elektrode gegenüber der Oberfläche an Elektronen verarmt ist. Über die am Rückkontakt angelegte Spannung kann das Fermi-Niveau des Halbleiters und somit auch die Verbiegung der Bänder geändert werden. Eine Polarisierung, bei welcher in der Raumladungszone die Bänder nicht mehr gekrümmt sondern flach sind, wird als "Flachband-Potential" bezeichnet.

Gemäß der klassischen Vorstellung wird die Gesamtkapazität des Halbleiters von der Kapazität der Raumladungszone dominiert. Dementsprechend existiert nach Mott und Schottky bei einkristallinen Elektroden für das Verhältnis zwischen dem Kehrwert des Quadrats der Gesamtkapazität und dem Elektrodenpotential ein linearer Zusammenhang [104]. In Abb. 40 ist für die in Abb. 38 dargestell-



ABBILDUNG 40: Mott-Schottky-Auftragung der aus chronoamperometrischen Messungen bestimmten Gesamtkapazität einer bei 300 °C gesinterten Zinkoxidschicht von 1,1 μ m Dicke (\Box) und einer unbeschichteten ITO-Elektrode (\odot).

ten Kapazitäten einer Zinkoxidschicht und einer ITO-Elektrode eine Auftragung gemäß der Theorie von Mott und Schottky wiedergegeben. Für das unbeschichtete Substrat ist in dieser Auftragung eine lineare Abhängigkeit des quadrierten Kehrwerts der Gesamtkapazität von der Polarisierung zu erkennen. Im Falle der Zinkoxidelektrode hingegen trifft die Annahme einer die Gesamtkapazität beherrschenden Raumladungskapazität nach dem Modell von Mott und Schottky nicht zu.

Im Folgenden soll auf die Ursachen eingegangen werden, welche bei kolloidalen Zinkoxidelektroden eine Abweichung vom klassischen Bild einer Raumladungszone zur Folge haben. Dazu wird für die nanometergroßen Zinkoxidkolloide die hypothetische Ausdehnung einer solchen Raumladungsschicht bestimmt: Für eine planare Geometrie errechnet sich für einen n-Halbleiter mit einem Potentialabfall $\Delta\phi_{\rm RL}$ über die Raumladungszone die Breite $d_{\rm RL}$ dieser Zone in Abhängigkeit von der Elektronendichte $N_{\rm e}$ gemäß

$$d_{\rm RL} = \sqrt{\frac{2\,\varepsilon\,\varepsilon_0}{N_{\rm e}\,e^2} \left(e\,\Delta\phi_{\rm RL} - k\,T\right)} \quad , \tag{4}$$

wobe
i ε die relative Dielektrizitätskonstante des Halbleiters
ist, ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums,
 k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und
 e die Elementarladung [105]. Wird ein Potentialab
fall von 0,5 V angenommen, so ergibt sich mit einer Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante von 3,75
 ε_0 [64] die Dicke der Raumladungsschicht für eine Elektronendichte von 10¹⁷ cm⁻³ zu 45 nm
 und für eine Dichte von 10¹⁹ cm⁻³ zu 4,5 nm. Die Dicke einer hypothetischen Raumladungszone ist somit bei positiven Polarisierungen deutlich größer als die

Abmessungen der Teilchen (5-6 nm), d. h. es kann in den Kolloiden nicht zur Ausbildung einer vollständigen Raumladungsschicht kommen.

Um die Potentialdifferen
z $\Delta\phi_{\rm T}$ zwischen der Teilchenoberfläche und seinem Innern zu beschreiben, muß die Poisson-Gleichung für eine sphärische Geometrie gelöst werden. Alber
y und Bartlett haben den radialen Potentialab
fall durch Integration der Poisson-Boltzmann-Gleichung für ein Teilchen mit dem Radius $r_{\rm P}$ als Funktion des Ortes
 rim Partikel bestimmt zu

$$\Delta \phi_{\rm T} = \frac{kT}{6e} \left(\frac{r-r_0}{L_{\rm D}}\right)^2 \left(1+2\frac{r_0}{r}\right) \quad , \tag{5}$$

wobe
i $L_{\rm D}$ die Debye-Länge und r_0 der Radius des gegenüber der Grenzfläche an Elektronen verar
mten Bereiches im n-Halbleiterteilchen ist, innerhalb dessen die Energie der Bänder vom Ort unabhängig ist [106]. (Für eine Elektro
de aus großen Partikeln (d. h. für $r_{\rm P} > d_{\rm RL}$) gilt demnach $r_0 = r_{\rm P} - d_{\rm RL}$.) Die Debye-Länge stellt ein Maß dafür dar, in welchem Abstand eine unabgeschirmte Elementarladung im Halbleitermaterial abklingt. Sie errechnet sich nach [107] zu

$$L_{\rm D} = \sqrt{\frac{\varepsilon \,\varepsilon_0 \, k \, T}{N_{\rm e} \, e^2}} \quad , \tag{6}$$

und somit ergibt sich aus Gleichung 5

$$\Delta \phi_{\rm T} = \frac{N_{\rm e} e}{6 \varepsilon \varepsilon_0} \left(r - r_0 \right)^2 \left(1 + 2 \frac{r_0}{r} \right) \quad . \tag{7}$$

Im Falle großer Teilchen $(r_0 \rightarrow r_{\rm P})$ kann sich eine vollständige Raumladungszone der Dicke $d_{\rm RL}$ ausbilden. Der radiale Potentialabfall ist dann gleich der Potentialdifferenz über die gesamte Raumladungszone ($\Delta \phi_{\rm T} = \Delta \phi_{\rm RL}$). Für $r = r_{\rm P}$ vereinfacht sich Gleichung 7 zu Gleichung 4 (wobei in letzterer noch ein zusätzlicher Term für n-Halbleiter die Lage des Fermi-Niveaus berücksichtigt).

Bei kleineren Partikeln kann für geringe Elektronendichten der Teilchenradius kleiner als die Ausdehnung $d_{\rm RL}$ einer vollständigen Raumladungszone sein. Für den Fall, daß

$$r_{\rm P} < \sqrt{3} \, d_{\rm RL} = \sqrt{\frac{6 \, e \, \Delta \phi_{\rm RL}}{k \, T}} \, L_{\rm D} \tag{8}$$

Gültigkeit besitzt, existiert in einem Teilchen keine komplette Raumladungszone $(r_0 = 0)$, und Gleichung 7 vereinfacht sich zu

$$\Delta \phi_{\rm T} = \frac{N_{\rm e} e r^2}{6 \varepsilon \varepsilon_0} \qquad . \tag{9}$$

Der Potentialverlauf innerhalb eines Partikels ist parabolisch und von der Dicke einer Raumladungsschicht unabhängig. Die Potentialdifferenz und somit das Potential im Innern des Partikels ist bei positiven Polarisierungen nur von der energetischen Lage des Fermi-Niveaus an der Teilchenoberfläche abhängig und nicht von der am Rückkontakt angelegten Spannung. Für Partikelradien mit $r_{\rm P} > \sqrt{6} L_{\rm D}$ ist die radiale Potentialdifferenz kleiner als kT/e (etwa 26 mV bei Raumtemperatur), eine Verarmung des Teilcheninnern an Elektronen kann vernachlässigt und dieses als praktisch feldfrei angesehen werden. Entsprechend Gleichung 6 trifft dies für Elektronendichten $N_{\rm e} > 3, 5 \cdot 10^{18} {\rm ~cm^{-3}}$ zu. Dieser Wert stimmt gut mit dem nach Gleichung 3 berechneten Wert der effektiven Zustandsdichte im Leitungsband bei Zinkoxid von $3, 7 \cdot 10^{18}$ cm⁻³ überein. Nach Abb. 39 wird eine solche Ladungsträgerkonzentration bei Polarisierungen negativ von -550 mV überschritten. Dieser Wert entspricht etwa dem kritischen Potential. Das kritische Potential beschreibt somit den Ubergang von einem vom Elektrodenpotential unabhängigen Potentialverlauf im Teilchen zu einem feldfreien Teilcheninnern, bei welchem eine radiale Bandverbiegung vernachlässigbar ist und die Position der Bänder direkt durch das Potential am Rückkontakt vorgegeben wird. Insofern entspricht das kritische Potential tatsächlich einem Flachbandpotential, wenngleich auch nicht im ursprünglichen Sinne seiner Definition, da die Bänder bei Polarisierungen auf Potentiale negativ vom kritischen Potential ebenfalls "flach" sind.

Die Stromantwort einer chronoamperometrischen Messung ist gemäß Gleichung 2 von der Sprunghöhe abhängig, die daraus bestimmte Kapazität und der Widerstand hingegen sollten es nicht sein. Dies kann nur dann angenommen werden, wenn die Potentialdifferenz nicht so groß ist, daß neben einer kapazitiven Aufladung andere Prozesse wie faradaysche Durchtrittsreaktionen zusätzlich zum Strom beitragen. Um eine für die Messung sinnvolle Sprunghöhe zu ermitteln, wurden chronoamperometrische Untersuchungen an einer polarisierten Zinkoxidschicht mit unterschiedlichen Potentialdifferenzen zwischen -80 mV und +80 mV durchgeführt.

Es zeigt sich, daß die jeweils besten Meßwertanpassungen für alle untersuchten Sprunghöhen dieselben Werte für die Widerstände und Kapazitäten erbringen, wobei die Qualität der Anpassung mit der Sprunghöhe signifikant abnimmt, wenn diese größer ist 15 mV. Beispielsweise vergrößerte sich bei Verdopplung der Potentialdifferenz von 10 mV auf 20 mV die Summe der Fehlerquadrate um einen Faktor von 1000.

Die größte Abweichung von einem kapazitiven Ladestrom tritt unmittelbar nach dem Potentialsprung auf und ist auf eine zusätzliche Stromkomponente zurückzuführen. Einerseits ändert sich die Kapazität mit der anliegenden Spannung, was bei höheren Potentialdifferenzen eine größere Rolle spielen kann, andererseits könnten unter diesen Bedingungen diffusive Prozesse an Bedeutung gewinnen. Letzteres stünde im Einklang mit den Ergebnissen der cyclovoltammetrischen Messungen, in welchen ebenfalls bei größeren Vorschubgeschwindigkeiten (und somit einer größeren Potentialänderung in einem festgelegten Zeitraum) ein den zeitlichen Verlauf der Stromantwort dominierender Einfluß der Diffusion beobachtet wird (s. Kapitel 3.5.1). Ein solcher Prozeß kann entweder die Wanderung der Ladungsträger im polykristallinen Halbleiter oder aber elektrolytseitig die der Ionen in den Poren darstellen.



ABBILDUNG 41: Abhängigkeit des Mittelwerts der chronoamperometrisch bestimmten Gesamtwiderstände in Abhängigkeit vom spezifischen Widerstand des Elektrolyten. Dargestellt ist zudem die Regressionsgerade (unterbrochene Linie) und der auf unendliche spezifische Leitfähigkeit extrapolierte Schichtwiderstand.

In den cyclovoltammetrischen Untersuchungen wurde ein Einfluß der Elektrolytzusammensetzung auf den bei konstantem Potentialvorschub fließenden Strom nachgewiesen. So weisen die Cyclovoltammogramme eine Verschiebung um 59 mV in negative Richtung auf, wenn die Hydroxidionen-Konzentration der Lösung um eine Größenordnung zunimmt. Eine Verschiebung um denselben Betrag wird auch für die aus den chronoamperometrischen Meßkurven bestimmte Kapazität beobachtet. Die pH-Abhängigkeit der chronoamperometrischen Ströme kann im Rahmen des für die Voltammogramme diskutierten Modells als Einfluß eines zusätzlichen Potentialabfalls an der Teilchenoberfläche interpretiert werden, welcher auf eine Änderung der Zusammensetzung der Phasengrenze zwischen Zinkoxid und dem Elektrolyten gemäß Nernst zurückzuführen ist. Ein Einfluß des pH-Wertes auf den aus den Potentialsprung-Messungen resultierenden Gesamtwiderstand wird nicht beobachtet.

Zudem wurden bei verschiedenen Potentialen chronoamperometrische Untersuchungen in Abhängigkeit von der Ethanol- und der Leitsalzkonzentration durchgeführt. Bei Variation des Ethanolgehalts wird keine Veränderung der nach dem einfachen Ersatzschaltbild errechneten Widerstände und Kapazitäten festgestellt. Bezüglich einer Änderung der Leitsalzkonzentration zeigt die Kapazität des Systems keine Abhängigkeit. Im Unterschied dazu nimmt der Gesamtwiderstand mit steigendem Leitsalzgehalt ab, wobei der Widerstand für alle Elektrolytkonzentrationen vom jeweiligen Elektrodenpotential unabhängig ist. Aus den für eine Konzentration ermittelten Werten lassen sich für den Gesamtwiderstand Mittelwerte errechnen. Diese sind in Abb. 41 gegen den gemessenen spezifischen Widerstand des Elektrolyten aufgetragen. Der Zusammenhang zwischen dem spezifischem Widerstand und dem Gesamtwiderstand ist etwa linear. Da letzterer sich in Näherung als Summe des ITO-Widerstands und dem des Elektrolyten darstellt, kann der Widerstand über das ITO-Substrat nach Extrapolation der Geraden auf einen spezifischen Elektrolytwiderstand von 0 Ω cm aus dem Ordinatenabschnitt abgelesen werden. Für die in dieser Messung verwendete Zinkoxidelektrode mit einer Fläche von 1,24 cm² beträgt dieser 16,0 Ω . Daraus errechnet sich für den üblicherweise verwendeten Elektrolyten mit einer Leitsalzkonzentration von 1 mol/l ein effektiver Elektrolytwiderstand von etwa 10 Ω . Anhand einer Leitfähigkeitsmessung wurde der spezifische Widerstand des Elektrolyten zu 27,5 Ω cm bestimmt. Mit einer Elektrodenfläche von 1,24 cm² kann eine effektive Länge des Strompfads durch den Elektrolyten von 5 mm berechnet werden. Ein solcher Wert erscheint im Vergleich zu den tatsächlichen Abmessungen der elektrochemischen Meßzelle vernünftig.

Der Einfluß des Elektrolyten auf die chronoamperometrischen Ströme beschränkt sich somit auf die pH-Abhängigkeit der Kapazität und die Änderung des Gesamtwiderstands mit der Leitsalzkonzentration. Neben der Elektrolytlösung kann die Zinkoxidschicht selber natürlich das Aufladeverhalten beeinflussen. Aus diesem Grund wurden chronoamperometrische Untersuchungen an unterschiedlich dicken Zinkoxidproben durchgeführt. Auch bei diesen Meßreihen entsprach für alle Proben die aus der Kurvenanpassung erhaltene Kapazität derjenigen, welche aus den Cyclovoltammogrammen errechnet wurde. Die Gesamtwiderstände zeigten wie bei allen anderen Messungen keine Potentialabhängigkeit. Ihre Mittelwerte lagen in einem Bereich zwischen 28 Ω (500 nm) und 34 Ω (150 nm), ein einheitlicher Trend mit der Schichtdicke wurde nicht beobachtet.

Von Seiten des Herstellers wird der Flächenwiderstand des ITO-Films mit 25 Ω/\Box angegeben. Aus diesem läßt sich nur mit Schwierigkeiten ein Gesamtwiderstand des Substrats bestimmen, da in die Rechnung die Größe der Elektrode und des elektrischen Kontakts sowie die Geometrie dieser beiden Flächen relativ zueinander mit einfließen [108]. Von der Größenordnung her stimmt jedoch der Flächenwiderstand mit den gemessenen Gesamtwiderständen überein. Somit besitzt weder der Widerstand über die Zinkoxidschicht noch der über den Porenelektrolyten einen signifikanten Anteil am Gesamtwiderstand.

Auch im Falle der bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterten Schichten sind die aus den chronoamperometrischen Stromkurven errechneten Kapazitäten genau so groß wie die aus den Cyclovoltammogrammen bestimmten Werte, wobei auch bei diesen Messungen die auf 400 °C geheizte Elektrode ein vom Trend deutlich abweichendes Verhalten zeigt. Die jeweils gemittelten Gesamtwiderstände sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Abgesehen vom Wert der bei 400 °C gesinterten Elektrode, welcher etwa um einen Faktor 2,7 zu groß ausfällt, zeigen die Proben eine kontinuierliche Zunahme des Widerstandes mit der Sintertemperatur. Dieser Effekt kann auf eine Erhöhung des ITO-Widerstands mit dem Heizen zurückgeführt werden. Von diesem Mate-

Sintertemperatur[°C]	Gesamtwiderstand $[\Omega]$
100	24,8
200	$25,\!6$
300	28,4
400	(82,1)
500	31,0

TABELLE 4: Über den Potentialbereich von +200 mV bis -800 mV gemittelte Gesamtwiderstände für unterschiedlich gesinterte Schichten, bestimmt aus den chronoamperometrischen Meßkurven.

rial ist bekannt, daß die gute Leitfähigkeit unter anderem auf die Existenz von Sauerstoff-Fehlstellen zurückgeführt werden kann, welche während des Herstellungsprozesses durch Heizen im Vakuum eingebracht werden und in der Matrix metastabil vorliegen [109]. Beim erneuten Heizen in einer sauerstoffhaltigen Umgebung werden diese Fehlstellen ausgeheizt. Ein Einfluß des Zinkoxids auf den Gesamtwiderstand wird in den chronoamperometrischen Messungen nicht beobachtet.

Die Chronoamperometrie und die Cyclovoltammetrie liefern also beide in Bezug auf die Kapazität des Systems gleichwertige Ergebnisse. Die Cyclovoltammogramme geben zudem noch deutliche Hinweise auf faradaysche Durchtrittsprozesse, während die Potentialsprung-Methode den Gesamtwiderstand der Meßzelle zugänglich macht. Beide Verfahren ergänzen sich somit und gestatten es, ein verfeinertes Ersatzschaltbild zu entwickeln:

Bezüglich der Stromantwort muß der Äquivalenzstromkreis dem einfachen Ersatzschaltbild einer in Reihe zum Gesamtwiderstand $R_{\rm G}$ geschalteten Gesamtkapazität $C_{\rm G}$ (s. oberer Teil in Abb. 42) entsprechen. Ein solches Modell zeigt der untere Teil von Abb. 42. Der Gesamtwiderstand setzt sich aus der Summe der Reihenwiderstände der ITO-Schicht $R_{\rm ITO}$ und des Elektrolyten $R_{\rm L}$ zusammen. Zur Gesamtkapazität tragen die Parallelkapazitäten des Substrats $C_{\rm ITO}$ und des Zinkoxids $C_{\rm ZnO}$ bei. (Auf den in Reihe zur Zinkoxid-Kapazität geschalteten Widerstand des Zinkoxid wurde verzichtet, da dieser praktisch gleich Null ist.)

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß die Qualität einer Anpassung an die bei Polarisierungen um -300 mV gemessenen Strom-Zeit-Kurven geringfügig schlechter ausfällt als eine an Daten, welche bei positiveren oder negativeren Spannungen aufgenommenen wurden. In diesem Potentialbereich müssen also zusätzliche Prozesse im zeitlichen Verlauf der Stromantwort berücksichtigt werden, jedoch liefert die Chronoamperometrie nicht genügend Informationen über den Ursprung derselben.

Zusammenfassung: Die chronoamperometrische Stromantwort nach einem Potentialsprung läßt sich auf ein einfaches Ersatzschaltbild der Meßzelle zurückführen, in welchem ein Widerstand in Reihe geschaltet ist mit einem Konden-



ABBILDUNG 42: Zwei Ersatzschaltbilder für die elektrochemische Zelle. Hierbei sind $R_{\rm G}$ der Gesamtwiderstand, $R_{\rm ITO}$ der Widerstand des ITO-Substrats, $R_{\rm L}$ der Widerstand der Elektrolytlösung, $C_{\rm G}$ die Gesamtkapazität, $C_{\rm ITO}$ die Kapazität der ITO-Schicht und $C_{\rm ZnO}$ die Gesamtkapazität des Zinkoxid-Films. Im oberen Schaltbild sind die jeweils gleichen Elemente des unteren Schaltbildes als effektive Größen (Gesamtkapazität und -widerstand) zusammengefaßt.

sator. Letzterer repräsentiert die kapazitiven Eigenschaften des ITO-Substrats und des kolloidalen Zinkoxidfilms, welche bereits beide im Zusammenhang mit den Cyclovoltammogrammen diskutiert wurden. Der Gesamtwiderstand setzt sich hauptsächlich aus den Teilwiderständen der Elektrolytlösung und des Substrats zusammen, ein Beitrag des Zinkoxids ist nicht meßbar. Aufgrund des geringen Widerstands der kolloidalen Halbleiterschicht kann ein Potentialabfall über die Dicke des Zinkoxidfilms ausgeschlossen werden. Zudem tritt innerhalb der einzelnen Partikel ein nur geringer radialer Potentialgradient auf, weshalb das für makroskopische Halbleiter übliche Modell einer Raumladungszone im Falle nanometergroßer Zinkoxidkolloide nicht sinnvoll ist.

3.5.3 Impedanzmessungen an unbeleuchteten Schichten

Bei der Impedanzspektroskopie handelt es sich um eine experimentell einfach durchführbare Methode, den Wechselstromwiderstand (die Impedanz) bzw. die Wechselstromleitfähigkeit (die Admittanz) als dynamische Reaktion eines Systems auf eine periodische Änderung des anliegenden Potentials zu erfassen. Unter potentiostatischer Kontrolle wird dazu der anliegenden Sollspannung und damit dem Potential der Arbeitselektrode eine periodische Wechselspannung von fester Frequenz überlagert und der resultierende zeitabhängige Strom in Abhängigkeit von der Meßfrequenz registriert. Ist die Amplitude der Störungsspannung hinreichend klein, so kann die Stromantwort des Systems in guter Näherung als quasi-linear bezüglich der Wechselspannung angesehen werden. In Analogie zum



ABBILDUNG 43: Impedanzspektren einer auf 300 °C erhitzten Zinkoxidschicht mit einer Fläche von 1,25 cm² und einer Dicke von 1,1 μ m in der Darstellung nach Argand. (0 mV: \Box ; -500 mV: \odot). Zusätzlich ist die Richtung angegeben, in welcher die Meßfrequenz ω zunimmt. (Es sei auf die von der üblichen Darstellungsweise abweichende, unterschiedliche Skalierung beider Achsen hingewiesen.)

Ohmschen Gesetz läßt sich dann die jeweilige Impedanz als Quotient aus den Amplituden der Wechselspannung und der entsprechenden Stromanteile darstellen.

Außer bei äußerst einfachen Systemen, welche eine lineare Abhängigkeit zwischen Spannung und Strom aufweisen (sogenanntes "ohmsches Verhalten"), tritt häufig bei Impedanzmessungen zwischen dem Strom und der verursachenden Wechselspannung eine Phasenverschiebung auf. Das Meßsignal wird in gleichwertiger Weise durch die Gesamtamplitude des Stromes und seinen Phasenwinkel oder aber als Summe zweier Stromanteile repräsentiert, von denen einer in Phase mit der verursachenden Wechselspannung und einer bezüglich dieser um $-\pi/2$ phasenverschoben ist. Die Zeitabhängigkeit der beiden Anteile läßt sich als Sinus- bzw. Cosinus-Funktion darstellen, wodurch entsprechend der Eulerschen Formel eine komplexe Gesamtimpedanz resultiert. Dem in Phase mit der Spannung gemessenen Anteil entspricht hierbei der Realteil des Wechselstromwiderstands, dem phasenverschobenen Anteil deren (negativer) Imaginärteil [110].

In Abb. 43 und 44 sind die Impedanzspektren einer auf 300 °C erhitzten Zinkoxidschicht bei unterschiedlichen Polarisierungen gezeigt. Abb. 43 zeigt die eher historisch bedeutsame Darstellung nach Argand in der komplexen Zahlenebene. Aufgrund mangelnder Rechnerkapazitäten war früher eine nichtlineare Meßwertanpassung kaum möglich. In dieser Art der Darstellung konnte aus der geometrischen Form der Impedanzspektren jedoch auf die zugrundeliegenden elektrochemischen Mechanismen geschlossen und diese auch begrenzt quantifiziert werden.



ABBILDUNG 44: Realteil (oben) und Imaginärteil (unten) der Impedanz einer auf 300 °C erhitzten Zinkoxidschicht mit einer Fläche von 1,25 cm² und einer Dicke von 1,1 μ m in der Darstellung nach Bode (0 mV: \Box ; -300 mV: \triangle ; -500 mV: \odot ; -800 mV: \diamond ; durchgehende Linie: ITO-Schicht (1,30 cm²) bei 0 mV).

Sowohl Real- als auch Imaginärteil der Impedanz sind bei der auf -500 mV polarisierten Probe deutlich kleiner als bei der auf 0 mV polarisierten. Eine gemeinsame Darstellung beider Meßkurven in einem Argand-Diagramm ist somit relativ unübersichtlich. Zu größeren Frequenzen hin liegen die Datenpunkte zudem dichter beieinander. Anstelle dieser impliziten Darstellung der Frequenzabhängigkeit der Impedanz ist einer direkten Wiedergabe der entsprechenden Real- und Imaginärteile als Funktion der Meßfrequenz der Vorzug zu geben. Abb. 44 zeigt eine solche doppeltlogarithmische Auftragung nach Bode der Impedanzspektren eines ITO-Substrats sowie einer Zinkoxidschicht (es handelt sich um dieselbe Schicht, deren Spektren bereits in der vorherigen Abbildung 43 wiedergegeben sind).

Der Realteil der Impedanz entspricht den Anteilen der Stromantwort, welche in Phase mit der Wechselspannung liegen, und somit vereinfacht dem ohmschen Anteil des Wechselstromwiderstands. Dieser ist im oberen Teil der Abbildung wiedergegeben. Bei höheren Meßfrequenzen (oberhalb von ungefähr 500 Hz) ist er von der anliegenden Spannung und näherungsweise auch von der Frequenz unabhängig. Für diese Probe nimmt der Realteil der Impedanz dort einen Wert von 30 Ω an. Zu niedrigen Frequenzen hin nimmt der ohmsche Anteil zu, und zwar um so stärker, je positiver die Schicht polarisiert war. Positiv von 0 mV wird kein Einfluß des Elektrodenpotentials auf den Realteil der Impedanz beobachtet. Bei dieser Polarisierung entspricht der ohmsche Anteil der Zinkoxidschicht etwa dem des blanken ITO-Substrats (die geringfügigen Unterschiede lassen sich mit der voneinander abweichenden Elektrodengeometrie erklären).

Das untere Diagramm von Abb. 44 zeigt die Frequenzabhängigkeit des gegenüber der Wechselspannung um $-\pi/2$ phasenverschobenen Teilstroms. Eine solche negative Phasendifferenz zwischen Spannung und Strom fällt in der Elektrotechnik an einem Kondensator an, weshalb dieser Anteil an der Gesamtimpedanz entsprechend als "kapazitiv" bezeichnet wird. Der Logarithmus des kapazitiven Impedanzanteils fällt linear mit dem Logarithmus der Frequenz auf ein Minimum ab und steigt bei größeren Frequenzen wieder an. Die Lage des Minimums ist dabei von der anliegenden Spannung abhängig. Oberhalb von etwa 20 kHz ist der Imaginärteil von der Polarisierung unabhängig.

Generell besteht das Hauptproblem der Impedanzspektroskopie darin, daß bereits ein Modell zur Beschreibung der dynamischen elektrochemischen Eigenschaften des untersuchten Systems existieren muß. Dieses kann dann mit der realen Frequenzabhängigkeit der Stromantwort überprüft – und gegebenenfalls auch verbessert – werden. Üblicherweise wird dazu ein Ersatzschaltbild aufgestellt, in welchem die einzelnen Prozesse innerhalb der untersuchten Probe durch elektronische Bauelemente wie Kondensatoren, Widerstände oder Spulen repräsentiert werden. Zudem können auch hypothetische Elemente in ein solches Schaltbild Eingang finden, welche für bestimmte Problemstellungen die Frequenzabhängigkeit des Verhältnisses von Spannung und Strom zu beschreiben vermögen (z. B. die sogenannte "Warburg-Impedanz" für einen massetransportabhängigen Umsatz an der Phasengrenze als Lösung der eindimensionalen Diffusionsgleichung [110]). Zudem ist es bei der Auswertung von impedanzspektroskopischen Messungen sinnvoll, das Ersatzschaltbild so einfach wie möglich zu halten, da eine Meßwertanpassung mit der Anzahl an freien Variablen aufgrund zunehmender Korrelation der einzelnen Parameter untereinander an Eindeutigkeit und somit an Aussagekraft verliert. Die Modelle sollten daher nicht umfangreicher gewählt werden, als es aufgrund der Daten zwingend erforderlich ist.

Ein solches einfaches Modell für die porösen Zinkoxidelektroden wurde bereits im Zusammenhang mit den chronoamperometrischen Untersuchungen diskutiert (vgl. Abb. 42). Die Impedanz der Meßzelle kann demnach durch die Reihenschaltung eines Widerstandes und eines Kondensators dargestellt werden. Der Gesamtwiderstand $R_{\rm G}$ errechnet sich als Summe der Einzelwiderstände des Elektrolyten und des ITO-Substrats, die Gesamtkapazität $C_{\rm G}$ besteht aus den zwei parallelgeschalteten Einzelkapazitäten des Substrats und der Zinkoxidschicht. Letztere besitzt von allen vier Größen die stärkste Abhängigkeit von der angelegten Spannung.

Gemäß diesem Modell errechnet sich die Gesamtimpedan
z $Z_{\rm G}$ der Meßanordnung zu $Z_{\rm G}=R_{\rm G}-({\rm i}\omega C_{\rm G})^{-1}$, wobe
i ω die (Kreis-)Frequenz der Wechselspannung



ABBILDUNG 45: Realteil (oben) und Imaginärteil (unten) der Impedanz einer auf 0 mV polarisierten Zinkoxidschicht (Fläche: 1,25 cm²; Dicke: 1,1 μ m) in der Darstellung nach Bode (Meßdaten: \Box ; unterbrochene Linie: Anpassung gemäß der Reihenschaltung eines ohmschen Widerstandes und einer Kapazität ("RC"); durchgezogene Linie: Anpassung nach dem erweiterten Modell (s. Text)).

ist und i als imaginäre Wurzel aus -1 definiert ist. Zur Auswertung wurde die Impedanz mit dem Widerstand und der Kapazität als freien Parametern an die Meßdaten angepaßt. In Abb. 45 ist das Ergebnis einer solchen Anpassung im Vergleich zu den gemessenen Werten für eine auf 0 mV polarisierte Zinkoxidschicht wiedergegeben (unterbrochene Linie). Der aus der Anpassung resultierende Widerstand beträgt in diesem Fall 30 Ω und die dazugehörige Kapazität 9,1 μ F. Aus dem unteren Teil des Diagramms ist zu erkennen, daß der kapazitive Anteil bei niedrigen Frequenzen recht gut durch einen Kondensator beschrieben wird. Oberhalb von etwa 10 kHz ist der Imaginärteil der Impedanz größer als nach diesem einfachen Modell erwartet werden würde. Dieser Teil des Impedanzspektrums ist unabhängig von der anliegenden Spannung oder von den eingesetzten Elektroden und wird nur durch den Meßwiderstand am Potentiostaten beeinflußt. Aus diesem Grund handelt es sich dabei wahrscheinlich um ein Artefakt der Meßelektronik, etwa eine lastabhängige Eingangs- oder Streukapazität. Diese wäre parallel zu der Meßzelle geschaltet.



ABBILDUNG 46: Erweitertes Ersatzschaltbild, bestehend aus einem ohmschen Widerstand ($R_{\rm G}$), einem Konstante-Phase-Element ($Z_{\rm CPE}$) und einer parallelen Streukapazität ($C_{\rm P}$).

Im Gegensatz zum kapazitiven wird der ohmsche Anteil der Gesamtimpedanz durch das einfache Modell nur unzureichend beschrieben: Gemäß dieser Vorstellung müßte der Realteil der Impedanz im gesamten Frequenzbereich von der Frequenz unabhängig sein und somit parallel zur Abszisse verlaufen. Dies trifft jedoch nur für höhere Meßfrequenzen näherungsweise zu, unterhalb von etwa 500 Hz jedoch sind die Meßwerte deutlich größer als die nach dem Modell errechneten Daten und steigen zu niedrigeren Frequenzen hin an. Der ohmsche Anteil der Impedanz ist somit ebenso wie die Kapazität frequenzabhängig.

Ein solches Verhalten wird in der Literatur für unterschiedliche Elektrodenmaterialien beobachtet, Metalle [111] wie Halbleiter [112]. Wird diese Frequenzabhängigkeit im Ersatzschaltbild durch ein einzelnes Bauteil repräsentiert, so ergibt sich für die Impedanz $Z_{\rm CPE}$ einer solchen hypothetischen Komponente

$$Z_{\rm CPE}(\omega) = \frac{1}{(\mathrm{i}\omega)^n Y_0} \qquad (10)$$

Hierbei stellt Y_0 einen admittanzartigen Parameter dar, welcher formal die Einheit Ω^{-1} sⁿ trägt. Ein solches Bauelement besitzt für alle Frequenzen eine konstante Phasenverschiebung, welche vom Exponenten n abhängt. Deshalb wird es als "Konstante-Phase-Element" bezeichnet (oder auch mit dem englischen Akronym als "CPE"). Seine Frequenzabhängigkeit ist im Exponenten enthalten, wobei es mehrere Grenzfälle gibt: Für n = 1 beschreibt das Konstante-Phase-Element einen idealen Kondensator (mit $C = Y_0$), im Falle von n = 0 einen ohmschen Widerstand ($R = Y_0^{-1}$), und mit n = 0, 5 eine Warburg-Impedanz. Das Konstante-Phase-Element kann somit als universelles passives Bauelement angesehen werden, in welchem sowohl kapazitive als auch ohmsche Anteile gleichzeitig berücksichtigt werden können.

Die in Abb. 45 dargestellten Meßwerte zeigen, daß bei Frequenzen unterhalb von 500 Hz ein solches Konstante-Phase-Element die Impedanz dominieren muß, bei höheren Frequenzen hingegen ein ohmscher Widerstand. In einem verbesserten Äquivalenzschaltbild müssen also die beiden Bauteile in Reihe geschaltet werden. Das einfachste, verbesserte Modell ist in Abb. 46 dargestellt. Dieses besteht aus einem Widerstand, welcher mit einem Konstante-Phase-Element in Reihe geschaltet ist. Außerdem berücksichtigt es eine parallelgeschaltete Kapazität, welche dem Verhalten des Imaginärteils der Impedanz bei höheren Frequenzen Rechnung trägt. Die nach diesem verbesserten Ersatzschaltbild errechnete beste Anpassungen an die Gesamtimpedanz $Z_{\rm G}$ gemäß

$$Z_{\rm G}(\omega) = \left[\left(R_{\rm G} + \frac{1}{(\mathrm{i}\omega)^n Y_0} \right)^{-1} + \mathrm{i}\omega C_{\rm P} \right]^{-1} \tag{11}$$

ist ebenfalls in Abb. 45 wiedergegeben (durchgezogene Linie). Für den dargestellten Datensatz ergeben sich in der Anpassung eine Parallelkapazität $C_{\rm P}$ von 10 nF, ein Widerstand $R_{\rm G}$ von 27 Ω , eine Admittanz Y_0 von 9,2 μ S s^{0,969} und ein Exponent *n* von 0,969. Dieses Ersatzschaltbild stellt mit den zwei zusätzlichen Anpassungsparametern eine deutliche Verbesserung gegenüber dem einfachen Modell dar: Der kapazitive Teil des Impedanzspektrums stimmt sehr gut mit dem des erweiterten Äquivalenzschaltbildes überein, der generelle Verlauf des Realteils entspricht ebenfalls gut dem berechneten Verhalten. Bei Frequenzen um 15 kHz sagt das Modell einen geringfügig zu hohen Widerstand voraus, die Abweichung beträgt maximal 4 Ω .

In Abb. 47 ist der Vergleich einer Anpassung nach dem verbesserten Modell mit den Meßdaten für eine auf -500 mV polarisierte Zinkoxidschicht gezeigt. Insgesamt fällt die Gesamtimpedanz der höher polarisierten Elektrode deutlich geringer aus. Die kleinste Summe der Fehlerquadrate ergibt sich aus der Anpassung für eine Parallelkapazität von 10 nF, einen Widerstand von 26 Ω , einen Exponenten von 0,944 und eine Admittanz von 290 μ S s^{0,944}. Abgesehen von einer geringfügigen Abweichung im Frequenzbereich zwischen 200 Hz und 6 kHz stimmt auch bei diesem Potential der nach dem Modell errechnete kapazitive Anteil der Impedanz mit den gemessenen Werten gut überein. Der Realteil der Impedanzdaten zeigt hingegen einige Abweichungen vom erweiterten Modell, jedoch ist der Darstellungsbereich der logarithmischen Ordinate gegenüber dem in Abb. 45 auch deutlich kleiner. Die maximale Differenz tritt mit nur 8 Ω bei den niedrigsten Meßfrequenzen auf. Im Bereich höherer Frequenzen fällt der Unterschied hingegen geringer aus und beträgt maximal 3 Ω , wobei auch für die auf -500 mV polarisierte Probe die größte Abweichung um 15 kHz herum beobachtet wird.

Die beiden bei unterschiedlichen Potentialen aufgenommenen Impedanzspektren weichen somit in zwei Frequenzbereichen systematisch vom theoretischen Ersatzschaltbild ab: Zum einen beschreibt das Modell einen zu großen Realteil bei Frequenzen um 15 kHz, zum anderen berücksichtigt es bei negativeren Potentialen einen zusätzlichen Beitrag zum Imaginärteil zwischen 200 Hz und 6 kHz nur unzureichend. Da ersteres auch bei positiveren Potentialen und ebenfalls bei unbeschichteten ITO-Elektroden beobachtet wird, kann es sich nicht um eine Eigenschaft des Zinkoxids handeln. Ebenso wie die parallele Streukapazität könnte diese Abweichung ein Artefakt infolge der nur ungenügend gegen hochfrequente Störungen abgeschirmten Zelle oder der Meßelektronik sein. Die Unterschiede im kapazitiven Teil des Impedanzspektrums sind jedoch von der anliegenden Spannung abhängig und beruhen somit vermutlich auf einer ungenügenden Beschreibung der Zinkoxidschicht durch das erweiterte Modell. Möglicherweise müssen



ABBILDUNG 47: Realteil (oben) und Imaginärteil (unten) der Impedanz einer auf -500 mV polarisierten Zinkoxidschicht (Fläche: 1,25 cm²; Dicke: 1,1 μ m) in der Darstellung nach Bode (Meßdaten: \odot ; durchgezogene Linie: Anpassung nach dem erweiterten Modell).

hier zusätzliche Oberflächenzustände berücksichtigt werden, welche hauptsächlich im mittleren Frequenzbereich zur Gesamtkapazität beitragen. Eine solche Interpretation der vorliegenden Daten ist jedoch spekulativ.

Im Folgenden soll auf die nach dem erweiterten Modell aus den Meßdaten gewonnenen Parameter eingegangen werden. Für sämtliche untersuchten Proben wurden Parallelkapazitäten zwischen 10 nF und 20 nF bestimmt. Diese sind vom Potential und der Geometrie der Elektroden unabhängig und werden ebenfalls in den Impedanzspektren unbeschichteter ITO-Elektroden beobachtet. Wie bereits oben erwähnt, handelt es sich dabei vermutlich um eine unerwünschte Streukapazität der Meß- und Regelelektronik des Potentiostaten bzw. der zuleitenden Kabel. Wenngleich diese zwar für eine Interpretation der Ergebnisse unerheblich ist, so muß sie in der Meßwertanpassung dennoch berücksichtigt werden.

In Abb. 48 ist der nach dem erweiterten Modell bestimmte Reihenwiderstand der Meßanordnung in Abhängigkeit von der anliegenden Spannung für einen Zinkoxidfilm und eine blanke ITO-Schicht dargestellt. Der Widerstand streut jeweils



ABBILDUNG 48: Reihenwiderstand einer bei 300 °C getemperten Zinkoxidschicht von 1,1 μ m Dicke (\bigtriangledown), eines unbeschichteten ITO-Substrats (\diamond) sowie dem chronoamperometrisch bestimmten Widerstand einer solchen Zinkoxidschicht (\triangle , vgl Abb. 37); als optische Führungshilfen sind zudem die jeweiligen Mittelwerte als unterbrochene Linien dargestellt.

um einen Mittelwert und ist vom Potential unabhängig. Der mittlere Reihenwiderstand beträgt für das Zinkoxid 26,4 Ω und für das Substrat 21,0 Ω . Diese beiden Werte sind um etwa 6 Ω kleiner als diejenigen, welche für vergleichbare Elektroden aus der chronoamperometrischen Stromantwort bestimmt wurde (32,1 Ω für Zinkoxid und 27,1 Ω für ITO-Schichten, siehe Abb. 37 in Abschnitt 3.5.2). Ein solcher Unterschied von mehr als 20 % zwischen den nach verschiedenen Methoden ermittelten Widerständen wurde bei allen Proben gefunden und kann nicht alleine mit einer abweichenden Elektrodenfläche erklärt werden.

Um einen eventuellen Beitrag des Zinkoxidfilms zum Widerstand zu überprüfen, wurden von einer Elektrode unterschiedlich große Bereiche des Oxids mit einem Skalpell abgeschabt und die so vorbehandelte Probe vermessen. Diese Behandlung änderte die Kapazität der Elektrode bei negativen Polarisierungen im Verhältnis zur Fläche des entfernten Gebiets. Im untersuchten Potentialbereich wurde aber kein Einfluß auf den Reihenwiderstand der Probe beobachtet. Ein signifikanter Anteil des Zinkoxids am Reihenwiderstand kann somit ausgeschlossen werden.

Eine mögliche Erklärung für die niedrigeren Gesamtwiderstände bei den impedanzspektroskopischen Messungen besteht vielmehr darin, daß eine Anpassung gemäß den kleinsten Fehlerquadraten die oben bereits diskutierte Abweichung bei Frequenzen um 15 kHz zu stark berücksichtigt, wie in Abb. 47 deutlich zu erkennen ist. Der Unterschied ist somit auf das Äquivalenzschaltbild selber zurückzuführen.

Das universelle Konstante-Phase-Element beinhaltet sowohl kapazitive als auch ohmsche Anteile, wobei letztere natürlich ebenfalls zum Gesamtwiderstand beitragen. Gemäß Gleichung 10 ist die Impedanz eines solchen Bauteils jedoch im Gegensatz zu einem echten ohmschen Widerstand von der Frequenz abhängig. Es ergibt sich somit die Frage nach der Interpretation des Konstante-Phase-Elementes. So häufig ein solches Verhalten in den Impedanzspektren beobachtet wird und so einfach auch seine phänomenologische Beschreibung sein mag, bis jetzt existiert noch keine allgemeine Theorie, welche die dem Konstante-Phase-Element zugrundeliegenden Prozesse eindeutig zu definieren vermag.

Entsprechend Gleichung 10 enthält die Impedanz eines solchen Bauteils im Nenner den imaginären Ausdruck iⁿ; dies beschreibt in der komplexen Zahlenebene einen Punkt auf dem Einheitskreis. Eine Multiplikation mit i bedeutet eine Drehung um $\pi/2$ bezüglich des Ursprungs in der Gaußschen Ebene; folglich repräsentiert ein multiplikativer Faktor von $1/i^n$ in der Impedanz eines Konstante-Phase-Elements eine Phasenverschiebung zwischen der anliegenden Wechselspannung und dem Wechselstrom von $-n\pi/2$. Bei der Stromantwort eines Konstante-Phase-Elements müssen demnach nicht nur eine, sondern beide um $-\pi/2$ phasenverschobene Stromkomponenten berücksichtigt werden, und folglich sowohl Realals auch Imaginärteil der Impedanz. Die Impedanz des Konstante-Phase-Elements besitzt somit kapazitive und ohmsche Anteile. Die entsprechende Admittanz errechnet sich als Kehrwert der Impedanz zu

$$Y_{\rm CPE}(\omega) = i^n \omega^n Y_0 = \omega^n Y_0 \left[\cos(n\pi/2) + i \sin(n\pi/2) \right] \qquad . \tag{12}$$

Für die Parallelkombination eines Widerstands R und eines Kondensators C läßt sich die Admittanz bestimmen als $Y_P = R^{-1} + i\omega C$. Ein Vergleich dieser Formel mit der Admittanz eines Konstante-Phase-Elements ermöglicht eine Zuordnung der jeweiligen Real- und Imaginärteile. Es ergibt sich ein äquivalenter, frequenzabhängiger Widerstand für ein Konstante-Phase-Element von $R_{\rm CPE}(\omega) = 1/(\cos(n\pi/2)\omega^n Y_0)$ und eine ebenfalls frequenzabhängige Kapazität von

$$C_{\rm CPE}(\omega) = \frac{\sin(n\pi/2)}{\omega^{(1-n)}} Y_0$$
 (13)

In gleichwertiger Weise läßt sich die Impedanz eines Konstante-Phase-Elements auch als Reihenschaltung eines Widerstands und einer Kapazität formulieren. Die daraus resultierenden frequenzabhängigen Größen unterscheiden sich dann nur bezüglich Vorfaktoren von denen des Parallelstromkreises, nicht aber hinsichtlich ihrer Frequenzabhängigkeit. Beide Anordnungen – die als Parallel- wie die als Reihenschaltung – sind physikalisch vollständig äquivalent. Die im Folgenden diskutierte Beschreibung des Konstante-Phase-Elements als Parallelschaltung eines frequenzabhängigen Widerstands und eines frequenzabhängigen Kondensators ist demzufolge willkürlich gewählt und einzig durch die anschaulichere Interpretation der zugrundeliegenden Prozesse für den Fall des Parallelstromkreises motiviert.

Die kapazitiven und ohmschen Anteile sind abhängig von der Größe des Exponenten. Für die beiden in den Abbildungen 45 und 47 dargestellten Messungen liegen diese dicht an einem Wert von Eins, was ein überwiegend kapazitives Verhalten beschreibt. Dies erscheint sinnvoll, da das Konstante-Phase-Element im erweiterten Schaltbild die Gesamtkapazität des einfachen Modells ersetzt. Für den Grenzfall n = 1 reduziert sich die Impedanz des Konstante-Phase-Elements auf die eines realen Kondensators, da der parallele Widerstand unendlich groß wird und der ohmsche Zweig des Ersatzschaltbildes nicht mehr zur Gesamtimpedanz beiträgt. Eine mögliche Interpretation des Verhaltens eines Konstante-Phase-Elements kann also darin bestehen, daß dessen Impedanz als die eines rein kapazitiven Elements anzusehen ist, welches parallel zu einem rein resistiven Bauteil geschaltet ist.

Aus dem ohmschen Anteil der Impedanz einer solchen hypothetischen Parallelschaltung läßt sich aufgrund der Frequenzabhängigkeit ein effektiv wirksamer Widerstand nicht eindeutig errechnen, welcher bei einer elektrochemischen Messung zusätzlich zum Gesamtwiderstand beiträgt. Einfacher ist die Interpretation des kapazitiven Impedanzanteils eines Konstante-Phase-Elements. Bei einer Meßfrequenz⁴ von 1 Hz gilt nach Gleichung 13 für beliebige Exponenten n

$$C_{\rm CPE}(1 \text{ Hz}) = 1 \, {\rm s}^{(1-n)} \sin(n\pi/2) \, Y_0$$
 . (14)

Für einen Exponenten von $n \approx 1$ ergibt sich demnach näherungsweise $C_{\text{CPE}} \approx (1 \text{ s}^{(1-n)}) Y_0$ (für $n \geq 0,85$ beträgt die Abweichung weniger als 3 %).

Der kapazitive Impedanzanteil eines Konstante-Phase-Elements kann also als Produkt einer frequenzunabhängigen faradayschen Kapazität und eines frequenzabhängigen Faktors dargestellt werden.

In Abb. 49 ist die auf diese Weise aus den Impedanzspektren erhaltene Kapazität eines Zinkoxidfilms und eines unbeschichteten ITO-Substrats bei verschiedenen Polarisierungen dargestellt. Zusätzlich zeigt das Diagramm die mittels der Cyclovoltammetrie und Chronoamperometrie bestimmten Werte zum Vergleich. Es ist eine gute Übereinstimmung der unterschiedlich ermittelten Kapazitäten festzustellen, was die Interpretation des kapazitiven Impedanzanteils beim Konstante-Phase-Element gemäß Gleichung 14 stützt.

In Abb. 50 sind die in Abb. 49 wiedergegebenen Kapazitäten der Zinkoxidschicht zum besseren Vergleich bei kleineren Werten in einer logarithmischen Auftragung gezeigt. Die mittels Impedanzspektroskopie erhaltenen Daten weichen im Potentialbereich zwischen 0 mV und -300 mV zwar nur geringfügig (nur wenige Mikrofarad), aber dennoch signifikant von den Kapazitäten ab, welche aus den Ergebnissen der cyclovoltammetrischen und chronoamperometrischen Messungen bestimmt wurden. Negativ von diesen Polarisierungen wird nicht nur die Kapazität des Substrats alleine gemessen, sondern es werden ebenfalls Zustände im Zinkoxid besetzt. Somit muß dieser zusätzliche Beitrag zur Gesamtimpedanz entweder mit einem Prozeß in Verbindung stehen, welcher das Auffüllen tiefer Haftzustände im Zinkoxid beschreibt, oder aber auf den kapazitiven Kontakt der Indium-Zinn-Oxidschicht mit den Zinkoxidkolloiden zurückzuführen sein. Letzteres hätte eine zusätzliche Kapazität zur Folge, welche mit der Doppelschichtkapazität des Zinkoxids in Reihe geschaltet wäre. Da die Gesamtkapazität einer sol-

⁴Die admittanzartige Größe Y_0 selber ist von der Frequenz unabhängig. Die Einschränkung einer definierten Meßfrequenz (1 Hz) wird benötigt, um bezüglich der Einheiten konsistent zu bleiben, da Y_0 formal die Einheit $\Omega^{-1}s^n$ besitzt.


ABBILDUNG 49: Kapazität einer Zinkoxidschicht von 1,1 μ m Dicke bei unterschiedlichen Polarisierungen, bestimmt gemäß dem erweiterten Modell aus den Impedanzspektren (\Box), den chronoamperometrischen Strom-Zeit-Kurven (\times), und dem Cyclovoltammogramm (unterbrochene Linie, vgl. Abb. 38); zusätzlich ist die Kapazität einer ITO-Schicht dargestellt (\odot : aus den Impedanzdaten; unterbrochene Linie: aus der Cyclovoltammetrie).



ABBILDUNG 50: Logarithmische Auftragung der Kapazität einer Zinkoxidschicht von 1,1 μ m Dicke bei unterschiedlichen Polarisierungen, bestimmt gemäß dem erweiterten Modell aus den Impedanzspektren (\Box), den chronoamperometrischen Strom-Zeit-Kurven (\times), und dem Cyclovoltammogramm (unterbrochene Linie, vgl. Abb. 38).



ABBILDUNG 51: Abhängigkeit des im kapazitiven Vorfaktor enthaltenen Exponenten (1-n) von der Polarisierung der Elektrode; gezeigt sind die aus der Meßdatenanpassung nach dem erweiterten Modell erhaltenen Werte für eine ITO-Schicht (\odot) , sowie zwei bei 300 °C getemperte Zinkoxidschichten von unterschiedlicher Dicke $(\Box : 500 \text{ nm}; \diamond : 1,1 \ \mu\text{m}).$

chen Reihenschaltung von der jeweils kleineren Kapazität bestimmt wird, könnte nach diesem Bild das Ansteigen der Kapazität zu negativen Potentialen hin nicht erklärt werden. Dieser zusätzliche kapazitive Anteil beschreibt somit eine Besetzung elektronischer Haftstellen im Zinkoxid oder aber bandnahe Zustände in sehr großen Partikeln innerhalb der Größenverteilung, wobei deren Konzentration aufgrund der geringen Kapazität dieser Komponente relativ niedrig ist.

Am Ende von Kapitel 3.5.2 wurde darauf hingewiesen, daß die Qualität der Meßdatenanpassung bei den chronoamperometrischen Untersuchungen für Potentiale um -300 mV geringfügig schlechter ist als bei anderen Polarisierungen. Dieser Befund kann mit den Ergebnissen der impedanzspektroskopischen Messungen auf einen Anteil tiefer Haftstellen an der Gesamtkapazität zurückgeführt werden. (Die Tatsache, daß ein solcher Anteil in den cyclovoltammetrischen Messungen nicht beobachtet wird, ist darauf zurückzuführen, daß für diese Untersuchungen ein großer Meßbereich zur Erfassung aller dabei auftretenden Stromwerte erforderlich ist und somit eine geringe Empfindlichkeit gegenüber kleinen Strömen resultiert.)

Die Frequenzabhängigkeit der Impedanz eines Konstante-Phase-Elements ist im Anpassungsparameter n enthalten. Für den kapazitiven Anteil wird sie durch den Vorfaktor beschrieben, für welchen nach Gleichung 13 ein umgekehrt proportionaler Zusammenhang mit $\omega^{(1-n)}$ besteht. Allgemein läßt sich sagen, daß der rein kapazitive Charakter des Konstante-Phase-Elements um so größer ist, je dichter dieser Exponent an Null liegt. In Abb. 51 ist der Verlauf des Exponenten (1-n) mit der angelegten Spannung für eine unbeschichtete ITO-Elektrode und zwei unterschiedlich dicke Zinkoxidelektroden wiedergegeben. Im Falle des ITO-Substrats nimmt der rein kapazitive Anteil der Impedanz um so mehr ab, je negativer das Potential ist. Der steigende Einfluß ohmscher Prozesse geht mit einer Zunahme der Kapazität einher. Aus kinetischer Sicht kann dies qualitativ damit erklärt werden, daß um so höhere Durchtritts- bzw. Leckströme an der Phasengrenze zwischen der ITO-Elektrode und dem Elektrolyten auftreten, je mehr Ladung dort gespeichert ist. Dies hat zur Folge, daß die Doppelschicht durchlässiger für einen Wechselstrom wird.

Bei den Zinkoxidfilmen ist die Abhängigkeit des Exponenten von der Polarisierung komplizierter: Es scheinen zwei unterschiedliche Komponenten zu diesem Parameter beizutragen. Der eine Anteil ist bei positiveren Potentialen relativ klein und steigt zu negativen Spannungen an, wobei er von der Schichtdicke des Zinkoxidfilms unabhängig ist. Die zweite Komponente besitzt eine etwa symmetrische Kurvenform und durchläuft bei ungefähr -200 mV ein Maximum. Die Höhe dieses Maximums ist dabei von der Dicke des Halbleiterfilms abhängig.

Aufgrund der unterschiedlichen Potentialbereiche und Schichtdickenabhängigkeit für die beiden Komponenten des exponentiellen Ausdrucks ist es unwahrscheinlich, daß ihnen dieselben Zustände oder Prozesse zugrundeliegen. Deshalb wäre eine Abänderung des erweiterten Ersatzschaltbildes sinnvoll. Durch Einführen zusätzlicher Bauteile nimmt jedoch bei einer Meßdatenanpassung die Korrelation der einzelnen Parameter untereinander stark zu und das Resultat einer solchen Auswertung ist meistens von den verwendeten Startwerten abhängig. Demnach ist die physikalische Signifikanz dieser zusätzlichen "Informationen" mangels eines zugrundeliegenden, quantitativen Modells zweifelhaft. Aus diesem Grund beschränkt sich die Interpretation dieser Daten auf qualitative Aussagen.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Zinkoxidproben auch bei positiven Potentialen ein Verhalten aufweisen, welches deutlich weniger von dem eines idealen Kondensators abweicht als es bei einer ITO-Elektrode der Fall ist. Bei diesen Potentialen werden in den anderen elektrochemischen Untersuchungen nur die Eigenschaften des Substrats gemessen. Die Vermutung liegt also nahe, daß die Impedanzspektroskopie selbst bei diesen Polarisierungen einen konkreten Beitrag des Zinkoxids zur Gesamtimpedanz zu detektieren vermag.

Die Ursache für die Abweichung vom idealen Verhalten kann das Auffüllen von bandnahen Haftstellen sein. Die Unterschiede zwischen der ITO- und der Zinkoxidelektrode bei diesen Potentialen könnten demnach dadurch erklärt werden, daß bei einer Belegung mit Zinkoxid die Ladungsträger aus dem Substrat bevorzugt in das Kolloid injiziert werden, anstatt daß sie in Haftstellen im Indium-Zinn-Oxid gelangen. Der elektrische Kontakt zwischen dem Halbleiter und dem Substrat muß also sehr gut sein.

In Abb. 52 ist ein Vergleich der Potentialabhängigkeit der für die 1,1 μ m dicke Probe erhaltenen Kapazität mit der des Exponenten dargestellt. Das Diagramm zeigt, daß der Verlauf der schichtdickenunabhängigen Komponente des Exponenten qualitativ dem der Kapazität folgt. Je mehr Zustände im System negativ von



ABBILDUNG 52: Vergleich der Kurvenform des kapazitiven Vorfaktors (□) mit der aus dem Konstante-Phase-Element bestimmten Kapazität (durchgezogene Linie).

einem kritischen Potential besetzt werden, um so größer ist also die Abweichung vom rein kapazitiven Verhalten und desto mehr tragen zusätzliche Leitungsprozesse zur Impedanz des Konstante-Phase-Elements bei. Es wird jedoch kein Einfluß von der Schichtdicke und somit von der absoluten Anzahl an Zuständen beobachtet. Diesem Phänomen liegt also vermutlich ein Prozeß zugrunde, welcher so langsam ist, daß er nur in einem Teil der Schicht zum Meßsignal einen Beitrag leistet. Dabei kann es sich beispielsweise um eine Besetzung von Haftstellen mit Ladungsträgern handeln, welche durch eine (langsamere) Kinetik bestimmt wird. Je negativer das Potential ist, desto mehr Ladungsträger sind im System vorhanden und desto schneller können die Elektronen in diese Zustände gelangen, wodurch dieses Auffüllen als zusätzlicher Transportprozeß zur Gesamtimpedanz beiträgt.

Die Potentialabhängigkeit der zweiten Komponente (d. h. des Maximums) zeigt hingegen keine Korrelation mit der Potentialabhängigkeit der Kapazität. Der ohmsche Charakter dieses Prozesses nimmt mit der Filmdicke zu, ist aber von der Fläche der Elektrode unabhängig. Der Potentialbereich, in welchem der zusätzliche Anteil des Exponenten auftritt, ist von der Schichtdicke unabhängig. Dieser stimmt ungefähr mit dem Bereich überein, in welchem ein zusätzlicher kapazitiver Beitrag zur Gesamtimpedanz beobachtet wird. In den Impedanzspektren liefert dieser Prozeß bei Frequenzen zwischen 200 Hz und 6 kHz einen zusätzlichen Beitrag zum Imaginärteil (s. Abb. 47). Bei diesen Polarisierungen wird die aus dem Konstante-Phase-Element errechnete Kapazität von einem Vorgang dominiert, welcher als Auffüllen tiefer Haftstellen (mit einer insgesamt geringen Zustandsdichte) interpretiert wird. Es ist somit wahrscheinlich, daß die durch den Exponenten (1 - n) beschriebene, erhöhte Stromdurchlässigkeit des Systems vom Auffüllen elektronischer Zustände im System verursacht wird, welche in einem definierten Energiebereich auftreten. Bei positiven Potentialen sind diese unbesetzt und tragen nicht zur Gesamtimpedanz bei. Je negativer die Partikel polarisiert werden, desto mehr gewinnt der zusätzliche Prozeß über Haftstellen an Bedeutung, bis schließlich diese Zustände vollständig gefüllt sind. Bei diesen Potentialen werden dann auch bandnahe Zustände besetzt, deren Zustandsdichte höher ist als die der tiefen Haftstellen. Aus diesem Grund wird bei negativeren Potentialen eine Gesamtimpedanz des Systems gemessen, welche durch eine Besetzung der bandnahen Energieniveaus bestimmt wird.

Das Maximum dieser zusätzlichen Komponente liegt bei -200 mV und befindet sich demnach bei einem Potential, bei welchem der Anteil der untersten, leitungsbandnahen Zustände etwas geringer zur Gesamtimpedanz beiträgt als die Haftstellen. Im Bereich von -200 mV bis -500 mV sind beide Komponenten etwa gleich groß, und negativ von -500 mV überwiegt der Einfluß der bandnahen Zustände.

Der Anteil dieser Komponente an der Impedanz des Konstante-Phase-Elements steigt mit der Schichtdicke an. Je dicker also der Zinkoxidfilm ist, desto mehr trägt der parallele, frequenzabhängige Widerstand zur Gesamtimpedanz bei. Da dieser parallel zu der mit der Aufladung verbundenen Kapazität wirksam ist und diese Kapazität quasi kurzschließt, handelt es sich um einen Vorgang, bei welchem die besetzten Haftstellen durch einen Ladungsübergang in den Elektrolyten teilweise geleert werden. Dieser Effekt ist um so stärker, je dicker die Zinkoxidschicht ist. Die Ursache für die beobachtete Schichtdickenabhängigkeit ist nicht eindeutig auszumachen. Bei den Haftstellen könnte es sich beispielsweise um Hydroxidgruppen an der Teilchenoberfläche handeln. Beim Aufladen wird ein Elektron auf diese Gruppen übertragen, wobei diese reduziert werden und entweder am Teilchen verbleiben oder aber sich von diesem abspalten. Letztere sind dann in der Lage, mit dem Elektrolyten irreversibel zu reagieren. Eine solche Desorption würde einem ohmschen Impedanzanteil entsprechen und durch die Ladung auf dem porösen Halbleiter sowie die Zusammensetzung des Porenelektrolyten beeinflußt werden. Die Zusammensetzung kann in porösen Systemen stark von der Geometrie der Elektroden abhängig sein, da ein Massetransport in tiefe Poren hinein nur bedingt stattfinden kann [38]. Dementsprechend könnte eine Zunahme der Desorption mit der Schichtdicke darauf hindeuten, daß die Elektrolytlösung in den Poren an Hydroxidionen verarmt ist, daß also dort der pH-Wert des Elektrolyten lokal niedriger ist als außerhalb der Poren. Der Masseaustausch mit dem Rest des Elektrolyten ist um so niedriger, je weiter die Poren von der äußeren (geometrischen) Oberfläche der Elektrode entfernt sind, also je größer die Schichtdicke ist. Eine vergleichbare, lokale Änderung des pH-Wertes innerhalb von porösen Titandioxidelektroden wurde für einen wäßrigen Elektrolyten bereits experimentell beobachtet [97]. Bei stationären Untersuchungen oder bei solchen, in denen sich das Elektrodenpotential nur langsam ändert, wird sich nach einiger Zeit ein Konzentrationsgleichgewicht einstellen, weshalb dieser Effekt in solchen Messungen weniger ausgeprägt auftreten sollte als bei der Impedanzspektroskopie.



ABBILDUNG 53: Abhängigkeit des im kapazitiven Vorfaktor enthaltenen Exponenten (1-n) von der Polarisierung der Elektrode; gezeigt sind die aus der Meßdatenanpassung nach dem erweiterten Modell erhaltenen Werte für unterschiedlich hoch gesinterte Zinkoxidschichten von gleicher Dicke (Oberer Teil: 100 °C (durchgezogene Linie), 200 °C (Strich-Linie) und 300 °C (Punkt-Linie); unterer Teil: 300 °C (Punkt-Linie), 400 °C (Strich-Punkt-Linie) und 500 °C (durchgezogene Linie)).

Wenngleich dieses Modell auch einige experimentelle Befunde zu erklären vermag, so sei nochmals darauf hingewiesen, daß es spekulativ ist und nur eine Möglichkeit aufweisen soll, die Beobachtungen mechanistisch zu erklären. Allgemeingültigkeit besitzt nur die qualitative Beschreibung des Exponenten (1 - n) als Maß für die Abweichung vom rein kapazitiven Verhalten.

Abb. 53 zeigt die Potentialabhängigkeit des Exponenten (1 - n) aus dem kapazitiven Vorfaktor für Proben gleicher Dicke, welche bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert wurden. Die Daten sind der Übersichtlichkeit halber in zwei Diagrammen dargestellt, wobei zum besseren Vergleich die des bei 300 °C vorbehandelten Filmes in beiden wiedergegeben sind. Auch bei den Proben dieser Meßreihe läßt sich zwischen den beiden Anteilen des Exponenten unterscheiden. (Da auch bei diesen Untersuchungen die bei 400 °C getemperten Schichten stark abweichendes Verhalten zeigten, werden bei der Diskussion zunächst nur die anderen Elektroden berücksichtigt.)

107

Die tiefen Haftstellen zugeordnete Komponente des Exponenten ist für alle Sintertemperaturen vorhanden. Gegenüber den in Abb. 51 gezeigten Daten ist die Lage des Maximums für die in dieser Meßreihe untersuchten Schichten um etwa 100 mV zu negativeren Potentialen hin verschoben, ansonsten aber von der Temperatur unabhängig. Vermutlich ist daher die energetische Position dieser Zustände nach dem Sintern bereits von einem frühen Stadium der naßchemischen Präparation abhängig, etwa der Polykondensationsreaktion, welche zu den 2 nm großen Ausgangskolloiden führt.

Von allen Proben fällt das Maximum des Exponenten (1 - n) und somit auch die Abweichung vom ideal kapazitiven Verhalten aufgrund tiefer Haftstellen für den bei 100 °C vorbehandelten Film am geringsten aus. Diese erstreckt sich über einen etwas größeren Potentialbereich als bei den anderen Elektroden, bei welchen keine weitere Abhängigkeit von den Temperbedingungen beobachtet wird. Es scheint also, als ob sich die für diesen Beitrag zur Gesamtimpedanz verantwortlichen Zustände erst bei Temperaturen um 100 °C bilden und thermisch stabil sind. Bei einer Temperatur von 125 °C findet die Zersetzung von Zinkhydroxid zum Oxid statt [49], ein Prozeß, der sich bei den kolloidalen Proben also vornehmlich in Form einer Wasserabspaltung an der Teilchenoberfläche äußert und der vermutlich erst bei Temperaturen oberhalb von 100 °C vollständig abgelaufen ist. Dies gibt zu der Vermutung Anlaß, daß die für einen zusätzlichen Ladungstransport verantwortlichen tiefen Haftstellen an der Kolloidoberfläche lokalisiert sind. Ein ähnliches Maximum in der Abhängigkeit des Exponenten vom Elektrodenpotential wurde in der Literatur auch für andere halbleitende Elektrodenmaterialien beschrieben, in welchen Oberflächenzustände vorhanden sind [113].

Für die mit der Kapazität einhergehende Komponente des Exponenten wird bei niedrigen Sintertemperaturen eine starke Abhängigkeit von der gewählten Temperatur beobachtet. Für die bei 300 °C und 500 °C getemperten Schichten ist der Verlauf hingegen fast identisch. Es zeigt sich, daß für die im oberen Teil von Abb. 53 dargestellten Proben die Abweichung vom idealen faradayschen Verhalten dieser Komponente um so geringer ausfällt, je höheren Temperaturen diese ausgesetzt waren. Dieser Effekt ist ausgeprägter als die im Rahmen der Schichtdickenabhängigkeit diskutierte Korrelation mit der Zustandsdichte leitungsbandnaher Energieniveaus, weshalb bei dieser Komponente im Unterschied zur Kapazität eine Abhängigkeit des kritischen Potentials von der Sintertemperatur nicht erkennbar ist.

Bei Temperaturen unterhalb von 300 °C tritt nur ein geringes Teilchenwachstum auf (s. Kapitel 3.4). Somit kann die Abweichung von der Impedanz eines ideal kapazitiven Bauteils nicht auf rein geometrische Ursachen zurückzuführen sein. Die mittleren Teilchendurchmesser von Kolloiden, welche bei niedrigen Temperaturen gesintert wurden, sind relativ klein (um 5 nm). In diesem Größenbereich wird jedoch noch ein Einfluß des Größenquantisierungseffektes beobachtet [66], weshalb bei diesen Proben selbst eine geringe Änderung des Partikelradius noch deutliche Auswirkungen auf die Lage der elektronischen Zustände in der Nähe der Bandkanten besitzen sollte. Es ist also wahrscheinlich, daß die Frequenzabhängigkeit der Grenzflächenimpedanz von dieser Verschiebung der Ladungsträgerniveaus bestimmt wird. Eine solche Vorstellung steht im Einklang mit einer Erklärung, welche die zusätzlichen ohmschen Anteile der Impedanz als Folge eines langsamen Auffüllens von Haftstellen interpretiert. Je höher die Sintertemperatur ist, desto stärker nähert sich die Verteilung der elektronischen Zustände in einem Teilchen der eines makrokristallinen Halbleiters an, und desto geringer ist die Abweichung vom idealen Verhalten.

An dieser Stelle sei noch kurz auf die Potentialabhängigkeit des Exponenten für die bei 400 °C getemperte Zinkoxidschicht eingegangen: Beide Komponenten sind bei dieser Probe deutlich größer als bei allen anderen Proben, was im Rahmen der hier beschriebenen Modelle auf eine Vielzahl zusätzlicher flacher und tiefer Haftstellen schließen ließe. Eine solche Vermutung ist bereits im Rahmen der cyclovoltammetrischen Untersuchungen als Folge der unvollständigen Oxidation adsorbierter Moleküle entwickelt worden. Um den beobachteten Effekt erklären zu können, müßten gemäß dieser Vorstellung in dem bei 400 °C gesinterten Film aber extrem viele zusätzliche Zustände vorhanden sein bzw. die Energie der bestehenden drastisch geändert werden. Wahrscheinlicher ist hingegen, daß eine Kombination von dem Einfluß neuer Energieniveaus mit einer Veränderung der Schichtmorphologie die Ursache für das abweichende Verhalten der bei 400 °C getemperten Schicht ist, beispielsweise ein Verstopfen der Poren durch unlösliche, organische Abbauprodukte.

Das erweiterte Ersatzschaltbild beschreibt die Gesamtimpedanz als Reihenschaltung eines ohmschen Widerstands und eines Konstante-Phase-Elements, wobei die Eigenschaften des Zinkoxids ausschließlich von letzterem repräsentiert werden. Aufgrund der Häufigkeit, mit der ein Konstante-Phase-Verhalten in Impedanzmessungen beobachtet wird, scheint dieses einen grundlegenden Leitungsmechanismus zu beschreiben. Generell entspricht ein solches Bauteil der Definition einer ideal polarisierbaren Elektrode, da nach Gleichung 10 für Exponenten 0 < n < 1die Impedanz unendlich groß wird, wenn die Frequenz gegen Null strebt [114]. Trotzdem existiert noch kein allgemeines Modell, welches ein solches Frequenzverhalten aus molekularer bzw. kinetischer Sicht zu beschreiben vermag. Im Folgenden soll kurz auf die wichtigsten theoretischen Ansätze eingegangen werden und mögliche Übereinstimmungen mit den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit diskutiert werden.

Die einfachsten (und ältesten) Beschreibungen sind eher phänomenologisch: Das Impedanzverhalten eines Konstante-Phase-Elements wird über eine frequenzabhängige Wechselwirkung zwischen dem dielektrischen Elektrodenmaterial und der polarisierenden Wechselspannung erklärt [115]. Je nach dem Verhältnis von im System "gespeicherter" zu dissipierter Energie ändert sich entsprechend einem solchen Bild die Wechselstromleitfähigkeit. Dieses Modell ist sehr allgemein formuliert und erlaubt weiter keine Aussagen über den Ursprung der zugrundeliegenden Prozesse, weshalb eine Quantifizierung der einzelnen Meßgrößen nicht erfolgen kann. Konkretere Modelle beziehen sich auf die geometrische Struktur der Elektroden und interpretieren die Impedanz eines solchen Elements als Ergebnis einer unregelmäßigen Phasengrenze, beispielsweise aufgrund der Porosität oder der Rauhigkeit auf einer atomaren Größenskala. So zeigen viele poröse Elektroden das Frequenzverhalten einer sogenannten "Telegraphenleitung" (engl. transmission line), welche formal eine eindimensionale Pore von unendlicher Länge darstellt [116]. Es konnte durch die Simulation eines zufälligen Netzwerks untereinander verknüpfter Poren gezeigt werden, daß eine solche eindimensionale Telegrafenleitung auch die Impedanz lateral verbundener Systeme korrekt wiedergibt [117]. Das Ersatzschaltbild einer solchen Telegrafenleitung kann als unendliche verzweigte, regelmäßige Anordnung gleichförmiger Bauelemente wiedergegeben werden [112]. Wird jedes einzelne dieser Elemente seinerseits durch eine Telegrafenleitung ersetzt, so erhöht sich die Verzweigungsordnung des Systems. Für die Impedanz von Telegrafenleitungen einer bestimmten Geometrie errechnen sich frequenzunabhängige konstante Phasenwinkel, deren Größe nur vom Verzweigungsgrad abhängt [118]. Wird eine solche Telegrafenleitungen aus ungleichförmigen Komponenten gebildet, welche über bestimmte Gesetzmäßigkeiten miteinander verknüpft sind, so ergibt sich für die Impedanz eines solchen Systems die eines Konstante-Phase-Elements [118]. Aus diesem Grund werden häufig fraktale Ansätze gewählt, um die phänomenologische Frequenzabhängigkeit eines Konstante-Phase-Elements zu beschreiben [111].

Nach diesen Modellen ist der Exponent n (bzw. (1 - n)) ein Maß für die Unregelmäßigkeit der Kapazität der Phasengrenze und somit für die Elektrodenoberfläche selbst. Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben ändert sich dieser Parameter mit der anliegenden Spannung. Eine rein geometrische Interpretation wäre sinnlos, da die räumliche Struktur der Elektrode nicht vom Potential abhängt. Was hingegen von der Ladungsträgerkonzentration und somit auch von der Polarisierung beeinflußt wird, ist die Leitfähigkeit des halbleitenden Materials und so auch ein eventueller Potentialabfall innerhalb der Schicht. So ließe sich gegebenenfalls ein effektives polarisiertes Volumen definieren, in welches das elektrische Feld einzudringen vermag. Bei positiven Potentialen ist nach dieser Vorstellung nur der Teil der Zinkoxidschicht auf dem Sollpotential, welcher unmittelbar dem ITO-Substrat benachbart ist. Je negativer die anliegende Spannung ist, desto weiter erstreckt sich dieser polarisierte Bereich in die Zinkoxidschicht hinein [84]. Die Ausdehnung des Volumens, in welchem das tatsächliche Potential dem gewünschten entspricht, ist somit von der anliegenden Spannung abhängig, und deshalb könnte der Exponent sich auf die komplexe Geometrie dieses variablen Teils der Schicht beziehen. Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Elektroden wäre unter diesen Umständen jedoch für Potentiale in der Nähe des kritischen Potentials keine Abhängigkeit der Kapazität von der Schichtdicke zu erwarten, da unter diesen Bedingungen nicht die gesamte Schicht für Ladungsträger zugänglich wäre und der polarisierte Bereich für unterschiedlich dicke Zinkoxidschichten gleich groß sein müßte. Ein solches Verhalten wird jedoch nicht beobachtet, weshalb eine auf geometrischen Argumenten basierende Interpretation auszuschließen ist.

Zuletzt seien noch die Modelle erwähnt, welche die Impedanz eines Konstante-Phase-Elements als Parallelschaltung von unendlich vielen Reihenschaltungen eines Widerstands und eines Kondensators interpretieren. Folgen die Zeitkonstanten τ_{RC} der jeweiligen Reihenkombinationen einer exponentiellen Abhängigkeit gemäß τ_{RC}^{-n} , so resultiert für die Gesamtimpedanz eines solchen verteilten Elements das Verhalten eines Konstante-Phase-Elements [119]. Solch eine Verteilung kann dadurch zustande kommen, daß aufgrund einer inhomogenen Elektrodenmorphologie die Strompfade durch die Probe unterschiedlich lang sind, was eine Verteilung des Widerstands zur Folge hat. Eine andere Erklärung besteht darin, daß der den Zeitkonstanten zugrundeliegende Prozeß gemäß Arrhenius thermisch aktivierbar ist [120]. Eine solche exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur hätte eine derartige Verteilung von Zeitkonstanten zur Folge, wie sie für das Impedanzverhalten eines Konstante-Phase-Elements gefordert wird.

Im Falle der porösen Zinkoxidelektroden vermag ein solcher Mechanismus die Abhängigkeit des Konstante-Phase-Elements vom Potential für die mit der Kapazität einhergehende Komponente theoretisch dadurch zu erklären, daß je nach anliegender Spannung Zustände mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien besetzt werden, beispielsweise unterschiedlich tiefe Haftstellen. Mit dem Potential ändert sich nach diesem Modell die Verteilung dieser Zustände. Für die Zinkoxidproben kann jedoch davon ausgegangen werden, daß sich mit der Polarisierung nicht die Verteilung selber, sondern nur die Besetzung innerhalb der Verteilung won Zuständen ändert. Verteilung und Besetzung innerhalb einer Verteilung müßten demnach als effektive Größen miteinander korreliert werden, was eine deutlich komplexere theoretische Beschreibung und somit zusätzliche Kenntnisse über das untersuchte System erforderte. Als Bestätigung für diesen Ansatz wären auf jeden Fall temperaturabhängige Impedanzmessungen vonnöten, welche im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt worden sind.

Das bisher im Verlauf dieses Kapitels aufgestellte Modell für das Konstante-Phase-Verhalten bei porösen Zinkoxidelektroden beruht auf einer hauptsächlich phänomenologischen Interpretation der Daten. Im Folgenden soll kurz ein theoretischer Ansatz umrissen werden, welcher unter Umständen eine Erklärung für ein solches Verhalten bieten könnte. Die Frequenzabhängigkeit des Konstante-Phase-Elements wird vom Exponenten n bestimmt. Der ohmsche Anteil nimmt dabei mit der Meßfrequenz stärker ab als der kapazitive. Mit Gleichung 10 berechnet sich die Wechselstromantwort $\tilde{i}_{\rm CPE}$ eines Konstante-Phase-Elements auf eine periodische Wechselspannung $\tilde{u} = u_0 \cos(\omega t) = u_0 e^{i\omega t}$ zu

$$\tilde{i}_{\rm CPE} = \omega^n Y_0 u_0 e^{i\frac{n\pi}{2}} e^{i\omega t} \qquad , \tag{15}$$

wobei die erste Exponentialfunktion die Phasenverschiebung repräsentiert. In der klassischen Mechanik findet sich ein ähnlicher Ausdruck, welcher den zeitlichen Verlauf einer erzwungenen, gedämpften Schwingung als Reaktion auf eine periodische Störung beschreibt [121]. Die Amplitude $\tilde{z}(t)$ einer solchen Schwingung



ABBILDUNG 54: Einfaches Ersatzschaltbild für das Konstante-Phase-Element, welches den Anteil der Zinkoxidschicht an der Gesamtimpedanz beschreibt. Dabei wird zwischen den Anteilen bandnaher Zustände (als $Z_{\rm B}$ mit einem ohmschen Anteil $R_{\rm B}$ und einem kapazitiven Anteil $C_{\rm B}$) und dem tiefer Haftstellen ($Z_{\rm T}$, unterteilt in einen ohmschen Anteil $R_{\rm T}$ und einen kapazitiven $C_{\rm T}$) unterschieden.

errechnet sich mit einer Phasenverschiebung φ nach $\tilde{z}(t) = z_0 e^{i\varphi} e^{i\omega t}$, wobei in den zeitunabhängigen Vorfaktor z_0 üblicherweise die Eigenfrequenz des ungestörten Oszillators und die Frequenz der verursachenden, periodischen Kraft eingeht. Die Frequenzabhängigkeit dieses Faktors ist durch die der dämpfenden Kraft gegeben (im mechanischen Bild ist dies meist eine Reibung nach unterschiedlichen Reibungsgesetzen). Qualitativ läßt sich aufgrund dieser Ähnlichkeit ein Konstante-Phase-Element vielleicht als eine Kapazität ansehen, wobei dem anliegenden, elektrischen Wechselfeld eine zeitabhängige elektrostatische Kraft entgegengesetzt ist und das Feld so frequenzabhängig dämpft.

Die Parallelkombination von frequenzabhängigem Widerstand und Kondensator vermag für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Zinkoxidschichten die Ergebnisse einer Auswertung der Impedanzspektren nach dem verbesserten Ersatzschaltbild qualitativ zu deuten. In Abb. 54 sind zusammenfassend die einzelnen Impedanzanteile dargestellt, aus welchen sich die Impedanz des Konstante-Phase-Elements zusammensetzt. Für die Impedanz $Z_{\rm T}$ des einen sind tiefe Haftstellen verantwortlich, für die Impedanz $Z_{\rm B}$ des anderen Leitungsbandniveaus bzw. an das Leitungsband angekoppelte, flache Haftstellen. Das Auffüllen der elektronischen Zustände wird als kapazitiver Stromanteil gemessen. Die Doppelschichtkapazität der Zinkoxidschichten wird im Potentialbereich zwischen 0 mV und -300 mV von der Kapazität $C_{\rm T}$ der tiefen Haftstellen bestimmt, bei negativeren

Polarisierungen überwiegt ein Einfluß der Kapazität $C_{\rm B}$ bandnaher Zustände. Letztere Größe ist mit der aus den chronoamperometrischen Untersuchungen bestimmten Gesamtkapazität der Elektrode gleichzusetzen. Zusätzlich wird ein Entleeren dieser Niveaus in Form eines frequenz- und potentialabhängigen Stromdurchtritts für die flachen und tiefen Haftstellen ($R_{\rm B}$ bzw. $R_{\rm T}$) beobachtet. Die Wechselwirkung zwischen ohmschen und kapazitiven Anteilen der Impedanz eines Konstante-Phase-Elements kann in Analogie zur klassischen Mechanik als frequenzabhängige Veränderung der entsprechenden Wechselstromanteile interpretiert werden. Diese Änderung kann auf Folgeprozesse mit einer langsamen Kinetik innerhalb der Poren zurückgeführt werden, beispielsweise einer Desorption von Hydroxidgruppen an der Teilchenoberfläche.

Zusammenfassung: Die Impedanzspektren eines unbeleuchteten Zinkoxidfilms können mit Hilfe eines erweiterten Ersatzschaltbildes interpretiert werden, das gegenüber dem im Rahmen der chronoamperometrischen Untersuchungen diskutierten, einfachen Ersatzschaltbild zwei Modifikationen aufweist: Zum einen wird zusätzlich eine parallele Streukapazität von etwa 10 nF berücksichtigt, welche auf eine kapazitive Störung des Signals durch die die Meßelektronik bzw. durch die Meßzelle zurückzuführen ist, zum anderen wird der in Reihe zum Gesamtwiderstand geschaltete Kondensator durch ein universelles Bauteil ersetzt, ein Konstante-Phase-Element. Letzteres berücksichtigt neben der kapazitiven Aufladung der Schicht auch einen Verlust der dabei gespeicherten Ladungsträger in Form eines frequenzabhängigen Stromdurchtritts. Es können hierbei zwei Durchtrittsprozesse unterschieden werden: Einer dieser Vorgänge läuft unter Beteiligung von leitungsbandnahen Haftstellen mit einem langsamen Ladungsdurchtritt ab, der andere hingegen über tiefe elektronische Haftstellen an der Teilchenoberfläche.

3.6 Optische Charakterisierung von Zinkoxidfilmen

3.6.1 Absorptionsmessungen

Abb. 55 zeigt die Absorptionsspektren von unterschiedlich gesinterten Zinkoxidfilmen von etwa 250 nm Dicke. Ebenfalls ist in dieser Grafik das Absorptionsspektrum eines dünnen Zinkoxid-Einkristalls dargestellt. Bezüglich der spektralen Lage ähnelt das Spektrum der bei 500 °C gesinterten Schicht stark dem des Festkörpers: Die aus diesem Spektrum bestimmte Energie der Bandkante (3,365 eV, entsprechend 368 nm) stimmt bis auf 5 meV mit der energetischen Position des Maximums der einkristallinen Zinkoxidscheibe überein (3,370 eV). Die anderen Spektren weisen gegenüber diesem eine Blauverschiebung auf, welche um so kleiner ist, je höher die Probe gesintert wurde. Diese Verschiebung kann im Rahmen des Größenquantisierungseffektes mit einer Aufweitung der Bandlücke für nanometergroße Halbleiterteilchen erklärt werden. In Abschnitt 3.4 wurde die Änderung der Teilchendurchmesser mit dem Sintervorgang beschrieben. Es wurde gezeigt, daß die bei 500 °C getemperten Partikel einen mittleren Radius von



ABBILDUNG 55: Absorptionsspektren von bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterten Zinkoxidschichten (durchgezogene Linien, von links nach rechts: 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C und 500 °C); zusätzlich ist das (zweifach vergrößerte) Absorptionsspektrum eines 100 nm dicken Zinkoxid-Einkristalls bei Raumtemperatur dargestellt (gepunktete Linie, nach [51]).

über 15 nm besitzen. Dieser ist somit wesentlich größer als der Bohrsche Radius des Excitons in Zinkoxid (1,05 nm), weshalb die elektronischen Eigenschaften dieser Probe denen des Festkörpers entsprechen sollten. Die bei niedrigeren Temperaturen gesinterten Filme bestehen hingegen aus Teilchen mit einem deutlich kleineren Radius (2,8–4,5 nm). Da bei diesen in den Absorptionsspektren eine Verschiebung zu größeren Energien hin beobachtet wird, kann davon ausgegangen werden, daß in den getemperten Schichten die einzelnen Partikel elektronisch voneinander getrennt vorliegen.

In Abb. 55 ist zudem eine Zunahme der optischen Dichte mit der Sintertemperatur zu beobachten. Dieser Zuwachs ist für die bei 200 °C und 300 °C getemperten Proben relativ gering, deutlich größer hingegen bei den auf 400 °C und 500 °C erhitzten Schichten. In diesem Temperaturbereich wurde in der Thermoanalyse ein oxidativer Abbau von Acetat nachgewiesen. Eine Erklärung für die Absorptionszunahme kann somit darin bestehen, daß in den niedrig gesinterten Proben noch Zinkacetat vorhanden ist. Dieses zersetzt sich im Verlauf des Temperns zu Zinkoxid und ist somit Ursache für die Zunahme der optischen Dichte.

In einer elektrochemischen Zelle wurde die Absorption partikulärer Zinkoxidschichten unter potentiostatischer Kontrolle im Bereich zwischen +400 mV und -1000 mV gemessen (bei negativeren Potentialen trat unter Reduktion des ITO-Substrats eine Ablösung des Zinkoxidfilms ein). In Abb. 56 sind die Spektren zweier, bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterter Filme für verschiedene Polarisierungen dargestellt. (In den folgenden Diagrammen werden aus Gründen



ABBILDUNG 56: Absorptionsspektren einer bei 100 °C und einer bei 500 °C gesinterten Zinkoxidschicht, aufgenommen bei unterschiedlichen Elektrodenpotentialen.

des Übersichtlichkeit nur die Meßwerte der bei 100 °C und 500 °C getemperten Schichten als Eckpunkte der Messungen abgebildet. Soweit nicht anders angegeben, weisen die Kurven von 200 °C, 300 °C und 400 °C gesinterten Systemen ein entsprechendes Verhalten auf.)

Die bei 100 °C getemperte Probe zeigt bei Potentialen, die positiver als -600 mV sind, keine Abhängigkeit der Absorption von der angelegten Spannung. Da die Impedanzmessungen gezeigt hatten, daß bereits bei Potentialen um -200 mV tiefe elektronische Haftstellen in der Zinkoxidschicht vorliegen, kann eine direkte optische Anregung der Elektronen vom Leitungsband in diese Haftstellen ausgeschlossen werden. Bei negativeren Potentialen werden im Spektrum zwei unterschiedliche Effekte beobachtet: Nahe der Bandkante (um 360 nm) tritt eine Abnahme der Absorption auf, bei kürzeren Wellenlängen (um 330 nm) hingegen eine Zunahme. Dieses vollständig reversible Verhalten ist umso ausgeprägter, je negativer die Polarisierung ist. Es läßt sich nun für die von der anliegenden Spannung abhängige Absorptionsänderung ebenfalls ein kritisches Potential definieren. Dieses liegt für die bei 100 °C gesinterte Zinkoxidschicht zwischen -600 mV und -650 mV.



ABBILDUNG 57: Differenzspektren der in Abb. 56 gezeigten Absorptionsspektren eines bei 100 °C und eines bei 500 °C gesinterten Zinkoxidfilms; dargestellt sind die bei unterschiedlichen Elektrodenpotentialen gegenüber der auf 0 mV polarisierten Schicht auftretenden, spektralen Änderungen der optischen Dichte.

Ein ähnliches Bild bietet sich im unteren Teil der Abb. 56 für die auf 500 °C erhitzte Schicht: Positiv von einem Potential von -450 mV weist das Spektrum keine Potentialabhängigkeit auf, bei einer negativeren Spannung nimmt die Absorption an der Bandkante ab. Das Ausbleichen ist hier jedoch weniger stark ausgeprägt als bei der Probe, die auf 100 °C geheizt wurde. Zudem tritt die Abnahme der optischen Dichte im Gegensatz zu der niedriger getemperten Probe nicht direkt um die Absorptionskante herum auf, sondern zu etwas höheren Photonenenergien hin verschoben. Die Absorptionszunahme zu geringeren Wellenlängen ist bei dem höher gesinterten Film zwar vorhanden, jedoch deutlich schwächer.

Um die bei den jeweiligen Potentialen auftretenden, spektralen Unterschiede deutlich hervorzuheben, wurde jeweils von den Absorptionsspektren ein bei 0 mV aufgenommenes Spektrum subtrahiert. Die den in Abb. 56 wiedergegebenen Spektren entsprechenden Differenzspektren sind in Abb. 57 dargestellt. Die Absorptionszunahme und das Ausbleichen sind in dieser Darstellung klar voneinander getrennt. Die Absorptionszunahme um 330 nm der bei 100 °C getemperten Probe tritt hier in Form einer Bande zutage, deren Höhe und Position sich negativ vom kritischen



ABBILDUNG 58: Maximale Absorptionszunahme (um 330 nm) in Abhängigkeit von der angelegten Spannung für unterschiedlich hoch gesinterte Proben (von oben nach unten: 100 °C (\triangle), 200 °C (\Box), 300 °C (\odot), 400 °C (\diamond) und 500 °C (\bigtriangledown)).

Potential mit der Polarisierung ändert. Je negativer die angelegte Spannung ist, desto intensiver ist diese Bande. Ihr Maximum verschiebt sich dabei zu höheren Energien. Die Differenzspektren der bei 200 °C und 300 °C getemperten Zinkoxidteilchen weisen ebenfalls deutlich ausgeprägte Banden von vergleichbarer Breite auf, wobei die maximale Intensität aber mit der Erhöhung der Sintertemperatur abnimmt. Bei den auf 400 °C und 500 °C geheizten Partikeln ist keine eindeutige Bande mehr zu erkennen, die Absorptionszunahme erfolgt über einen größeren Wellenlängenbereich hin. Die bei 500 °C gesinterte Schicht besitzt schließlich eine etwa halb so große Erhöhung der optischen Dichte. Auch hier wird mit negativer Polarisierung eine Intensitätszunahme und eine Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen hin beobachtet. Insgesamt beträgt die Absorptionszunahme für alle Schichten etwa ein Drittel der Signalhöhe des maximalen Ausbleichens.

Abb. 58 zeigt die für jedes Potential maximale Absorptionszunahme in Abhängigkeit von der angelegten Spannung. Die errechneten Differenzspektren sind im Wellenlängenbereich der Absorptionszunahme von einem stärkeren Rauschen überlagert als im Bereich des Ausbleichens. Im Rahmen der aus der schlechteren Signalqualität resultierenden Meßungenauigkeit folgt die maximale Absorptionszunahme der bei 100 °C, 200 °C und 300 °C getemperten Proben demselben Verlauf: Bis zu einem Potential von etwa -600 mV wird in diesem Wellenlängenbereich kein Einfluß der Absorption von der anliegenden Spannung beobachtet, negativ davon steigt hingegen die Absorption um so stärker an, je negativer die Polarisierung ist. Die bei 400 °C und 500 °C gesinterten Schichten zeigen bereits negativ von etwa -500 mV ein Ansteigen der optischen Dichte, wobei die Änderung beim höher geheizten Material geringer ausfällt. Beide Kurven zeigen ab etwa -800 mV ein leichtes Abflachen des Anstiegs, die Absorptionszunahme scheint dort also in eine Art Sättigung zu gelangen.

In der Literatur wird eine Absorptionszunahme, welche etwa 30 nm blauverschoben von der Bandkante auftritt, Zinkoxidpartikeln zugeschrieben, welche ein Elektron tragen, also einfach reduziert vorliegen ($[ZnO]_n^-$). So wurde für Zn⁺-Ionen im Kristallinneren eine Absorption bei 300 nm beobachtet [122]). Bei noch negativeren Potentialen werden weitere Elektronen in die Teilchen injiziert, und die um 30 nm verschobene Absorptionszunahme ändert sich nicht weiter. Diese Sättigung wird der Bildung zweifach reduzierter Kolloide ($(ZnO)_n^{2-}$) zugeschrieben [123, 66].

Im Rahmen des im vorhergehenden Teil dieser Arbeit angewandten Modells entspricht ein einfach reduziertes Teilchen einem Partikel, auf welchem ein Elektron gespeichert ist. Dieser Zustand wird für die bei 100 °C getemperte Schicht bei einem Potential von etwa -650 mV erreicht (vgl. Abb. 39 und 32). Dieser Wert stimmt gut mit der Polarisierung überein, bei welcher in den Absorptionsspektren Änderungen auftreten. Somit erscheint diese Interpretation der Absorptionszunahme auch bei den hier untersuchten, kolloidalen Schichten als sinnvoll. Bereits bei Potentialen negativ von -730 mV trägt jedes Teilchen bereits zwei Elektronen. Würde es sich bei dem Abflachen der Kurve tatsächlich um eine Sättigung aufgrund eines zweiten Elektrons handeln, so müßte diese bei Absorptionsspektren der auf 100 °C getemperten Probe ebenfalls vorhanden sein. Dies wird jedoch nicht beobachtet, weshalb die Deutung dieses Effektes als zweifache Reduktion ausgeschlossen werden kann.

Mit der Annahme, daß der Extinktionskoeffizient der für diese Absorption verantwortlichen Zustände nicht von der Teilchengröße abhängt, läßt sich die geringere Intensität der Absorptionszunahme für höhere Sintertemperaturen erklären: Da eine zusätzliche Absorption bereits bei einem Elektron pro Partikel beobachtet wird, sich aber bei der höher getemperten Schicht aufgrund des Teilchenwachstums weniger Teilchen innerhalb des durchstrahlten Volumens befinden, stehen somit im Falle der größeren Partikel weniger Absorptionszentren zur Verfügung als im Falle der kleineren Teilchen. Die Prozesse, welche für die Absorptionszunahme bei 330 nm verantwortlich sind, können somit zum jetzigen Zeitpunkt nicht eindeutig identifiziert werden.

Wie in Abb. 56 erkennbar, tritt die größte potentialabhängige Absorptionsänderung bei beiden Proben an der Bandkante zutage. Aus den Differenzspektren der bei 100 °C getemperten Schicht wird das kritische Potential zu ungefähr -600 mV bestimmt. Jenseits dieser Polarisierung nimmt die optische Dichte an der Bandkante um so stärker ab, je negativer die angelegte Spannung ist. Das Maximum des Ausbleichens verschiebt sich dabei mit negativeren Potentialen zu kürzeren Wellenlängen hin.

Die bei 200 °C, 300 °C und 400 °C getemperten Proben zeigen in den Differenzspektren ebenfalls ein Ausbleichen negativ von einem Potential von etwa -550 mV in Form einer ausgeprägten Bande. Bei diesen fällt die maximale Abnahme der optischen Dichte um so kleiner aus, je höher die Sintertemperatur gewesen ist. Die Differenzspektren des bei 500 °C gesinterten Zinkoxids zeigen negativ von -100 mV ein schwaches Ausbleichen bei etwa 380 nm, welches aufgrund seiner geringen Intensität in den Absorptionsspektren nicht erkennbar ist. Dieses Signal ist bei allen untersuchten Schichten vorhanden, die zuvor auf 500 °C erhitzt wurden. Bei niedriger gesinterten Proben wird an dieser Stelle kein entsprechendes Ausbleichen beobachtet (eventuell weist die bei 400 °C getemperte Schicht bereits dieses Ausbleichen auf, jedoch mit deutlich geringerer Intensität). Negativ eines Potentials von -600 mV wird eine starke Absorptionsabnahme um 370 nm beobachtet. Es lassen sich somit für das Ausbleichen der bei 500 °C getemperten Schicht zwei kritische Potentiale abschätzen: eines bei ungefähr -100 mV und eines bei etwa -600 mV.

Zur Bestimmung der genauen Lage des kritischen Potentials wurde die Intensität des maximalen Ausbleichens für jedes Potential bestimmt und gemäß der optischen Dichte einer bei +200 mV polarisierten Schicht korrigiert ("Methode A"). Die resultierenden relativen Absorptionsänderungen sind im oberen Teil von Abb. 59 gezeigt. Darunter ist die nach einem anderen Verfahren bestimmte relative Abnahme der optischen Dichte dargestellt, welches in der Literatur ebenfalls beschrieben ist: Dazu wurde die Polarisierung der Proben kontinuierlich verändert und die Absorption bei der Wellenlänge detektiert, welche bei -900 mV maximales Ausbleichen zeigt [38]. Die so erhaltenen Absorptions-Zeit-Kurven (bzw. Absorptions-Spannungs-Kurven) wurden für einen quantitativen Vergleich bezüglich der optischen Dichte der unpolarisierten Schicht bei der jeweiligen Wellenlänge korrigiert ("Methode B"). Aus der Extrapolation des linearen Verlaufs des Ausbleichens auf eine Absorptionsänderung von Null läßt sich für beide Darstellungen ein kritisches Potential bestimmen.

Für die bei 100 °C, 200 °C, 300 °C und 400 °C gesinterten Filme folgt die relative Änderung der optischen Dichte mit der angelegten Spannung in beiden Diagrammen demselben qualitativen Verlauf: Positiv vom kritischen Potential zeigen die Kurven keine Absorptionsabnahme. Diese tritt bei Potentialen negativ vom kritischen Potential etwa linear mit der Polarisierung auf und ist um so größer, je niedriger die Sintertemperatur war. Direkt am kritischen Potential wird kein scharfes Abknicken der Graphen beobachtet, sondern ein abgerundeter Übergang zwischen den beiden linearen Bereichen. Für die nach Methode B erhaltenen Meßwerte erfolgt dieser Übergang bei allen Meßkurven an dem gleichen Potential, wohingegen dieser sich für die nach Methode A bestimmten Daten über einen Bereich von etwa 100 mV erstreckt.

Dieser Unterschied beruht auf der Verschiebung der Wellenlänge des maximalen Ausbleichens mit der angelegten Spannung: Im Absorptionsspektrum tritt an der Wellenlänge, welche bei einem bestimmten Potential ein Maximum in der Absorptionsabnahme zeigt, bei einer anderen angelegten Spannung nicht das maximale Ausbleichen auf, weshalb die Darstellung so geringfügig verfälscht wird.

Für die bei 500 °C gesinterte Zinkoxidschicht verläuft die Potentialabhängigkeit des Ausbleichens negativ vom kritischen Potential bei beiden Darstellungen ebenfalls linear. Der Trend, daß die prozentuale Absorptionsabnahme um so geringer



ABBILDUNG 59: Relative Abnahme der optischen Dichte unterschiedlich gesinterter Zinkoxidschichten mit dem Potential; oberer Teil: Maximale Absorptionsabnahme beim jeweiligen Potential, unterer Teil: Ausbleichen unter konstantem Potentialvorschub (10 mV/s) bei der Wellenlänge, die bei -900 mV maximales Ausbleichen zeigt (360 nm (100 °C), 362 nm (200 °C und 300 °C), 364 nm (400 °C) und 368 nm (500 °C)).

ausfällt, je höher die Proben gesintert wurden, zeigt sich auch hier. Die Methoden weisen jedoch einen Unterschied auf: Das aus der Absorption bei 368 nm ermittelte potentialabhängige Ausbleichen verläuft im Bereich zwischen -900 mV und -450 mV etwa linear, bei positiveren Potentialen wird kein Ausbleichen beobachtet. Die aus der maximalen Absorptionsabnahme bei der jeweiligen Spannung bestimmte Kurve zeigt im Potentialbereich zwischen -900 mV und -550 mV ebenfalls lineares Verhalten, bei etwa -500 mV knickt sie jedoch ab. Zwischen -500 mV und -100 mV verläuft sie auch linear, besitzt aber eine deutlich geringere Steigung. Dieser flachere Verlauf resultiert aus dem Ausbleichen um 380 nm und wird somit in einer Auftragung der Absorptionsänderung bei 368 nm nicht berücksichtigt.

In der Literatur findet sich eine weitere Methode, aus der potentialabhängigen Absorption ein kritisches Potential zu ermitteln: Unter der Annahme, daß es sich



ABBILDUNG 60: Verschiebung des Absorptionsspektrums in Abhängigkeit von der angelegten Spannung, bestimmt aus den Halbwertsbreiten der Differenzspektren (von oben nach unten: 100 °C (Δ), 200 °C (\Box , mit Fehlerbalken), 300 °C (\odot), 400 °C (\diamond) und 500 °C (\bigtriangledown); dargestellt sind zudem die Regressionsgeraden).

bei dem Ausbleichen um eine Verschiebung des Absorptionsspektrums zu größeren Energien hin handelt, resultiert eine Auftragung dieser Energiedifferenz gegen die angelegte Spannung in einer Geraden, aus der das Potential für eine Verschiebung um 0 eV extrapoliert werden kann ("Methode C"). Die Energie, um welche das Spektrum eines negativ polarisierten Films gegenüber dem der unpolarisierten Probe verschoben ist, kann aus den Differenzspektren abgeschätzt werden. Diese entspricht etwa der spektralen Breite, welche das Signal der Absorptionsabnahme auf der Höhe der halben Maximalintensität besitzt [124].

Eine solche Darstellung erfolgt in Abb. 60 für die unterschiedlich getemperten Proben. Die Daten folgen einem linearen Verlauf, so daß sich die kritischen Potentiale mittels linearer Regression ermitteln lassen. Für die bei 200 °C gesinterte Probe sind zudem Fehlerbalken dargestellt. Als minimaler Fehler wird 15 meV angenommen. Diese Fehlerabschätzung wird durch den Datenabstand der Absorptionsspektren (0,5 nm) und der Umrechnung von Wellenlängen in Photonenenergien motiviert (1 nm entspricht in diesem Bereich etwa 10 meV, also bereits 5-10 % der Gesamtverschiebung). Es sei darauf hingewiesen, daß dieser Wert eine untere Grenze des Fehlers darstellt, da in ihm Unsicherheiten in der Bestimmung des (halben) maximalen Ausbleichens noch nicht berücksichtigt sind. Die mit diesen drei Verfahren bestimmten kritischen Potentiale sind in Tab. 5 wiedergegeben.

Mit allen drei Verfahren soll das Potential bestimmt werden, negativ von welchem ein Ausbleichen bzw. eine Verschiebung auftritt. Die so bestimmten kritischen Potentiale weichen jedoch zum Teil stark voneinander ab. Die Differenz zwischen den nach Methode A und Methode B ermittelten Werten ist hierbei im Rahmen

Sinter-	kritisches Potential [mV]		
$Temperatur[^{\circ}C]$	Methode A	Methode B	Methode C
100	-592	-638	-394
200	-589	-642	-402
300	-572	-636	-241
400	-566	-607	-147
500	-495/-144	-497	-78

TABELLE 5: Kritische Potentiale für unterschiedlich gesinterte Schichten, bestimmt aus dem für das jeweilige Potential maximalen Ausbleichen (Methode A), bestimmt aus der Absorptionsänderung bei der Wellenlänge des für eine Polarisierung von -900 mV maximalen Ausbleichens (Methode B) und ermittelt aus der Steigung der in Abb. 60 dargestellten Regressionsgeraden (Methode C).

eines Meßintervalls von 50 mV noch relativ gering (40 mV – 65 mV) und beide Absolutwerte stimmen ungefähr mit den aus elektrochemischen Untersuchungen erhaltenen kritischen Potentialen überein. Der geringfügige Unterschied von etwa 50 mV läßt sich mit der Potentialabhängigkeit des maximalen Ausbleichens erklären. Die Unterschiede zwischen den nach diesen beiden Methoden bestimmten und dem nach Methode C bestimmten kritischen Potential fallen mit 200 mV bis 460 mV deutlich größer aus. Dies ist unter Berücksichtigung des relativ großen Fehlers der spektralen Verschiebung (s. Fehlerbalken in Abb. 60) nicht weiter verwunderlich, da dieser sich in der Extrapolation der kritischen Potentiale fortpflanzt. Für die bei 200 °C getemperte Probe lassen sich beispielsweise Geraden mit minimaler bzw. maximaler Steigung durch die Fehlerbalken legen, aus welchen sich ein kritisches Potential zwischen -285 mV und -470 mV errechnen läßt. Die in der Literatur vielfach angewandte Methode C ist somit mit einer großen Unsicherheit behaftet. Zur Bestimmung des kritischen Potentials sei also Methode A von allen drei Verfahren der Vorzug zu geben.

Es ergibt sich nun die Frage, welche elektronischen Zustände in der Schicht aufgefüllt werden, wenn das Potential am Rückkontakt dem kritischen Potential entspricht. Je negativer die angelegte Spannung ist, desto größer ist die Energie der obersten, mit Elektronen besetzten Zustände in der Schicht. Änderungen der optischen Dichte treten erst bei Potentialen negativ vom kritischen Potential auf, positiv davon wird jedoch keine Abhängigkeit des Absorptionsspektrums von der Polarisierung beobachtet. Somit beschreibt das kritische Potential die energetische Lage der tiefsten, leitungsbandnahen Zustände der Schicht, welche die Absorption beeinflussen können. Dabei kann es sich prinzipiell um Haftstellen für Elektronen oder um Leitungsbandzustände handeln. Eine genaue Unterscheidung dieser beiden Arten von Zuständen fällt jedoch schwer, da beide energetisch dicht beieinander liegen.

Für die Beschreibung der elektronischen Struktur oxidischer Halbleiterteilchen mit einer relativ großen Bandlücke sind einfache Ansätze zumeist ausreichend, welche die Eigenschaften der nanometergroßen Kolloide auf die des makroskopischen Festkörpers zurückführen. Bei anderen Materialien wie beispielsweise Cadmiumselenid oder Indiumantimonid ist die Bandlücke hingegen deutlich kleiner, weshalb für solche Systeme bevorzugt komplizierte "Vielbandmodelle" zum Einsatz kommen [125]; in diesen wird ein Mischen der Valenzband- und Leitungsbandzustände untereinander berücksichtigt.

Im Rahmen eines vom Festkörper ausgehenden Ansatzes gelangten Hover und Weller nach einem Vergleich der semiempirisch errechneten Energie der Leitungsbandkante mit der gemessenen Größenabhängigkeit des kritischen Potentials für kolloidale Zinkoxid-Suspensionen (Teilchendurchmesser $d_{\rm p} < 5.5$ nm) zum Schluß, daß das kritische Potential der Absorption die energetische Position der Leitungsbandkante wiedergibt [126]. Mittels einer Teilchen-im-Kasten-Rechnung für endliche Potentialwände, in welcher zusätzlich die Coulomb-Anziehung zwischen Elektron und Loch Berücksichtigung fand, bestimmten sie dazu die Energie-Eigenwerte des Elektrons in Abhängigkeit vom Teilchendurchmesser. Durch Subtraktion der Bandlückenenergie makroskopischen Zinkoxids erhielten sie die theoretische Größenabhängigkeit der Leitungsbandkante. Die absolute Lage des Leitungsbandes bestimmten die Autoren, indem sie diese Energiedifferenz zu der Energie addierten, welche dem Potential der Leitungsbandkante bei einem makroskopischen Zinkoxid-Einkristall entspricht. Da die letztgenannte Größe stark von den experimentellen Bedingungen abhängt, wählten die Autoren einen plausiblen (aber dennoch willkürlichen) Wert, welcher die experimentellen mit den theoretischen Daten in gute Übereinstimmung brachte. Wenngleich der letzte Schritt auch nicht zwingend ist, so bestätigt zumindest die Übereinstimmungen in der Größenabhängigkeit der gemessenen und der errechneten Werte die allgemeinere Interpretation, daß das untersuchte System negativ vom kritischen Potential elektronische Zustände besitzt, welche entweder an das Leitungsband gebundene, flache Haftstellen oder sogar das Leitungsband selbst bilden.

Das um die Coulomb-Anziehung erweiterte Modell des Teilchens im Kasten versagt für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Teilchengrößen, da es in diesem Bereich eine Coulomb-Anziehung zu stark berücksichtigt (so daß sich z. T. sogar kleinere Bandlückenenergien als die der makroskopischen Festkörper errechnen!). Wenngleich also für die größeren Zinkoxidkolloide ein direkter Vergleich der nach dem einfachen Modell errechneten Energien der Leitungsbandkante mit den experimentell ermittelten Potentialen nicht möglich ist, so besitzt die obige Interpretation des kritischen Potentials jedoch auch für diesen Größenbereich Gültigkeit. Diese Vorstellung muß für die bei 500 °C gesinterte Schicht jedoch erweitert werden: Bei der Auswertung nach der exakteren Methode A zeigte dieses System zwei kritische Potentiale (s. Abb. 59): eines bei -495 mV und eines bei -144 mV. Im Vergleich zu den anderen, gesinterten Proben kann ersteres mit den an das Leitungsband angekoppelten, flachen Haftstellen assoziiert werden. Gegenüber niedriger gesinterten Schichten, bei denen die größte Änderung der optischen Dichte an der Bandkante beobachtet wird, erfolgt bei diesem System das maximale Ausbleichen zu kleineren Wellenlängen hin verschoben. Diese Blauverschiebung kann damit erklärt werden, daß kleinere Partikel innerhalb der polydispersen Probe stärker zum Ausbleichen beitragen als größere. Diese Vermutung erscheint vernünftig, da ein Elektron, welches auf einem kleinen Teilchen gespeichert ist. aufgrund des zur Verfügung stehenden Raumes eine größere Wechselwirkung mit weiteren Elektron-Loch-Paaren besitzen sollte als ein Elektron auf einem größeren Teilchen. Diese Vorstellung kann ebenfalls als Erklärung für die Intensitätsabnahme der Absorptionsänderungen mit der Sintertemperatur herangezogen werden. Das zweite kritische Potential von -144 mV hingegen ist zu positiv, um mit leitungsbandnahen Zuständen in Verbindung gebracht zu werden. Es muß sich hierbei um Zustände innerhalb der Bandlücke handeln, die durch den Sintervorgang in das System eingebracht wurden. In den chronoamperometrischen und cyclovoltammetrischen Untersuchungen wurde für die bei 500 °C gesinterten Proben in diesem Potentialbereich keine signifikant höhere Zustandsdichte ermittelt als für die anderen Proben. Die spektrale Lage dieser Zustände am Fuße der Absorptionskante (etwa 135 meV kleiner als die Bandlücke) läßt darauf schließen, daß diese Änderung der optischen Dichte hauptsächlich von den größeren Teilchen innerhalb der Größenverteilung der bei 500 °C getemperten Zinkoxidkolloide ausgeht. Die geringe Intensität dieser Absorptionsabnahme kann darauf hindeuten. daß es sich dabei um Zustände an der Partikeloberfläche handelt, welche aufgrund des geringeren Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen bei den größeren Teilchen in geringerem Maße vorhanden sind als bei den kleineren. Es könnten jedoch auch Absorptionszentren im Innern des Kristalliten für diese Absorptionszunahme verantwortlich sein, wie etwa Unregelmäßigkeiten im Kristallgitter (beispielsweise Stapelfehler oder Fehlstellen) oder während des Partikelwachstums eingeschlossene Ionen, welche bei den stärker gewachsenen, größeren Teilchen in höherer Anzahl zu erwarten wären.

Das Energie, bei welcher diese Zustände in der Bandlücke angesiedelt sind, entspricht etwa dem Potential, negativ von welchem ein zusätzlicher Beitrag zur Impedanz der Zinkoxidschicht gefunden wurde (vgl. Abschnitt 3.5.3). Dieser wurde einem Transport über tiefe Haftstellen zugeordnet. Ob eine Verbindung zwischen diesen beiden Beobachtungen besteht ist fraglich, da ein zusätzlicher Beitrag dieser Energieniveaus zu der Kapazität der Schicht nicht festgestellt wurde und somit deren Gesamtzahl äußerst gering sein muß. Um die Frage zu klären, warum diese Zustände gerade bei der auf 500 °C gesinterten Schicht die Absorption beeinflussen, wären aber Informationen über deren Zustandsdichte vonnöten.

In der Literatur finden sich unterschiedliche Modelle, um das Ausbleichen der Absorption von größenquantisierten Halbleiterteilchen an der Bandkante zu beschreiben. Nach der einfachsten Vorstellung ist das Auffüllen der untersten Leitungsbandzustände mit Elektronen für das potentialabhängige Ausbleichen verantwortlich [66, 124]. Schematisch ist ein solcher Mechanismus in Abb. 61 dargestellt. Durch eine Änderung des am Rückkontakt anliegenden Potentials wird direkt auf die Ladungsträgerkonzentration in der Schicht Einfluß genommen. Ist die Polarisierung der Elektrode negativ genug, so besitzen die Elektronen eine Energie entsprechend der unteren Grenze des Leitungsbandes. Diese ermöglicht einen Ladungsträgertransport vom Rückkontakt in die untersten Leitungsband-



ABBILDUNG 61: Schematische Darstellung des potentialabhängigen Ausbleichens an der Absorptionskante als Folge des Auffüllens der unteren Leitungsbandzustände ($E_{\rm F}$: Energie des Fermi-Niveaus der Elektrode, vorgegeben durch die angelegte Spannung; $\phi_{\rm k}$: kritisches Potential; e: Elementarladung).

zustände der Zinkoxidschicht, bis letztere vollständig gefüllt sind. Werden nun Elektronen durch Lichtabsorption vom Valenzband ins Leitungsband angeregt, so stehen die besetzten untersten Zustände nicht mehr zur Verfügung und die niederenergetischste Anregung ist zu kürzeren Wellenlängen entsprechend größeren Energien verschoben. Üblicherweise wird für diesen Mechanismus die Bezeichnung "Burstein-Effekt" verwendet. Die von Burstein gefundene Erklärung für das Ausbleichen an der Absorptionskante beruht jedoch strenggenommen auf der Dotierung eines unpolarisierten, entarteten Halbleiters, wobei sich die Verschiebung aus Valenzband- und Leitungsbandanteilen zusammensetzt [127, 128], was auf die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme nicht zutrifft. Es handelt sich hierbei vielmehr um ein simples Auffüllen der bandnahen Zustände über den Rückkontakt.

Komplexere Modelle erklären das Ausbleichen an der Bandkante als Ergebnis einer Wechselwirkung zwischen lokalisierten Punktladungen an der Teilchenoberfläche mit den Elektron-Loch-Paaren im Partikel. Stellt sich das für die Probe vorgegebene Potential ein, so wird die über den Rückkontakt in die Schicht injizierte Ladung auf den Kolloiden in Oberflächen-Haftstellen gespeichert. Diese inhomogene Ladungsverteilung erzeugt im Halbleiterteilchen ein starkes, lokales Feld, welches das Exciton polarisieren kann. Die Folge ist eine Verbreiterung und Aufspaltung der Anregungsübergänge des Excitons. Eine Kombination dieser beiden Polarisierungseffekte führt zu einer asymmetrisch modulierten Anderung des Absorptionskoeffizienten. Ein solches Verhalten im Allgemeinen, die Aufspaltung eines entarteten elektronischen Zustands in einem elektrischen Feld, wird durch den Stark-Effekt beschrieben [129]. Ein Halbleiter-Stark-Effekt wurde für kolloidale Proben in äußeren elektrischen Feldern bereits nachgewiesen [130].

Zusätzlich zum Ausbleichen an der Absorptionskante wird entsprechend dem Stark-Effekt eine Zunahme der optischen Dichte zu größeren und kleineren Wellenlängen hin erwartet. Bei kolloidalen Suspensionen von Zinkoxid-Partikeln wurde dies für Potentiale negativ vom kritischen Potential der Absorption auch beobachtet [126].

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichten weisen keine potentialabhängige Zunahme der optischen Dichte am Fuß der Absorption auf. Zudem zeigt sich eine Abhängigkeit der Position des maximalen Ausbleichens von der angelegten Spannung und somit vom Feld, da bei negativeren Potentialen mehr Elektronen in der Schicht gespeichert sind. Beide Beobachtungen sprechen gegen ein Ausbleichen gemäß einem internen Stark-Effekt [131]. Die Absorptionsabnahme wird somit korrekter mit dem einfacheren Modell beschrieben, dem Auffüllen von leitungsbandnahen Zuständen, während als Erklärung für die höhere optische Dichte um 330 nm herum die Annahme absorbierender, reduzierter Zustände sinnvoll erscheint.

Wie die Vergleiche der unterschiedlich gesinterten Proben zeigen, scheinen für die beobachteten Änderungen der optischen Eigenschaften mit der anliegenden Spannung jedoch auch Teilchengrößenverteilungen eine wesentliche Rolle zu spielen. Weiterführende Messungen sollten daher an monodispersen Systemen durchgeführt werden oder – da diese oft präparativ nicht zugänglich sind – an Proben, welche unterschiedliche Größenverteilungen bei gleichem mittleren Teilchendurchmesser aufweisen.

Zusammenfassung: Die Bandlücke der als kolloidale Schicht abgeschiedenen Zinkoxidteilchen zeigt eine Aufweitung gemäß dem Größenquantisierungseffekt, weshalb die Partikel in den Filmen elektronisch voneinander getrennt vorliegen müssen. Negativ eines kritischen Potentials weisen die partikulären Elektroden ein potentialabhängiges Ausbleichen der Absorption in der Nähe der Bandkante auf, zu welchem die kleineren Teilchen innerhalb der Größenverteilung stärker beitragen als die größeren. Dieses Ausbleichen kann mit einer Verschiebung der niederenergetischsten Anregung zu höheren Energien aufgrund eines Auffüllens leitungsbandnaher Zustände (oder flacher Haftstellen) über den Rückkontakt erklärt werden. Zusätzlich besitzen die bei 500 °C gesinterten Proben ein zweites kritisches Potential. Als Ursprung dieses bereits bei Polarisierungen negativ von -150 mV auftretenden, zusätzlichen Ausbleichens am Fuß der Absorptionskante wird ein Auffüllen von tiefen elektronischen Haftstellen vermutet.

3.6.2 Fluoreszenzmessungen

Durch die Anregung von Halbleitern mit Licht, dessen Energie größer ist als die Bandlückenenergie, werden Elektron-Loch-Paare oder Excitonen erzeugt. In kleinen Halbleiterteilchen können diese über den ganzen Kristalliten delokalisiert sein. Eine Relaxation des angeregten Zustandes kann strahlend (unter Aussenden eines Fluoreszenzphotons) oder strahlungslos erfolgen. In letzterem Fall wird die Energie beispielsweise über Gitterschwingungen oder in Form von chemischer Energie dissipiert, wobei oft Oberflächenzustände eine wichtige Rolle spielen. Einen Spezialfall der strahlungslosen Rekombination stellt der in einer photoelektrochemischen Zelle auftretende Photostrom dar: Nachdem zuerst Elektron und Loch räumlich getrennt werden, gelangen diese über die Gegenelektrode und den Rückkontakt der Arbeitselektrode in einen Potentiostaten, in welchem sie (formell zumindest) rekombinieren.

Elektronen und Löcher können sich innerhalb der angeregten Teilchen in den Bändern oder aber in flachen bzw. tiefen Haftstellen aufhalten. Aus allen Zuständen heraus kann eine strahlende Rekombination erfolgen. Die flachen Haftstellen sind an die entsprechenden Bänder angekoppelt, weshalb die Ladungsträger in ihnen ebenfalls delokalisiert vorliegen. Aufgrund der starken Kopplung ist die energetische Position der flachen Haftstellen ebenso wie die der Bandkanten von der Teilchengröße abhängig. Zudem können Elektron und Loch lokalisierte Zustände in tiefen Haftstellen einnehmen. Diese können sowohl innerhalb des Partikels wie auch an dessen Oberfläche liegen, wobei deren energetische Lage weniger von der Teilchengröße als vielmehr von der chemischen Natur dieser Zustände und von der unmittelbaren Umgebung bestimmt wird. Die Energie der bei einer Rekombination emittierten Photonen entspricht der Energiedifferenz der Zustände, aus welchen heraus die Ladungsträger miteinander rekombinieren.

In Abb. 62 sind die Fluoreszenzspektren zweier Zinkoxidschichten (Dicke etwa 900 nm) bei unterschiedlichen Polarisierung dargestellt. Im Bereich zwischen 585 nm und 655 nm tritt als Meßartefakt eine intensive Bande auf. Diese entspricht dem Spektrum zweiter Ordnung des gestreuten Anregungslichts, welches trotz Verwendung eines Kantenfilters im Emissionsstrahlengang des Fluoreszenzspektrometers am Monochromator anfiel.

Die Spektren zeigen zwei Fluoreszenzbanden, deren Intensität sich mit der angelegten Spannung ändert: eine schmalere Bande im UV-Bereich und eine breite im sichtbaren Bereich (um 620 nm). Die energetische Lage der bei kleineren Wellenlängen auftretenden Fluoreszenzbande läßt den Schluß zu, daß für diese Fluoreszenz eine Rekombination verantwortlich ist, bei welcher sich sowohl die Elektronen als auch die Löcher in den Bändern oder zumindest in bandnahen Zuständen befinden. Diese Fluoreszenz wird deshalb als "bandkantennahe Fluoreszenz" bezeichnet (in der Literatur findet sich hierfür auch die Benennung "excitonische Fluoreszenz").

Die Bande im sichtbaren Bereich entspricht einer Energie, welche deutlich geringer als die der Bandlücke ist. Sie hat ihren Ursprung in der Rekombination von



ABBILDUNG 62: Potentialabhängige Fluoreszenzspektren zweier Zinkoxidschichten (Anregungswellenlänge: 310 nm); oben: bei 100 °C getemperte Elektrode (-400 mV, -500 mV, -600 mV (gepunktete Linien), -700 mV und -1 V (durchgezogene Linie)); unten: bei 500 °C getemperte Probe (-100 mV, -200 mV, -300 mV, -400 mV, -500 mV, -700 mV und -1 V (von unten nach oben)).

Ladungsträgern, von denen sich mindestens einer in einem Zustand innerhalb der Bandlücke befindet. Solche Zustände gelten aufgrund ihrer niedrigeren Energie als Haftstellen für den entsprechenden Ladungsträger, weshalb diese Fluoreszenz mit der Bezeichnung "Haftstellen-Fluoreszenz" belegt wird. Beide Fluoreszenzbanden wurden auch in den Fluoreszenzspektren von makroskopischen Zinkoxid-Einkristallen beobachtet [132].

Der obere Teil der Abb. 62 zeigt die Fluoreszenz einer bei 100 °C getemperten Zinkoxidschicht unter verschiedenen Polarisierungen. Bei positiven Potentialen ist keine bandkantennahe Fluoreszenzbande zu beobachten. Erst ab einer Spannung von etwa -600 mV erscheint diese bei etwa 368 nm und wird umso größer, je negativer die angelegte Spannung ist. Im sichtbaren Bereich ist eine sehr schwache, gelbe Fluoreszenz bereits bei positiveren Polarisierung zu erkennen. Wird das Potential negativer als -350 mV, so nimmt diese an Intensität zu, bis bei etwa -600 mV ein Maximum erreicht wird. Zu negativeren Potentialen hin nimmt die maximale Haftstellen-Fluoreszenz wieder ab. Bei etwa -850 mV ist so gut wie



ABBILDUNG 63: Bandkantennahe Fluoreszenz (durchgezogene Linie) und Absorption (gepunktete Linie) einer bei 100 °C und einer bei 500 °C getemperten Schicht.

keine Leuchtintensität mehr zu detektieren.

Im unteren Teil von Abb. 62 sind die Fluoreszenzspektren einer bei 500 °C gesinterten Schicht bei verschiedener Polarisierung dargestellt. Auch hier wird bei positiven Potentialen im UV-Bereich keine Fluoreszenz beobachtet. Diese tritt um 387 nm hingegen bereits bei Potentialen negativ von -350 mV auf. Legt man nun negativere Spannungen an, so wird eine Intensitätszunahme bis etwa -850 mV beobachtet, bei noch negativeren Potentialen tritt keine Veränderung des bandkantennahen Fluoreszenzsignals mehr auf. Bei positiver Polarisierung ist die gelb-grüne Haftstellen-Fluoreszenz auch für diese Schicht relativ schwach, nimmt aber negativ von einem Potential von -100 mV um so stärker zu, je negativer die angelegte Spannung ist. Die Fluoreszenzbande erreicht bei etwa -750 mV ihre maximale Intensität, welche sie bei noch negativeren Potentialen beibehält. Eine Intensitätsabnahme dieser Haftstellen-Fluoreszenz zu negativen Polarisierungen hin wird für die bei 500 °C getemperten Schichten nicht beobachtet.

Die Fluoreszenz-Anregungsspektren von stark absorbierenden Filmen sind von nur bedingter Aussagekraft, da sich aufgrund der unterschiedlichen Absorption mit der Anregungswellenlänge auch das bestrahlte Volumen ändert. Zumindest der Anstieg der Fluoreszenzanregungsspektren ist bei den hier untersuchten Schichten bezüglich der spektralen Lage identisch mit dem Anstieg am Fuß der Absorptionskante.

Abb. 63 zeigt die Absorptionsspektren und die bandkantennahe Fluoreszenz (für eine Polarisierung von -1 V) der bei 100 °C und 500 °C getemperten Schichten im Vergleich. Bei dem System mit den kleineren Zinkoxidteilchen (100 °C) stimmt die spektrale Lage des Maximums der Fluoreszenz ungefähr mit der des Wendepunkts der Absorptionskante überein, ihre Stokes-Verschiebung ist nur gering. Bei den



ABBILDUNG 64: Energiedifferenz zwischen der Energie der optischen Bandlücke und dem Maximum der bandkantennahen Fluoreszenzbande (aufgenommen bei -1 V) von bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterten Zinkoxidschichten.

größeren Partikeln (500 °C) tritt hingegen die maximale bandkantennahe Fluoreszenz am Fuß der Absorptionskante auf. Ihre spektrale Position entspricht einer Energie von 3,2 eV und ist somit kleiner als die Bandlückenenergie makroskopischen Zinkoxids (3,370 eV). Unabhängig von den unterschiedlichen Methoden, aus den Absorptionsspektren die Energie der Absorptionskante zu bestimmen, zeigt sich, daß die spektrale Verschiebung der bandkantennahen Fluoreszenzbande mit dem Sintern größer ist als die Verschiebung der Absorptionsspektren. Dieser Unterschied ist in Abb. 64 verdeutlicht. Dargestellt ist die Differenz zwischen der aus den Absorptionsspektren ermittelten Energie der Bandlücke und der Energie des Maximums der bandkantennahen Fluoreszenzbande in Abhängigkeit von der Sintertemperatur. Diese Energiedifferenz erinnert an die aus der molekularen Fluoreszenzspektroskopie bekannte Stokes-Verschiebung, welche den Unterschied in der spektralen Lage zwischen Absorptions- und Emissionsbanden nach dem Franck-Condon-Prinzip bzw. der kinetischen Stoßtheorie beschreibt.

In Abb. 64 sind zwei unterschiedliche Bereiche zu erkennen, die ineinander übergehen: Die Energiedifferenzen zwischen Absorption und Fluoreszenz der bei 100 °C und bei 200 °C getemperten Proben sind gleich groß und betragen etwa 60 meV (untere Linie). Dieser Wert stimmt exakt mit der von Shibahara und Mitarbeitern ermittelten Bindungsenergie eines Excitons von 59 meV überein ([64] sowie [133], zitiert nach [134]). Die bei 400 °C und 500 °C gesinterten Schichten besitzen mit 165 meV (obere Linie) eine ebenfalls gleich große Verschiebung. Die Größe der spektralen Änderung des auf 300 °C erhitzten Zinkoxidfilms liegt zwischen diesen beiden Werten. Eine Verschiebung der Bandkanten aufgrund des Teilchenwachstums wurde bereits durch Subtraktion der optischen Bandlücke berücksichtigt. Zudem erscheint es aufgrund der Form der Kurve unwahrscheinlich, daß für die

Anderung der Energiedifferenz mit der Sintertemperatur das Teilchenwachstum während des Temperns verantwortlich ist, da in diesem Fall eine kontinuierliche Zunahme der Stokes-Verschiebung zu erwarten wäre [135]. Vielmehr liegt die Vermutung nahe, daß durch Tempern um 300 °C entweder zusätzliche elektronische Zustände in der Schicht geschaffen oder schon vorhandene Zustände energetisch abgesenkt bzw. erst zugänglich werden.

Eine direkte Anregung der Ladungsträger in diese Energieniveaus hinein kann in den Absorptionsspektren nicht separat beobachtet werden. Dieser Prozeß müßte bei etwa 380 nm auftreten, also direkt am Fuß der Absorptionskante. Die Abhängigkeit der Form der Spektren von der Sintertemperatur ist aber zu groß, als daß eine zusätzliche Absorption an dieser Stelle unterschieden werden könnte. In den potentialabhängigen Differenzspektren wurde hingegen an dieser spektralen Position ein Ausbleichen bei relativ positiven Potentialen beobachtet (s. Abb. 57). Aufgrund der gleichen energetischen Verschiebung um etwa 100 meV ist es wahrscheinlich, daß für beide Effekte die gleichen Zustände verantwortlich sind.

Die genaue Natur dieser Zustände ist unbekannt. Sie treten nach Sintern bei Temperaturen zwischen 200 °C und 400 °C auf. In diesem Bereich wurde ebenfalls ein großer Masseverlust der Zinkoxidteilchen beobachtet, welcher hauptsächlich auf eine oxidative Abspaltung von oberflächengebundenem Acetat zurückzuführen ist (vgl. Abschnitt 3.3). Dies legt eine Verbindung zwischen diesen Prozessen nahe, weshalb die Fluoreszenz-Zentren vermutlich auf der Partikeloberfläche oder zumindest in unmittelbarer Nähe derselben angesiedelt sind. Bei der thermischen Zersetzung negativ geladenen Acetats können einerseits neue Haftstellen direkt an der Oberfläche geschaffen werden, andererseits kann die Energie bereits bestehender Zustände an der Oberfläche aufgrund der veränderten elektrostatischen Wechselwirkung um die beobachteten 100 meV abgesenkt werden. Ein solcher Effekt wurde bereits im Rahmen der cyclovoltammetrischen Messungen diskutiert (s. Abschnitt 3.5.1).

Die Majoritätsladungsträger im makroskopischen Zinkoxid sind Elektronen, das Material ist somit intrinsisch n-leitend. An der Phasengrenze zum Elektrolyten bildet sich in solchen n-Halbleitern aufgrund der Angleichung der Fermi-Niveaus beider Phasen eine Bandverbiegung aus. Bei Polarisierungen positiv vom Flachbandpotential sind Valenz- und Leitungsband an der Oberfläche gegenüber dem Innern des Kristalls zu höheren Energien verschoben. In Kapitel 3.5.2 wurde bereits gezeigt, daß innerhalb eines Teilchens bei Polarisierungen positiv vom kritischen Potential ein parabolisches, radiales Potentialprofil vorliegen kann und daß die Valenzbandkante an der Teilchenoberfläche gegenüber dem Teilcheninnern geringfügig zu höheren Energien verschoben ist. Dies bedeutet jedoch, daß ein Loch an der Oberfläche eine niedrigere Energie besitzt und daß deshalb seine Wellenfunktion eine höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit nahe der Grenzfläche besitzt.

Die Löcher in valenzbandnahen Zuständen halten sich somit verstärkt an der Teilchenoberfläche auf, weshalb der Überlapp der Wellenfunktion eines lokalisierten Loches mit der eines über das ganze Teilchen delokalisierten Elektrons an der Partikeloberfläche am größten wird und diese als wahrscheinlichster Entstehungsort der bandkantennahen Fluoreszenz in Frage kommt. Wird zusätzlich noch durch eine oxidative Abspaltung des negativ geladenen Acetats aufgrund der verminderten Coulomb-Wechselwirkung die Energie der elektronischen Zustände an der Oberfläche abgesenkt, so wird dort die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination noch zusätzlich erhöht.

Ein solches Bild ist konsistent mit den Ergebnissen von Tieftemperatur-Fluoreszenzmessungen, welche Anpo und Kubokawa an Preßlingen aus Zinkoxidpulver mit Kristallitabmessungen von etwa 140 nm durchgeführt haben [136]. Die Feinstruktur der bandkantennahen Fluoreszenz zeigt einzelne Banden, deren energetische Abstände zueinander mit denen von Schwingungen der Zink-Sauerstoff-Bindungen übereinstimmen. Die Autoren interpretieren diese Emission als Rekombination lokalisierter Excitonen an der Teilchenoberfläche.

Empedocles und Bawendi fanden in Fluoreszenzuntersuchungen an einzelnen Cadmiumselenid-Kristallen, daß die Fluoreszenzbande spontane Verschiebungen zeigte, für welche die Autoren den Begriff "spektrale Diffusion" prägten [137]. Diese trat über einen Bereich von mehr als 80 meV auf und wurde damit erklärt, daß Ladungsträger, welche sich in verschiedenen Haftstellen an der Teilchenoberfläche befinden, den angeregten Zustand unterschiedlich polarisieren (interner Stark-Effekt). Wenngleich dieses Modell von dem im Rahmen der vorliegenden Arbeit vorgeschlagenen abweicht, so zeichnen doch beide Interpretationen Unterschiede in den Oberflächen-Haftstellen für die Verschiebung der Fluoreszenzbande um einen Betrag von vergleichbarer Größe verantwortlich.

Die spektrale Breite der bandkantennahen Fluoreszenz-Bande ist im wesentlichen von der Breite der Teilchengrößenverteilung abhängig. So bestimmten Monticone und Mitarbeiter aus der Fluoreszenzbandenform eines polydispersen Zinkoxidkolloids sogar Teilchengrößenverteilungen [138].

Die bandkantennahe Fluoreszenz ist also einer Rekombination der Ladungsträger aus bandnahen Zuständen an der Teilchenoberfläche zuzuordnen. Um nähere Hinweise auf die an der Haftstellen-Fluoreszenz beteiligten Niveaus zu erhalten, ist in Abb. 65 die Lage des Maximums der Haftstellen-Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Position des Maximums der bandkantennahen Fluoreszenz dargestellt. Es ist ein linearer Zusammenhang erkennbar. Eine Regressionsanalyse ergab eine Steigung von 0,61 und einen Achsenabschnitt von -24 meV.

Die Energie der Haftstellen-Fluoreszen
z $E_{\rm F_{\rm H}}$ errechnet sich unter Berücksichtigung der Energie der bandkantennahen Fluoreszen
z $E_{\rm F_{B}}$ zu $E_{\rm F_{H}}=E_{\rm F_{B}}-E_{\rm Q\pm}-E_{\rm H\pm}$, wobe
i $E_{\rm Q\pm}$ die Quantisierungsenergie desjenigen Bandes beschreibt, welches an dieser Rekombination nicht beteiligt ist (also für den Fall von Löchern in tiefen Haftstellen das Valenzband), und $E_{\rm H\pm}$ der Abstand der tiefen Haftstellen von diesem Band
 ist. Die Gesamtquantisierungsenergie ist als Differenz der Bandlückenenergie des Partikels und der des Festkörpers experimentell zugänglich. Um daraus nun die Anteile der Quantisierungsenergien für die jeweiligen Bänder zu bestimmen, folgt die Auswertung im Wesentlichen einer kürzlich von van Dijken für kolloidale Zinkoxid-Suspensionen vorgeschlagenen Methode [139]. Der Autor



ABBILDUNG 65: Mittlere Energie der Haftstellen-Fluoreszenzbande (aufgenommen bei -200 mV) unterschiedlich gesinterter Zinkoxidschichten in Abhängigkeit von der energetischen Lage des Maximums der bandkantennahen Fluoreszenz (aufgenommen bei -1 V). Zusätzlich ist die aus diesen Werten errechnete Regressionsgerade dargestellt.

zog dazu ein von Brus entwickeltes Modell hinzu, welches die Abhängigkeit der Bandlückenenergie $E_{\rm B}$ vom Teilchenradius nach der Effektive-Massen-Näherung beschreibt [9]:

$$E_{\rm B} \approx E_{\rm G} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 \, m_0 \, r_{\rm P}^2} (m_{\rm e}^{-1} + m_{\rm h}^{-1}) - \frac{1.8 \, e^2}{4 \, \pi \, \varepsilon_\infty \, r_{\rm P}} + (\text{kleinere Terme}) \qquad (16)$$

Dabei ist $E_{\rm G}$ die Bandlückenenergie des Festkörpers, \hbar das Plancksche Wirkungsquantum h, dividiert durch 2π , $r_{\rm P}$ der mittlere Teilchenradius, m_0 die Masse eines freien Elektrons, $m_{\rm e}$ bzw. $m_{\rm h}$ die effektive Masse des Elektrons bzw. des Loches im Teilchen, e die Elementarladung und ε_{∞} die Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante des Halbleiters. Die Energie läßt sich somit unter Berücksichtigung von drei unterschiedlichen Anteilen berechnen: der Bandlückenenergie des makroskopischen Festkörpers und der Quantisierungsenergie des Teilchens (zweiter Term auf der rechten Seite der Gleichung), vermindert um die elektrostatische Wechselwirkungsenergie zwischen Elektron und Loch (dritter Term auf der rechten Seite der Gleichung).

Strenggenommen gilt diese Relation für isolierte Teilchen in einem Größenbereich, in welchem starke Quantisierung auftritt. Die Teilchengrößen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichten liegen hingegen in einem Bereich, in dem dieses Modell den Coulombanteil eindeutig zu stark berücksichtigt: Durch Anwenden der Formel auf das hier beschriebene System errechnen sich z. T. Bandlückenenergien, welche kleiner sind als die des Festkörpers. Außerdem bestehen die Filme aus Teilchen, die dicht aneinander gepackt sind, so daß zusätzlich eine Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern auf benachbarten Teilchen zu berücksichtigen ist, welche die Coulomb-Wechselwirkung vermindert. Aus diesem Grund werden in Näherung nur die Energie der Festkörperbandlücke und die Quantisierungsenergie berücksichtigt, d.h. die ersten beiden Terme in Gleichung 16.

Wenngleich dieses Modell für Zinkoxid zur Beschreibung eines Absolutwertes der Bandlückenenergie nur unzureichende Ergebnisse liefert, so vermag es qualitativ die Änderungen der Lage der Valenz- und Leitungsbandkante mit dem Partikelradius gut zu beschreiben. Das Verhältnis der Quantisierungsenergie eines Bandes zur Gesamtquantisierungsenergie $E_{\rm Q}$ errechnet sich mit einer effektiven Masse von 0,59 Elektronenmassen für das Loch und von 0,28 Elektronenmassen für das Elektron [64] zu $E_{\rm Q+}/E_{\rm Q}=m_{\rm e}/(m_{\rm e}+m_{\rm h})=0,32$ für das Valenzband und zu $E_{\rm Q-}/E_{\rm Q}=m_{\rm h}/(m_{\rm e}+m_{\rm h})=0,68$ für das Leitungsband. Damit kann eine Gleichung für die Abhängigkeit der Lage der Haftstellen-Fluoreszenz $E_{\rm FH}$ von der Position der bandkantennahen Fluoreszenz $E_{\rm FB}$ bestimmt werden zu

- $E_{\rm F_H} = E_{\rm F_B} 0,68 \, (E_{\rm F_B} E_{\rm G}) E_{\rm H-} \sim 0,32 \, E_{\rm F_B}$, falls Elektronen in tiefen Haftstellen an der Rekombination beteiligt sind,
- $E_{\rm F_H}=E_{\rm F_B}-0,32\,(E_{\rm F_B}-E_{\rm G})-E_{\rm H+}\sim 0,68\,E_{\rm F_B}$ für Löcher in tiefen Haftstellen und
- $E_{\rm F_H} = E_{\rm G} E_{\rm H+} E_{\rm H-}$ (d.h. keine Abhängigkeit), falls sich beide Ladungsträger in tiefen Haftstellen befinden.

In einer Auftragung der Energie der Haftstellen-Fluoreszenz gegen die Position der bandkantennahen Fluoreszenzbande lassen sich somit aus der Steigung Rückschlüsse auf die Zustände ziehen, welche an der Rekombination aus den tiefen Haftstellen beteiligt sind.

Die aus Abb. 65 bestimmte Steigung beträgt 0,61. Da für einen Prozeß, an dem Elektronen im Leitungsband bzw. in stark an das Leitungsband angekoppelten Zuständen und in tiefen Haftstellen befindliche Löcher beteiligt sind, eine Steigung von 0,68 erwartet wird, kann für die kolloidalen Schichten davon ausgegangen werden, daß es sich bei der Haftstellen-Fluoreszenz um einen solchen Prozeß handelt. Gemäß $E_{\rm FH} = 0,68 E_{\rm FB} + (0,32 E_{\rm B} - E_{\rm H+})$ kann zudem aus dem Ordinatenabschnitt von -24 meV der Abstand $E_{\rm H+}$ dieser tiefen Haftstellen von der oberen Kante des Valenzbandes errechnet werden. Dieser ergibt sich mit einer Bandlückenenergie des makroskopischen Festkörpers von 3,370 eV zu 1,10 eV.

Die Haftstellen-Fluoreszenzbande weist eine relativ große spektrale Breite auf. Diese kann zum einen darin ihren Ursprung haben, daß innerhalb eines Teilchens die Energieniveaus der tiefen Haftstellen selbst in einer breiten Verteilung vorliegen. Zum anderen kann die breite Verteilung aber auch auf die Größenverteilung der Teilchen zurückzuführen sein. Die Realität wird vermutlich mit einer Kombination der beiden Effekte am genauesten wiedergegeben, nämlich daß die beobachtete Breite der Fluoreszenzbande auf einem größenverteilten Kolloid beruht, dessen energetische Zustände zusätzlich einer Verteilung unterliegen, wobei die Teilchengrößenverteilung sicherlich den größten Anteil davon ausmacht. (An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß zudem andere Ansätze existieren, die spektrale Breite der Fluoreszenzbande zu erklären. Mit einem molekularen Modell, welches eine Deformation der Zink-Sauerstoff-Bindung an der Oberfläche aufgrund des Einfangens von Excitonen in Haftstellen für diese Verbreiterung verantwortlich zeichnet, errechneten beispielsweise Monticone und Mitarbeiter eine Vergrößerung der Bindungslänge um 18 % bzw. 33 pm [138].)

Bei höher getemperten Schichten tritt eine zusätzliche Verschiebung der bandkantennahen Fluoreszenzbande um etwa 100 meV zu niedrigen Energien hin auf, was mit einer energetischen Absenkung der Oberflächenzustände erklärt wird. Es wäre somit zu erwarten, daß in Abb. 65 zumindest die Datenpunkte der beiden höher gesinterten Proben gegenüber der Regressionsgeraden um diesen Betrag zu niedrigeren Energien hin verschoben sind. Dies wird hingegen nicht beobachtet, weshalb die Existenz von Oberflächenzuständen nicht allein Auswirkungen auf die spektrale Lage der bandkantennahen Fluoreszenzbande besitzen kann. Vielmehr muß ebenfalls die Position der Haftstellen-Fluoreszenzbande um etwa 100 meV zu niedrigen Energien hin verschoben sein. Dies läßt den Schluß zu, daß auch die Rekombinationszentren der Haftstellen-Fluoreszenz an der Partikeloberfläche liegen. Wenngleich diese Interpretation mehr auf vagen Anhaltspunkten als auf einer zwingenden Beweisführung beruht, so ist die Vorstellung von tiefen Haftstellen in der Nähe der Oberfläche zumindest vernünftig. Beispielsweise wurde in Titandioxidkolloiden die Existenz von solchen paramagnetischen Zuständen an bzw. dicht unterhalb der Teilchenoberfläche bereits nachgewiesen [69].

Eine weitere mögliche Erklärung für die Sintertemperaturabhängigkeit dieser Fluoreszenz ist mit der Vorstellung verknüpft, daß die Rekombinationszentren für die Haftstellen-Fluoreszenz aus einer Störung des Zinkoxid-Kristallgitters bestehen, wie sie Fehlstellen, Ionen auf Zwischengitterplätzen sowie Verunreinigungen durch Fremdionen darstellen (s. [140] und [134], sowie Referenzen darin). Als letztere werden in der Literatur für einkristalline Proben beispielsweise Kupfer [141] und Lithium [142] diskutiert. Die kolloidalen Schichten enthalten Lithium in größeren Mengen, wie die Elementaranalyse gezeigt hat (vgl. Abschnitt 3.3). Mit Erhöhung der Sintertemperatur kann davon ausgegangen werden, daß oberflächengebundenes Lithium leichter in die Kristallite hineindiffundieren kann. Die Verschiebung der Haftstellen-Fluoreszenz kann nach dieser Vorstellung einem energetischen Unterschied zwischen Oberflächen- und Kristallgitter-Fremdatomen zugeschrieben werden. Für die bandkantennahe Rekombination kann eine Beteiligung von Fremdionen ausgeschlossen werden. Da bei dieser Fluoreszenz aber ebenfalls eine Verschiebung mit der Sintertemperatur beobachtet wird, erscheint die Vorstellung von extrinsischen Rekombinationszentren als unwahrscheinlich.

Die spektrale Lage des Maximums der Haftstellen-Fluoreszenz ist – wie in Abb. 62 erkennbar – nicht nur von der Sintertemperatur abhängig, sondern auch von der angelegten Spannung. Im Gegensatz dazu ändert sich die Position des Maximums der bandkantennahen Fluoreszenz innerhalb der Meßgenauigkeit nicht mit dem



ABBILDUNG 66: Verschiebung der Haftstellen-Fluoreszenzbande in Abhängigkeit von der angelegten Spannung für unterschiedliche Sintertemperaturen (100 °C (\triangle), 200 °C (\Box), 300 °C (\odot), 400 °C (\diamond) und 500 °C (\bigtriangledown).

Potential (die Anpassung einer Gaußkurve an die Daten resultierte für alle Proben in einer Verschiebung von weniger als 2 nm, entsprechend 10 meV). Die Verschiebung der Haftstellen-Fluoreszenzbande der bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterten Proben ist in Abb. 66 wiedergegeben. Als Bezugswert wurde die spektrale Lage des Fluoreszenzmaximums bei einer Polarisierung von 0 mV gewählt. Für alle Sintertemperaturen zeigt sich hier ein ähnlicher Verlauf: Zu positiveren Potentialen hin ändert sich die Lage der (schwachen) Fluoreszenzbande nicht. Bei negativeren Polarisierungen wandert das Maximum der Bande zu höheren Energien hin, bis eine Energie erreicht ist, bei welcher auch für noch negativere Potentiale keine Lageveränderung mehr beobachtet wird. Die maximal auftretende Energiedifferenz ist für alle getemperten Proben gleich groß (etwa 200 meV). Der Unterschied zwischen den unterschiedlich gesinterten Schichten besteht in dem Potential, an dem die Verschiebung einsetzt. Das Wandern der Fluoreszenzbande setzt bei um so positiveren Potentialen ein, je höheren Sintertemperaturen die kolloidale Schicht ausgesetzt war. Die Verschiebung der bei 400 °C und bei 500 °C getemperten Proben erfolgt hierbei etwa ab einem gleichen Potential. Die Form der Kurven ist für alle Sintertemperaturen ungefähr gleich, wobei deren Lage etwa mit der Verschiebung des kritischen Potentials einhergeht. Es kann somit davon ausgegangen werden, daß sich im Verlauf dieses Prozesses weder die chemische Natur der tiefen noch die der flachen Haftstellen signifikant ändert. Eine quantitative Erklärung der beobachteten Blauverschiebung zu negativeren Potentialen hin ist schwierig. Hoyer entwickelte qualitativ ein kinetisches Modell, nach welchem bei negativen Potentialen eine Haftstellen-Fluoreszenz aufgrund der Rekombination von Löchern mit Elektronen in Zuständen wahrscheinlicher wird, welche sich dichter an der Leitungsbandkante befinden und deshalb Photonen mit einer höheren Energie emittieren [66]. Eine andere Interpretation kann beispielsweise eine Bandverbiegung innerhalb der Teilchen einbeziehen: Da sich die Lage der Bandkanten mit dem Potential ändert, nicht aber die Position der tiefen Haftstellen, kann eine Erhöhung der anliegenden Spannung in einem geringeren radialen Potentialabfall und somit in einem größeren energetischen Abstand zwischen tiefen Haftstellen und Leitungsbandzuständen resultieren. Mit den vorliegenden Daten gestaltet sich eine solche Modellbildung jedoch als spekulativ, weshalb darauf im Rahmen dieser Arbeit verzichtet wird.

Für einen Vergleich der Fluoreszenzintensitäten der Proben untereinander müssen die absoluten Fluoreszenz-Quantenausbeuten bekannt sein. Eine Bestimmung derselben gestaltet sich für feste Proben jedoch als schwierig. Aus diesem Grund wurden relative Photonenmengen bestimmt, die zwar einen Vergleich der Schichten untereinander nicht gestatten, aber Aussagen über das Mengenverhältnis der beiden unterschiedlichen Arten an Fluoreszenzzentren zueinander ermöglichen. Das Integral der einzelnen Fluoreszenzbanden ist zu der Anzahl emittierter Photonen proportional. Da zwischen zwei Messungen an einer Elektrode deren Position im Strahlengang nicht verändert wurde, lassen sich auch die Integrale von Fluoreszenzbanden miteinander vergleichen, welche aus bei unterschiedlichen Potentialen aufgenommenen Spektren stammen. Für eine bei verschiedenen Polarisierungen untersuchte Probe können die relativen Photonenmengen bestimmt werden, indem alle Integrale – sowohl die der bandkantennahen als auch die der Haftstellen-Fluoreszenzbanden – auf ein einziges Integral bezogen werden. Auf diese Weise lassen sich für unterschiedliche Potentiale die relativen Fluoreszenzintensitäten beider Signale errechnen. Abb. 67 zeigt solche relativen Photonenmengen für bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterte Zinkoxidschichten in Abhängigkeit von der angelegten Spannung. Als Bezugswert wurde für jede Probe die maximale Haftstellen-Fluoreszenz bei -600 mV gewählt.

Für die bandkantennahe Fluoreszenz (oberer Teil) besitzen die Kurven einen ähnlichen Verlauf: Bei positiven Polarisierungen wird keine Fluoreszenz beobachtet, zu negativen Potentialen hin nimmt die Intensität ab einem bestimmten Potential mit der Spannung zu. Dieses Potential stimmt hinreichend mit dem kritischen Potential überein, welches bei der Auswertung der Absorptionsmessungen erhalten wurde. Für die bei 500 °C gesinterte Schicht tritt eine Zunahme der bandkantennahen Fluoreszenz bereits bei einer Spannung auf, welche um etwa 150 mV positiver ist als das kritische Potential. Die bei 100 °C getemperte Probe besitzt die größte relative Intensität, nämlich etwa 20 % der maximalen Haftstellen-Fluoreszenz. Die größte Fluoreszenzintensität der bei 200 °C, 300 °C und 500 °C gesinterten Filme ist nur etwa halb so groß. Am geringsten fällt mit ungefähr 1 % die Fluoreszenz der bei 400 °C getemperten Schicht aus, jedoch folgt auch diese dem zu negativen Potentialen hin ansteigenden Verhalten. Der Verlauf der Fluoreszenzintensität der auf 500 °C geheizten Probe mit der anliegenden Spannung weist zudem bei negativen Polarisierungen ein Plateau auf.

Im unteren Teil von Abb. 67 ist die Abhängigkeit der Intensität der Haftstellen-Fluoreszenz von der angelegten Spannung dargestellt. Für die bei 100 $^{\circ}$ C, 200 $^{\circ}$ C


ABBILDUNG 67: Auf die Haftstellen-Fluoreszenz bei -600 mV bezogene relative Anzahl der Fluoreszenzphotonen, errechnet aus den integrierten Signalen für unterschiedlich gesinterte Zinkoxidschichten; gezeigt ist die Potentialabhängigkeit für die bandkantennahe (oben) und für die Haftstellen-Fluoreszenz (unten).

und 300 °C gesinterten Filme ergibt sich ein identischer Verlauf mit dem Potential: Positiv von -400 mV besitzen die Proben eine relativ geringe Fluoreszenz (bei -100 mV etwa 1 % der Maximalintensität). Zu negativen Polarisierungen hin wächst die Intensität stark an, bis sie bei etwa -600 mV ein Maximum erreicht. Bei noch negativeren Spannungen nimmt die Intensität wieder ab (bei -1 V weniger als 1 % der Maximalintensität). Die bei 400 °C getemperte Schicht zeigt ebenfalls bei positiven Potentialen kaum Fluoreszenz, negativ von -200 mV steigt jedoch die Intensität an, bis sie bei etwa -600 mV ein Maximum durchläuft und bei negativeren Polarisierungen wieder abnimmt, jedoch nicht so stark wie die der niedriger gesinterten Proben; bei -1 V zeigt sie etwas mehr als ein Drittel ihrer maximalen Fluoreszenz. Im Unterschied dazu steigt bei der auf 500 °C erhitzten Schicht die Intensität der Haftstellen-Fluoreszenz mit negativem Potential kontinuierlich an, verläuft aber negativ von etwa -700 mV mit deutlich geringerer Steigung, d. h. fast konstant.

Für die auf 500 $^{\circ}$ C erhitzte Schicht, welche aus den größten Partikeln besteht, weist die Potentialabhängigkeit der Haftstellen-Fluoreszenz bereits eine deutliche

Ahnlichkeit mit der eines makroskopischen Zinkoxid-Einkristalls auf [132]: Für positivere Polarisierungen ist diese konstant, zu negativeren hin steigt sie ebenfalls mit dem negativen Potential an. Dieses Ansteigen wird im Festkörper nach dem "dead-layer-Modell" erklärt [143, 144].

Nach dieser Vorstellung sind bei positiven Spannungen die Bänder in der Raumladungszone nahe der Kristalloberfläche stark gekrümmt. Da in diesem Gebiet ebenfalls durch Absorption freie Ladungsträgerpaare erzeugt werden, können die Elektronen und Löcher schnell voneinander räumlich getrennt werden, so daß in dieser Zone selbst nur eine geringe Menge strahlend rekombinieren kann. Durch zunehmend negativere Polarisierung verringert sich die Krümmung der Bänder, die Trennung verliert an Effektivität und die Fluoreszenz nimmt zu.

Wenngleich bei partikulären Systemen auch nicht von einem schnellen Transport über die Bänder zum Rückkontakt hin ausgegangen werden kann, so erfolgt bei positiven Potentialen dennoch eine effiziente räumliche Trennung von Elektronen und Löchern. In den hier vorliegenden Schichten läßt sich diese beispielsweise als Folge eines diffusionsgetriebenen Transports oder aber einer Bewegung im elektrischen Feld erklären. Die getrennten Ladungsträger werden dann am Rückkontakt in Form eines Photostroms nachgewiesen. Für positivere Polarisierungen werden bei den Zinkoxidelektroden Photoströme beobachtet, zu negativen Potentialen hin nehmen diese ab (s. Abschnitt 3.7.1). Das Ansteigen der Haftstellen-Fluoreszenz zu negativen Spannungen hin läßt sich somit für alle Proben aufgrund einer Verringerung der treibenden Kraft des Photostroms verstehen, welcher einen mit der Fluoreszenz konkurrierenden Rekombinationsweg darstellt.

An der Haftstellen-Fluoreszenz niedrig gesinterter Filme muß noch ein weiterer Prozeß beteiligt sein, welcher bei Potentialen negativ von -600 mV überwiegt und eine Abnahme der Fluoreszenzintensität zur Folge hat. Da die Intensität der bandkantennahen Fluoreszenz maximal ein Fünftel der intensivsten Haftstellen-Fluoreszenz beträgt, also nur ein Teil der Ladungsträger über diesen Kanal rekombiniert, muß folglich der größte Teil der Anregungsenergie in strahlungslosen Prozessen dissipiert werden. Aus der Überlagerung beider Rekombinationswege ergeben sich für den Verlauf der Haftstellen-Fluoreszenz mit der Polarisierung die an niedrig gesinterten Schichten beobachteten Maxima. Für die auf 500 °C erhitzten Kolloide hingegen steht dieser zusätzliche Kanal nicht zur Verfügung. Das potentialabhängige Haftstellen-Fluoreszenzverhalten der bei 400 °C getemperten Probe kann als Übergang zwischen diesen beiden Situationen interpretiert werden. So läßt sich die experimentell erhaltene Potentialabhängigkeit dieser Schicht in guter Näherung als 3 : 1 gewichtete Kombination aus den Intensitäten der bei 300 °C und 500 °C getemperten Filme erhalten, d.h. etwa ein Viertel der fluoreszierenden Teilchen zeigt bei dieser Sintertemperatur bereits Festkörperverhalten. Für die aus kleineren Teilchen bestehenden Proben überwiegt ab einer Polarisierung von etwa -600 mV eine strahlungslose Rekombination. Bei diesem kritischen Potential nimmt ebenfalls die bandkantennahe Fluoreszenz an Intensität zu. Wie die potentialabhängigen Absorptionsmessungen gezeigt haben, werden bei Polarisierungen negativ vom kritischen Potential im Zinkoxid elektronische Zustände aufgefüllt, es gelangen mehr Elektronen in leitungsbandnahe Energieniveaus. Da-



ABBILDUNG 68: Potentialabhängigkeit der Kapazität (durchgezogene Linie), der Intensität der Haftstellen-Fluoreszenzbande (Strich-Linie) und der bandkantennahen Fluoreszenzbande (Punkt-Linie) für eine bei 300 °C getemperte Zinkoxidschicht.

durch nimmt die Wahrscheinlichkeit für alle Prozesse zu, an welchen Elektronen in solchen leitungsbandnahen Zuständen beteiligt sind, und somit auch die einer bandkantennahen Fluoreszenz und einer strahlungslosen Rekombination. Da die Fluoreszenzspektren der auf 500 °C erhitzten Systeme jedoch eine Zunahme der bandkantennahen Fluoreszenz, aber keine Zunahme der strahlungslosen Prozesse zeigen, müssen die für beide Rekombinationskanäle verantwortlichen Zustände unterschiedlich sein. Die bandkantennahe Fluoreszenz resultiert aus einer Rekombination zwischen Elektronen und Löchern, die sich beide in bandnahen Zuständen befinden. Zur Erklärung der Potentialabhängigkeit der strahlungslosen Prozesse muß somit die Existenz von weiteren Niveaus angenommen werden. Da die Natur dieser Zustände unbekannt ist und sie zudem keine Fluoreszenz oder Absorption zeigen, werden diese im folgenden als "dunkle Zustände" bezeichnet. Aufgrund der energetischen Lage in der Bandlücke kann es sich bei diesen Zuständen nicht um die tiefen elektronischen Haftstellen handeln, welche in den Impedanzmessungen bei Potentialen um -300 mV beobachtet wurden.

(Es sei darauf hingewiesen, daß in der Literatur "dunkle" Excitonenzustände beschrieben wurden, welche eine niedrige Übergangswahrscheinlichkeit besitzen und aus diesem Grund in den Absorptionsspektren nicht beobachtet werden [145, 146]. Die Frage, ob diese Zustände mit den im Rahmen der vorliegenden Arbeit postulierten dunklen Haftstellen identisch sind, läßt sich anhand der experimentellen Befunde nicht beantworten.)

In Abb. 68 ist die Potentialabhängigkeit der beiden Fluoreszenzbanden im Vergleich zu der in den elektrochemischen Untersuchungen bestimmten Kapazität



ABBILDUNG 69: Schematische Darstellung der innerhalb eines Teilchens auftretenden Rekombinationswege ($k_{\rm B}$: bandkantennahe Fluoreszenz; $k_{\rm H}$: Haftstellen-Fluoreszenz; $k_{\rm I}$: Übertragen der Elektronen auf benachbarte Teilchen; $k_{\rm T}$: Einfangen der Löcher in tiefe Haftstellen; $k_{\rm D}$: Einfangen der Elektronen in dunkle Haftstellen; $k_{\rm F}$: Übertragen der Löcher in den Elektrolyten; $k_{\rm N}$: strahlungslose Rekombination.)

dargestellt (s. Abschnitt 3.5.1). Negativ vom kritischen Potential nimmt die Kapazität der Schicht zu, und es existieren besetzbare Zustände in der Schicht. Der Anstieg der Kapazität im Potentialbereich zwischen -300 mV und -800 mV verläuft ein wenig steiler als die Intensitätszunahme der bandkantennahen Fluoreszenz und setzt bei positiveren Potentialen ein. Die signifikanten Unterschiede in diesem Potentialbereich deuten darauf hin, daß auch die Zunahme der Haftstellen-Fluoreszenzbande mit den elektronischen Zuständen in der porösen Schicht korreliert ist. Es ist somit wahrscheinlich, daß bei den elektrochemischen Experimenten über den Rückkontakt nicht nur bandkantennahe Energieniveaus aufgefüllt und nachgewiesen werden, sondern daß ebenfalls Haftstellen mit einer geringeren Energie zugänglich sind. Die hypothetischen dunklen Haftstellen stellen ebenso wie die leitungsbandnahen Haftstellen solche besetzbaren Zustände dar.

Die möglichen strahlenden und strahlungslosen Rekombinationswege für ein einzelnes Teilchen sind schematisch in Abb. 69 dargestellt. Im Rahmen eines kinetischen Bildes kann die Rekombination als Reaktion zwischen Elektronen und Löchern aus unterschiedlichen Energieniveaus aufgefaßt werden. Deswegen sind in der Darstellung die jeweiligen Prozesse durch ihre Geschwindigkeitskonstanten repräsentiert. Als mögliche Reaktionswege für Löcher im Valenzband bzw. in valenzbandnahen Zuständen existieren dabei die bandkantennahe Fluoreszenz $(k_{\rm B})$, das Übertragen der Löcher auf Lochfänger wie Ethanol $(k_{\rm F})$ und das Ein-



ABBILDUNG 70: Schematische Darstellung der bei unterschiedlichen Polarisierungen vorherrschenden Rekombinationsmöglichkeiten ($k_{\rm B}$: bandkantennahe Fluoreszenz; $k_{\rm H}$: Haftstellen-Fluoreszenz; $k_{\rm I}$: Übertragen der Elektronen auf benachbarte Teilchen; $k_{\rm T}$: Einfangen der Löcher in tiefe Haftstellen; $k_{\rm N}$: strahlungslose Rekombination; $k_{\rm F}$: Übertragen der Löcher zu einem Lochfänger; E_F : Energie des Fermi-Niveaus der Elektrode; $\phi_{\rm k}$: kritisches Potential; e: Elementarladung.)

fangen der Löcher in tiefe Haftstellen $(k_{\rm T})$. Befinden sich nach dem Einfangen die Löcher in tiefen Haftstellen, so können sie mit Elektronen in leitungsbandnahen Niveaus in Form von Haftstellen-Fluoreszenz $(k_{\rm H})$ oder aber mit Elektronen in dunklen Haftstellen strahlungslos rekombinieren $(k_{\rm N})$. Letzteres erfordert ein Einfangen der Elektronen aus dem Leitungsband in dunkle Haftstellen $(k_{\rm D})$. Bei positiven Polarisierungen ist als weiterer Rekombinationskanal das Übertragen eines Elektrons auf ein benachbartes Teilchen zu berücksichtigen $(k_{\rm I})$, was einen Photostrom zur Folge hat.

Je nach anliegender Spannung dominieren unterschiedliche Prozesse. Für ein Potential positiv vom kritischen Potential sind diese auf der linken Seite von Abb. 70 gezeigt. Bei diesen Polarisierungen kann ein geringer Anteil der Ladungsträger strahlend rekombinieren (Haftstellen-Fluoreszenz, $k_{\rm H}$), der größte Teil rekombiniert jedoch in strahlungslosen Prozessen (Photostrom, $k_{\rm I}$). Ist die angelegte Spannung negativer als das kritische Potential, werden leitungsbandnahe Energieniveaus sowie dunkle Haftstellen zunehmend mit Elektronen besetzt, die treibende Kraft für einen Photostrom hingegen nimmt ab (rechte Seite in Abb. 70). Dies erhöht die Wahrscheinlichkeit einer strahlenden Rekombination aus bandkantennahen Zuständen $(k_{\rm B}).$ Als Konkurrenzprozeß zur Haftstellen-Fluoreszenz gewinnt dabei die strahlungslose Rekombination von Elektronen in dunklen Haftstellen mit Löchern in tiefen Haftstellen an Bedeutung.

Wenngleich die Fluoreszenz weder zeitaufgelöst noch temperaturabhängig gemessen wurde, gestatten jedoch die beobachteten Phänomene eine grobe Abschätzung des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten bzw. Lebensdauern zueinander.

Soweit dem Verfasser der vorliegenden Arbeit bekannt, existieren in der Literatur keine Untersuchungen zur zeitaufgelösten bandkantennahen Fluoreszenz von Zinkoxid-Suspensionen, wohingegen Messungen der Haftstellen-Fluoreszenz vielfach beschrieben sind [41, 46, 134, 138]. Alle Ergebnisse zur zeitaufgelösten Haftstellen-Fluoreszenz deuten auf einen multiexponentiellen Zerfall des angeregten Zustandes hin. So variieren die gemessenen Fluoreszenzlebensdauern für ein nach Spanhel und Anderson präpariertes Kolloid um mehr als drei Größenordnungen (1,6 ns-5 μ s).

Hingegen finden sich in der Literatur so gut wie gar keine Experimente zu Fluoreszenzlebensdauern in kolloidalen Zinkoxidschichten. Soweit dem Verfasser bekannt, haben einzig Hoyer und Mitarbeiter Untersuchungen an solchen Systemen durchgeführt [38]. Hierfür wurden Proben eingesetzt, welche bei 300 °C gesintert wurden. Die experimentellen Ergebnisse der Autoren zeigten für die bandkantennahe Fluoreszenz ebenfalls einen multiexponentiellen Zerfall. Die bandkantennahe Fluoreszenzbande besitzt demnach eine Lebensdauer von etwa 50 ps -150 ps. Zusätzlich war noch eine um einige Größenordnungen langsamere Komponente zu finden, welche aber aufgrund des gewählten Beobachtungsfensters von 370 nm bis 430 nm der Haftstellen-Fluoreszenz zugeordnet wurde, da dieser Anteil bereits bei positiven Potentialen beobachtet wurde. Die Zeitabhängigkeit der Haftstellen-Fluoreszenz wies einen multiexponentiellen Zerfall auf, deren einzelne Komponenten Lebensdauern zwischen 300 ps und 15 ns besitzen. Bei positiven Polarisierungen sind auch noch langlebigere Zustände an der Haftstellen-Fluoreszenz beteiligt. jedoch gestattet der von den Autoren untersuchte Zeitbereich keine näheren Aussagen über deren Geschwindigkeit. So könnte beispielsweise ein Prozeß mit einer Lebensdauer im Bereich von Mikrosekunden vorhanden sein, wie ihn kolloidale Lösungen aufweisen.

Solche multiexponentiellen Zerfallscharakteristiken werden häufig bei der Fluoreszenz nanometergroßer Halbleiterteilchen gemessen. Diese können zum einen auf eine komplexe Kinetik innerhalb eines Teilchens zurückzuführen sein, an welcher verschiedene elektronische Zustände beteiligt wären [146, 147]. Zum anderen hängt die Wahrscheinlichkeit für eine Rekombination stark vom Überlapp der Wellenfunktionen und somit von der Teilchengröße ab, weshalb eine Emission mit unterschiedlichen Lebensdauern ebenso die Folge einer Größenverteilung der kolloidalen Partikel innerhalb der Probe sein könnte [46].

Für die bandkantennahe Fluoreszenz beträgt somit die Lebensdauer der Hauptkomponente um 100 ps, die der Haftstellen-Fluoreszenz etwa 1 ns. Zusammen mit der Annahme, daß die Geschwindigkeitskonstanten potentialunabhängig sind (d. h. daß nur die Besetzung der Niveaus von der angelegten Spannung beeinflußt wird), ergeben sich für die in Abb. 70 wiedergegebenen Prozesse einige Folgerungen: Bei positiven Potentialen rekombinieren die Ladungsträger hauptsächlich außerhalb der Schicht (Photostrom) und nur ein geringer Teil strahlend (Haftstellen-Fluoreszenz), der Transport der Elektronen aus dem beleuchteten Volumen heraus muß somit ein wenig schneller sein als eine Rekombination, bei der die Löcher sich in tiefen Haftstellen befinden. Da zudem die bandkantennahe Fluoreszenz für Elektronen im Leitungsband einen konkurrierenden Reaktionsweg darstellt, muß das Einfangen der Löcher in tiefe Haftstellen schneller erfolgen als die bandkantennahe Fluoreszenz. Über die Geschwindigkeit der Reaktion von Löchern mit Lochfängern kann keine Aussage gemacht werden, jedoch muß dieser Prozeß aufgrund der hohen Photostrom-Quantenausbeute relativ schnell sein. Es existieren keine Hinweise auf einen bei diesen Polarisierungen auftretenden, strahlungslosen Rekombinationsprozeß, an welchem dunkle Haftstellen beteiligt sind. Da also bei Potentialen positiv vom kritischen Potential eine solche strahlungslose Rekombination für die stationäre Fluoreszenz nicht von Bedeutung ist, muß davon ausgegangen werden, daß in diesem Fall das Einfangen von Leitungsband-Elektronen in die dunklen Haftstellen signifikant langsamer als eine Rekombination in Form von Haftstellen-Fluoreszenz verläuft. Bei stationären Bedingungen sind die dunklen Zustände folglich unbesetzt, weshalb eine strahlungslose Ladungsträgerrekombination über die dunklen Haftstellen nicht vonstatten geht.

Bei Polarisierungen negativ vom kritischen Potential treten bevorzugt eine bandkantennahe Fluoreszenz und strahlungslose Rekombination über dunkle Haftstellen auf, eine Haftstellen-Fluoreszenz ist kaum noch vorhanden. Deshalb muß sich die strahlungslose Rekombination auf einer schnelleren Zeitskala abspielen als die Haftstellen-Fluoreszenz. Die dunklen Zustände sind bereits vor einer Anregung besetzt, wodurch sich die Wahrscheinlichkeit für diesen Reaktionsweg stark erhöht. Bei den in der Fluoreszenzspektroskopie üblichen, niedrigen Lichtintensitäten haben die Elektronen im Leitungsband zwischen den einzelnen Anregungsereignissen genügend Zeit, um die dunklen Haftstellen wieder aufzufüllen.

Um die Potentialabhängigkeit der Intensität bei unterschiedlichen Sintertemperaturen zu verstehen, ist es nötig, näher auf die dunklen Haftstellen einzugehen. Diese Zustände treten bei den auf 500 °C erhitzten Schichten nicht mehr in Erscheinung. Dies kann entweder bedeuten, daß mit dem Sintern die Zentren für eine strahlungslose Rekombination ausgeheizt werden, oder aber daß auch die Rekombinationszentren für die nichtstrahlenden Prozesse an der Teilchenoberfläche liegen. Prinzipiell ist letzteres wahrscheinlich, da sich dort auch die tiefen Loch-Haftstellen befinden und für einen effizienten Rekombinationsprozeß ein großer Überlapp der Elektronen- und Loch-Wellenfunktionen vonnöten ist. Das Verhältnis von Gesamtoberfläche zu Volumen verhält sich bei einer kolloidalen Probe mit dem Teilchenradius r gemäß 3/r. Wäre allein ein Partikelwachstum für die Abnahme der strahlungslosen Rekombination verantwortlich, so müßten sich sämtliche Rekombinationsprozesse, an welchen Zustände an der Teilchenoberfläche beteiligt sind, in gleichem Maße ändern. Im Falle der Zinkoxidelektroden träfe dieses aber auf die strahlungslose Rekombination genauso wie auf die bandkantennahe und die Haftstellen-Fluoreszenz zu, wodurch in den höher gesinterten Schichten die angeregten Ladungsträger zwar eine größere Lebensdauer besäßen, die Potentialabhängigkeit der Fluoreszenzintensität aber im großen und ganzen unverändert bleiben müßte. Aus diesem Grund muß zusätzlich davon ausgegangen werden, daß an der Teilchenoberfläche insgesamt nur wenige Zentren für eine strahlungslose Rekombination existieren und diese im stationären Gleichgewicht vollständig besetzt sind, so daß der geschwindigkeitsbestimmende Faktor für diesen Prozeß aus der zur Verfügung stehenden Anzahl dieser Zentren besteht. Für die Fluoreszenz hingegen sind genügend Zustände vorhanden, so daß selbst bei einer Verringerung der Gesamtoberfläche des Films nicht alle Fluoreszenz-Zentren mit Elektronen angefüllt sind und ihre Anzahl somit nicht geschwindigkeitsbestimmend wird.

Eine weitere Möglichkeit, die experimentellen Befunde zu erklären, besteht darin, daß es sich bei den dunklen Haftstellen um Zustände handelt, welche durch das an der Teilchenoberfläche adsorbierte Acetat gebildet werden. So wäre es denkbar, daß ein Loch aus den tiefen Haftstellen an der Oberfläche des Zinkoxidpartikels auf ein Acetatanion übertragen wird. Dieser Ladungstransfer wird durch die elektrostatische Anziehung zwischen dem negativ geladenen Anion und dem positiv geladenen Loch unterstützt. Das hierdurch entstandene Acetatradikal ist nicht stabil und kann auf drei Arten weiterreagieren: Entweder wird innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustands ein weiteres Loch auf das Acetat übertragen. Da für eine vollständige Oxidation des Acetatradikals aber noch mehr Löcher vonnöten wären, ist dieser Vorgang äußerst unwahrscheinlich. Oder aber es wird innerhalb dieser Zeit ein Elektron aus dem Leitungsband des Zinkoxids auf das einfach oxidierte Acetat übertragen und dieses wird reduziert. Es bildet sich somit wieder das anfängliche Acetat, weshalb dieser Prozeß formell als nichtstrahlende Rekombination innerhalb des Acetats angesehen werden kann. Die letzte Möglichkeit beinhaltet die Relaxation des angeregten Zustands in Form eines Vorgangs, bei welchem das Loch vom Acetat wieder in das Valenzband des Zinkoxidteilchens bzw. in die tiefen Haftstellen der Löcher zurückübertragen wird.

Der erste dieser Prozesse spielt bei den kolloidalen Zinkoxidschichten vermutlich keine Rolle, da sich aufgrund der niedrigen Anregungsintensitäten im Fluoreszenzspektrometer keine zwei Löcher gleichzeitig auf einem Partikel befinden. Die beiden anderen Abläufe können jedoch stattfinden und stehen in Konkurrenz zueinander. Bei positiven Polarisierungen ist die Konzentration der Elektronen in leitungsbandnahen Zustände relativ gering, so daß aufgrund der Kinetik beider Prozesse eine Reinjektion der Löcher in das Valenzband des Zinkoxids wahrscheinlicher ist; eine strahlungslose Rekombination unter Beteiligung des Acetats findet also nicht statt. Bei negativen Potentialen befinden sich jedoch mehr Elektronen in leitungsbandnahen Zuständen, die Geschwindigkeit einer Elektronenübertragung auf das Acetat nimmt zu und somit auch die Effizienz einer nichtstrahlenden Rekombination innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustands.

Gleichzeitig kann mit Hilfe dieses Modells auch erklärt werden, weshalb die bei höheren Temperaturen gesinterten Zinkoxidfilme diesen strahlungslosen Rekombinationskanal nicht mehr aufweisen: Da bei Temperaturen oberhalb von 300 °C das Acetat oxidativ abgespalten wird, nimmt mit der Sintertemperatur die Konzentration dieser Rekombinationszentren ab und gleichermaßen sinkt auch der Anteil der Ladungsträgerpaare, welche mit Hilfe des Acetats strahlungslos rekombinieren. Für eine Entscheidung, welcher der beiden vorgestellten Mechanismen tatsächlich für die über dunkle Haftstellen ablaufenden Prozesse verantwortlich ist, reichen die vorliegenden Ergebnisse jedoch nicht aus.

Da nur wenige Arbeiten die Fluoreszenz von kontaktierten Halbleiterschichten zum Thema haben, muß sich eine vergleichende Betrachtung auf den Fluoreszenzmechanismus von in Lösung befindlichen Halbleiterteilchen beschränken. Solche Vergleiche stellen sich jedoch als problematisch heraus, da in diesen Systemen ein wichtiger Rekombinationsweg – der Photostrom – nicht auftritt.

Van Dijken und Mitarbeiter haben aufgrund der Ergebnisse von Bestrahlungsexperimenten und temperaturabhängigen zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen bei verschiedenen Temperaturen ein Modell für die Rekombination in kolloidalen, alkoholischen Zinkoxid-Suspensionen abgeleitet [134]. Dieser Fluoreszenzmechanismus beschreibt eine Emission von Fluoreszenzlicht im Teilcheninneren mit unterschiedlichen Sauerstoff-Fehlstellen als Rekombinationszentren. Die strahlungslosen Prozesse werden als Oberflächen-Rekombination unter Beteiligung von adsorbiertem Sauerstoff erklärt, wobei die Löcher zudem nur über diese Oberflächen-Zustände in die tiefen Haftstellen gelangen können. Zusätzlich postuliert das Modell die Existenz von flachen Haftstellen, aus denen die Elektronen thermisch ins Leitungsband angeregt werden können. Die hier vorliegenden potentialabhängigen Fluoreszenzmessungen an Zinkoxidfilmen geben keinerlei Hinweise auf einen solchen Mechanismus. Vielmehr stehen die Ergebnisse bezüglich des Entstehungsortes der Fluoreszenz miteinander im Widerspruch: Bei den partikulären Zinkoxidschichten sind - abgesehen vom Photostrom - sämtliche Rekombinationsprozesse an der Teilchenoberfläche angesiedelt.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß das hier für den Fluoreszenzmechanismus entwickelte Modell auf der Annahme basiert, daß jedes einzelne Teilchen sowohl bandkantennahe als auch Haftstellen-Fluoreszenz aufweisen kann. Neuere Untersuchungen der Einteilchen-Fluoreszenz haben jedoch für das Cadmiumsulfid-Quecksilbersulfid-System gezeigt, daß ein einzelnes Teilchen entweder nur den einen oder nur den anderen der beiden strahlenden Rekombinationswege besitzt [148]. Sollte dies auch für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Zinkoxidkolloide zutreffen, so wäre das beobachtete Fluoreszenzverhalten also ausschließlich eine Eigenschaft des Partikel-Ensembles; genauere Aussagen darüber können jedoch einzig durch Einteilchen-Experimente an solchen Systemen getroffen werden.

Zusammenfassung: In den Fluoreszenzspektren nanokristalliner Zinkoxidfilme treten zwei unterschiedliche Fluoreszenzbanden in Erscheinung, deren Intensität vom Elektrodenpotential abhängig ist: Die spektrale Lage der excitonischen Fluoreszenzbande weist gegenüber der Absorptionskante der Probe eine geringe Stokes-Verschiebung auf. Diese Fluoreszenz resultiert aus einer strahlenden Rekombination von Löchern in valenzbandnahen Zuständen mit Elektronen im Leitungsband (bzw. flachen Haftstellen, wobei die Fluoreszenzzentren für diesen Prozeß an der Teilchenoberfläche liegen. Die zweite Fluoreszenzbande wird einer Rekombination von Elektronen in leitungsbandnahen Zuständen mit Löchern in tiefen Haftstellen zugeordnet, wobei diese Haftstellen etwa 1,1 eV oberhalb der oberen Kante des Valenzbandes zu finden sind. Auch die Zentren dieser Fluoreszenz befinden sich an der Oberfläche der Zinkoxidteilchen.

Die beiden strahlenden Rekombinationsmöglichkeiten stehen in in Konkurrenz zueinander. Zusätzlich wird bei positiven Polarisierungen die Fluoreszenz-Quantenausbeute ebenfalls durch eine schnelle räumliche Trennung der Ladungsträger beeinflußt, welche in Form eines Photostroms am Rückkontakt gemessen werden kann.

Aufgrund des Zusammenhangs zwischen dem Potential der Schicht und der Intensität der Haftstellen-Fluoreszenz wird die Existenz von sogenannten "dunklen" Haftstellen für Elektronen vermutet, welche bei negativen Polarisierungen an einer strahlungslosen Rekombination der photogenerierten Ladungsträgerpaare maßgeblich beteiligt sind. Elektronen können über leitungsbandnahe Zustände in die dunklen Haftstellen an der Teilchenoberfläche gelangen, wobei dieses Auffüllen einen gegenüber der Fluoreszenz langsamen Prozeß darstellt. Es wird vermutet, daß es sich bei diesen Zuständen um an der Teilchenoberfläche adsorbiertes Acetat handelt.

3.7 Elektrochemische Charakterisierung beleuchteter Zinkoxidfilme

3.7.1 Stationäre Photoströme

Wird an einer Halbleiteroberfläche ein Photon mit einer Energie absorbiert, welche größer als die Bandlückenenergie ist, so erfolgt die Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband in das Leitungsband, wodurch eine positive Ladung im Valenzband verbleibt; formell wird dies als Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares beschrieben. Gelingt es, beide Ladungsträger schnell räumlich voneinander zu trennen (beispielsweise durch ein elektrisches Feld), können diese nicht miteinander rekombinieren. Bei einer kontaktierten Halbleiterelektrode wird einer der beiden Ladungsträger zum Rückkontakt gelangen, wobei dieser Transport dort als Photostrom gemessen werden kann.

Die Größe dieses Stromes hängt – abgesehen von der primären Ladungstrennung – von der Anzahl der anfänglich erzeugten Ladungsträger und somit von der Intensität der Bestrahlung ab. Da die Einstrahlleistung der meisten Lichtquellen wellenlängenabhängig ist, beinhalten echte Photostromspektren (d. h. die absoluten Photoströme als Funktion der Anregungswellenlänge) immer die entsprechende Lampencharakteristik. Sinnvollerweise erfolgt die Angabe daher in Form einer



ABBILDUNG 71: Photostrom-Quantenausbeute einer auf +200 mV polarisierten Zinkoxidschicht in ethanolhaltigem Elektrolyten (\Box) und spektrale Abhängigkeit der Absorbanz für dieselbe Schicht (unterbrochene Linie).

äußeren Quantenausbeute, also als Verhältnis der am Rückkontakt gemessenen Elektronenanzahl zu der Menge der insgesamt eingestrahlten Photonen (IPCE, vom englischen "Incident Photon to Current Efficiency"). Manchmal findet sich in der Literatur auch eine innere Quantenausbeute, welche sich nicht auf die eingestrahlte, sondern auf die tatsächlich von der Probe absorbierte Photonenmenge bezieht.

In Abb. 71 ist die Abhängigkeit der äußeren Photostrom-Quantenausbeute einer bei 300 °C gesinterten Zinkoxidschicht von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes dargestellt. Die Messung erfolgte an einer auf +200 mV polarisierten Elektrode in einem wäßrigen, ethanolhaltigen Elektrolyten. Die Photonenflußdichte der Lampe betrug bei 360 nm etwa 1 nmol/cm²s. Der Photostrom besaß eine anodische Flußrichtung (und somit gemäß der Vorzeichenkonvention ein negatives Vorzeichen). Das nanokristalline Zinkoxid verhält sich also unter diesen Bedingungen nach der klassischen Betrachtungsweise wie ein n-Halbleiter.

Bei Bestrahlung mit UV-Licht bis zu einer Wellenlänge von 350 nm ist die Photostrom-Quantenausbeute dieser Schicht konstant und beträgt etwa 25 %, zu größeren Wellenlängen hin sinkt sie auf Null ab. In Abb. 71 ist zusätzlich die spektrale Abhängigkeit der Absorbanz gezeigt, also des prozentualen Anteils an Photonen, welcher von der Zinkoxidprobe absorbiert wird.⁵ Der Verlauf der Absorbanz zeigt, daß mehr als 80 % des Lichts mit einer Wellenlänge kürzer als 350 nm im Zinkoxid absorbiert werden und daß zu größeren Wellenlängen hin die Absorbanz ebenfalls auf Null zurückgeht; beide Meßkurven besitzen somit einen qualitativ ähnlichen Verlauf.

⁵Aus der Optischen Dichte OD errechnet sich die Absorbanz A gemäß $A = 1 - 10^{-OD}$.

Die spektrale Form der Photostrom-Quantenausbeute kann im großen und ganzen also mit den Absorptionseigenschaften des Halbleiterfilms erklärt werden. Im Wellenlängenbereich zwischen 370 nm und 400 nm fällt die Quantenausbeute jedoch deutlich größer aus, als es aufgrund des spektralen Verlaufs der Absorbanz zu vermuten wäre. Dies kann darauf hindeuten, daß die größeren Partikel innerhalb der Teilchengrößenverteilung stärker zum Gesamtphotostrom beitragen als die kleineren. Eine Erklärung dafür kann in einem Transport der Elektronen von Teilchen zu Teilchen bestehen, an welchem hauptsächlich die größeren Partikel innerhalb einer Größenverteilung beteiligt sind. Nach dem Größenquantisierungseffekt liegen die Leitungsbandniveaus größerer Teilchen sowie deren leitungsbandnahe Haftstellen bei niedrigeren Energien als im Falle kleinerer Partikel. Gelangt ein Elektron auf dem Weg durch die Zinkoxidschicht auf ein solches größeres Teilchen, so wird es von diesem bevorzugt auf andere, ebenfalls große Partikel gelangen, da ein Übergang auf ein kleineres Teilchen aufgrund der dafür benötigten Energie unwahrscheinlicher wäre.

Die maximale Quantenausbeute einer solchen nanoporösen Probe ist gegenüber kompakten Elektroden mit etwa 25 % relativ hoch. Je nach Präparation und verwendetem Elektrolyten wurden insgesamt äußere Quantenausbeuten zwischen 10 % und 40 % gemessen. Dabei handelt es sich jedoch nur um ungefähre Quantenausbeuten, da aus meßtechnischen Gründen die jeweils am Ort der Probe vorliegende Beleuchtungsintensität nicht exakt bestimmt werden konnte. Dies liegt zum einen daran, daß eine Xenon-Lampe aufgrund der nicht vernachlässigbaren Geometrie des Lichtbogens in ihrem Innern eine inhomogene Helligkeitsverteilung aufweist, was zur Folge hat, daß bereits geringfügige Unterschiede in der Justierung einer Elektrode den Photostrom stark verändern können. Zum anderen liegt dies an der mangelnden Empfindlichkeit der Thermosäule, welche bei den untersuchten niedrigen Beleuchtungsstärken Spannungen an der unteren Grenze des Meßbereichs liefert (je nach Wellenlänge und Lampenintensität betrugen diese hundert Mikrovolt bis einige Millivolt). Die daraus resultierenden dynamischen und systematischen Fehler gestatten keine akkurate Bestimmung der Quantenausbeuten und erschweren so ebenfalls den direkten Vergleich verschiedener Elektroden untereinander.

Der absolute Photostrom besitzt bei ungefähr 360 nm seine maximale Stromstärke. Die Messungen wurden mit unterschiedlichen Bestrahlungsintensitäten durchgeführt, wobei die Photonenflußdichten bei 360 nm zwischen 250 pmol/cm²s und 25 nmol/cm²s betrugen. Unter diesen Anregungsbedingungen ist die maximale Ausbeute nicht von der Lampenleistung abhängig. Dies deutet darauf hin, daß die Prozesse, von welchen die Größe des Photostroms abhängig ist (d. h. die Ladungsträgertrennung bzw. die mit einem Photostrom in Konkurrenz stehenden Reaktionen), unter monophotonischen Bedingungen ablaufen. Ein nichtlinearer Transportvorgang kann somit ausgeschlossen werden.

Bei einer Wellenlänge von 340 nm besitzt der Photostrom ein schwach ausgeprägtes Maximum. Dieses ist je nach Probe unterschiedlich stark vorhanden. Eine solche Stromspitze an der Absorptionskante wurde an mechanisch polierten Einkristallen bereits von Tench und Gerischer beobachtet und auf die Wechselwirkung von Excitonen mit Loch-Haftstellen in Form von Gitterdefekten zurückgeführt [149]. Da davon ausgegangen werden kann, daß die in Lösung hergestellten Zinkoxidkolloide ebenfalls solche Defekte aufweisen, kann auch für die nanokristallinen Filme der höhere Photostrom in der Nähe der Bandkante eventuell im Rahmen des von den beiden Autoren entwickelten Modells sinnvoll interpretiert werden.

Genauso wie der Ladungstransport innerhalb des Zinkoxids kann die Bewegung der entsprechenden Gegenladung – also der Löcher – zur Gegenelektrode die Größe des stationären Photostroms beeinflussen. Da im verwendeten Elektrolyten kein reversibles Redoxpaar verfügbar ist, muß es sich bei diesem Prozeß um eine irreversible Reaktion des Elektrolyten handeln. Hierzu müssen die Vorgänge an Arbeits- und Gegenelektrode getrennt betrachtet werden. Das Potential der letzteren ist nicht festgelegt, sondern wird durch den potentiostatischen Regelkreis so vorgegeben, daß durch einen Stromfluß zur Arbeitselektrode hin die gewünschte Potentialdifferenz zwischen dieser und der Referenzelektrode aufrecht erhalten bleibt. Folglich sind an der Gegenelektrode alle möglichen Prozesse einer Wasserzersetzung denkbar. Unter Vernachlässigung der jeweiligen Überspannungen, deren Größe nur schwer abgeschätzt werden kann, erscheint aufgrund der jeweiligen Potentiale und dem geometrischen Zellaufbau an der Gegenelektrode eine Wasserstoff-Entwicklung gegenüber einer Zersetzung von an der Arbeitselektrode gebildetem Wasserstoffperoxid wahrscheinlicher.

Während der Bestrahlung werden an den Elektroden jedoch keine Gasbläschen beobachtet. Deshalb müssen die entsprechenden Volumina des erzeugten Gases sehr klein sein. Aus einer Quantenausbeute von 25 % und der höchsten eingesetzten Bestrahlungsintensität von 25 nmol/cm²s Photonen kann unter Standardbedingungen für eine Elektrodenfläche von 1 cm² eine maximale Wasserstoff-Entwicklung von 70 nl/s abgeschätzt werden, was in der Tat sehr wenig ist. Beispielsweise liegt die Löslichkeit von Wasserstoff pro Liter Wasser [49].

An der Arbeitselektrode hingegen ist das Potential genau definiert. Photogenerierte Löcher an der Außenseite des Films besitzen eine Energie entsprechend der des Valenzbandes bzw. der tiefen Haftstellen. Von dort können sie mit dem Elektrolyten reagieren, wobei für diesen oxidativen Prozeß eine Lochübertragung auf das Ethanol wahrscheinlich ist. Der Alkohol nimmt somit als Lochfänger aktiv an der Erzeugung des Photostroms teil.

In Abb. 72 ist die Abhängigkeit der Stromdichte von der zugesetzten Menge an Lochfängern dargestellt, bezogen auf eine Stromdichte, welche ohne Lochfänger im Elektrolyten gemessen wurde. Alle Kurven besitzen einen qualitativ ähnlichen Verlauf: Mit steigender Konzentration an Lochfängern steigt die Stromdichte gegenüber der einer ohne Lochfängerzusatz vermessenen Probe an, bis sie oberhalb einer Konzentration von etwa 10 Vol.-% konstant ist. Bei Verwendung von Alkohol ist der maximale Strom etwa dreimal so groß, bei Verwendung von Acetaldehyd hingegen nur doppelt so groß wie ohne Zusatz von Lochfängern.



ABBILDUNG 72: Relativer Zuwachs des Photostroms einer Zinkoxidelektrode in Elektrolytlösungen mit jeweils unterschiedlichem Lochfängergehalt (Methanol: \Box ; Ethanol, \odot ; 2-Propanol: \triangle ; Acetaldehyd: \diamond) im Verhältnis zu einer Messung ohne zugesetzten Lochfängern. Gemessen wurde unter einer Polarisierung von +200 mV bei einer Wellenlänge von 360 nm(Photonenflußdichte: 1 nmol/cm²s).

Ein solches, stromvervielfachendes Verhalten an beleuchteten Zinkoxidelektroden für bestimmte Lochfänger wurde von Morrison und Freund schon 1967 beschrieben [151]. Bei Materialien mit Elektronen als Majoritätsladungsträgern ist die Voraussetzung dafür die Anwesenheit eines Lochfängers, welcher in einem Zwei-Elektronen-Schritt oxidiert wird, also beispielsweise von Ameisensäure, primären/sekundären Alkoholen oder Aldehyden. Für lochleitende Halbleiter hingegen wird eine Stromvervielfachung bei entsprechenden Elektronenfängern wie etwa molekularem Sauerstoff gemessen [152].

Im Falle des Ethanols setzt sich die Oxidation zu Acetaldehyd aus zwei Teilprozessen zusammen: Der erste Schritt erfolgt nach Aufnahme eines Loches (bzw. Abgabe eines Elektrons) durch Abspaltung eines Protons am α -ständigen Kohlenstoffatom gemäß

$$CH_3CH_2OH + h^+ \rightarrow (CH_3CHOH)^{\bullet} + H^+$$
 (17)

Das hierbei entstehende Radikal ist nicht stabil und reagiert unter Abgabe eines weiteren Elektrons zum Aldehyd entsprechend

$$(CH_3CHOH)^{\bullet} \rightarrow CH_3CHO + e^- + H^+$$
 (18)

Aufgrund des negativen Halbstufenpotentials für die Oxidation des Ethanolradikals von etwa -1,15 V vs $Ag/AgCl/3 \ MKCl$ (bei pH 7) [150] kann das hierbei freigesetzte Elektron nun entweder in das halbleitende Material injiziert werden oder als hydratisiertes Elektron mit dem Lösemittel reagieren. Formal wird in der Aufeinanderfolge beider Teilschritte im Halbleiter ein Loch gegen ein Elektron ausgetauscht, und es lassen sich somit anstelle eines Elektrons bis zu zwei Elektronen am Rückkontakt nachweisen. Für einkristalline Proben wird meist eine Stromerhöhung gemessen, die deutlich kleiner als eine Verdopplung ist. Die Effizienz polykristalliner Elektroden ist oft deutlich höher und kann an einen Faktor von 2 heranreichen [153]. Nach dem heutigen Stand der Forschung ist der genaue Mechanismus noch unklar, nach welchem die Ladungsträger vom Halbleiter auf den Loch- bzw. Elektronenfänger im Elektrolyten übertragen werden. Vorgeschlagen werden eine Vielzahl an Prozessen, unter anderem eine Beteiligung von Oberflächenzuständen, Adsorbaten oder Abbauprodukten des Halbleitermaterials [151]-[155].

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten nanokristallinen Zinkoxidschichten in alkoholhaltigem Elektrolyten besitzen mit der Verdreifachung des Photostroms eine größere Vervielfachung als sie nach dem durch die Gleichungen 17 und 18 beschriebenen Mechanismus maximal möglich wäre. Bei diesem Prozeß müssen für die hier verwendeten Systeme also noch andere Effekte von Bedeutung sein.

Die Reaktion der Löcher im Valenzband bzw. in den tiefen Haftstellen an der Teilchenoberfläche mit einem Lochfänger im Elektrolyten stellt einen Konkurrenzprozeß zu der Rekombination im Zinkoxid-Partikel dar. Da die Löcher selektiv vom Teilchen abgezogen werden, gehen somit weniger Elektronen über eine direkte Rekombination mit den Löchern verloren. Dadurch wird folglich die Lebensdauer der Elektronen signifikant erhöht und somit auch die Wahrscheinlichkeit, daß deren Transport durch die Schicht am Rückkontakt als Stromfluß gemessen werden kann. Aufgrund eines solchen kinetischen Effekts kann die Quantenausbeute des Photostroms von der Alkoholkonzentration stärker beeinflußt werden, als nach dem Modell der Stromverdopplung erwartet würde.

Die als Photostrom detektierbare, umgesetzte Ladungsmenge ist gegenüber der Lochfängerkonzentration im Elektrolyten relativ gering (von der Größenordnung einiger Nanomol pro Sekunde); ein Effekt durch Abreicherung des Lochfängers an der Teilchenoberfläche ist also nicht zu erwarten. Wie Abb. 72 zeigt, ist der Konzentrationsbereich, in welchem eine Änderung des Photostroms erfolgt, von der Art des verwendeten Lochfängers unabhängig, nicht aber die maximale Größe der Quantenausbeute. Gegenüber ethanolischem Elektrolyten wird bei Verwendung von Propanol als Lochfänger ein niedrigerer Stromfaktor beobachtet. Dies kann auf eine leichte Eintrübung der Elektrolytlösung aufgrund der geringeren Löslichkeit des Leitsalzes im Propanol zurückzuführen sein. Durch die auftretende Streuung wird die Lichtintensität am Ort der Probe verringert, was jedoch in der äußeren Quantenausbeute keine Berücksichtigung findet. Im Falle der methanolischen Lösung bleibt der Elektrolyt hingegen vollständig transparent. Der verringerte Stromfaktor in Anwesenheit von Methanol kann auf eine Komplexierung der Zinkionen an der Partikeloberfläche hindeuten, welche einen verlangsamten Ladungsdurchtritt zur Folge haben könnte.

Im Falle des Aldehyds, bei welchem ein maximaler Faktor von 2 erzielt wird, verläuft die Rekombination vermutlich ungefähr so schnell wie der Ladungsdurchtritt. Obgleich das Einfangen in tiefe Haftstellen wahrscheinlich ein wesentlich schnellerer Prozeß ist, sind letztere im stationären Gleichgewicht kontinuierlich mit Löchern gefüllt, so daß die langsamere Ladungsdurchtrittsreaktion geschwindigkeitsbestimmend wird. Bei Verwendung des Acetaldehyds tritt also keine deutliche Vergrößerung der Elektronen-Lebensdauer auf, weshalb hier in Übereinstimmung mit dem Modell von Morrison und Freund nur eine Verdopplung des Stromes beobachtet wird.

Die Anwendbarkeit eines solchen kinetischen Konzepts auf die in den Photostromspektren partikulärer Systeme beobachtete Stromvervielfachung wurde bereits gezeigt [35]. Ein vergleichbares Modell für den Photostrom wurde von Hodes und Mitarbeitern bemüht, um zu erklären, daß die bei einer nanokristallinen Cadmiumchalkogenid-Elektrode beobachteten Photoströme je nach Vorbehandlung der Oberfläche ein positives oder negatives Vorzeichen hatten, daß also das Konzept der p- bzw. n-Leitung als intrinsische Materialeigenschaft bei nanoskopischen Systemen versagen kann [156]. Zudem existieren für den Photostrom partikulärer Systeme noch weitere Unterschiede gegenüber den klassischen Modellen: So nimmt im Gegensatz zu einkristallinen Halbleitern die Quantenausbeute des Photostroms nicht mit der Anzahl an Oberflächenzuständen ab [157], sondern diese ist in entscheidender Weise für die Effizienz der Ladungstrennung verantwortlich. Solche Oberflächenzustände sind meist elektronische Zustände mit einer anderen Energie als die Zustände im Innern des Materials und dienen so häufig als Haftstellen. Wie die Fluoreszenzmessungen gezeigt haben, sind tiefe Haftstellen für die Löcher vorhanden, wobei das Einfangen in diese Haftstellen relativ schnell geschieht. Aus diesen werden die Löcher entweder schnell auf den Alkohol übertragen oder rekombinieren mit Elektronen. Die Lochinjektion in den Elektrolyten muß aufgrund der hohen Photostrom-Quantenausbeute bei positiven Polarisierungen schneller als die Rekombination in Form einer Haftstellenfluoreszenz ablaufen, also mit einer Lebensdauer von weniger als 1 ns. Der Folgeschritt bei der Oxidation des Ethanols, die Injektion eines Elektrons vom intermediären Alkoholradikal in die Elektrode, verläuft aufgrund der größeren Zustandsdichte im Halbleiter deutlich schneller als die Lochinjektion. Für die insgesamt ablaufende Zwei-Elektronen-Reaktion ist somit nur die Lochinjektion im Nanosekundenbereich geschwindigkeitsbestimmend.

Diese starke Abhängigkeit des Photostroms von der Beschaffenheit der Teilchenoberfläche und der Zusammensetzung des Elektrolyten stellt somit einen signifikanten Unterschied zum "klassischen" Bild des Photostroms dar. Abb. 73 zeigt die äußeren Quantenausbeuten einer mit ultraviolettem Licht bestrahlten Zinkoxidelektrode bei unterschiedlichen Polarisierungen. Für positive Spannungen wird über einen weiten Potentialbereich ein konstanter Grenzstrom beobachtet, welcher zwischen -200 mV bis -600 mV auf Null zurückgeht.

Für die absolute Größe der Photostrom-Quantenausbeute ist die Effizienz einer räumlichen Trennung von Elektronen und Löchern entscheidend. In der Literatur existiert eine Vielzahl von Beschreibungen, welche die Photostrom-Spannungs-Charakteristik von Halbleiter-Elektroden in photoelektrochemischen Zellen nach



ABBILDUNG 73: Äußere Quantenausbeute einer bei 300 °C gesinterten Zinkoxidelektrode in ethanolhaltigem Standard-Elektrolyten (Bestrahlungswellenlänge: 360 nm; Photonenflußdichte: 1 nmol/cm²s).

unterschiedlichen Mechanismen für eine Ladungstrennung zu erklären versuchen. Am häufigsten wurde das Modell von Gärtner [158] und Butler [159] zur Erklärung des Photostroms einkristalliner Proben bemüht [160, 161]. Dieses Modell geht davon aus, daß die in einer dünnen Schicht an der Halbleiter-Oberfläche photogenerierten Ladungsträger dort durch das elektrische Feld einer Schottky-Barriere in der sogenannten "Raumladungszone" getrennt werden. Das Elektrodenpotential nimmt nach dieser Vorstellung auf die Barrierenhöhe und die Ausdehnung dieser Zone Einfluß. Wenngleich sich dieses Modell wegen seiner Einfachheit in der Literatur großer Beliebtheit erfreut, darf es nur auf Systeme angewandt werden, bei denen keine Oberflächenzustände von Bedeutung sind. In der Praxis hat sich gezeigt, daß dies nur in wenigen Fällen zutreffend ist.

Entsprechend diesem Modell interpretieren Hotchandani und Kamat die Ergebnisse ihrer Untersuchungen, in welchen sie bei Zinkoxidschichten einen logarithmischen Zusammenhang zwischen dem Photostrom und der Lampenleistung beobachtet haben [37]. Dies steht scheinbar im Widerspruch zu den Ergebnissen der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente, bei welchen eine lineare Abhängigkeit des Photostroms von der eingestrahlten Lampenintensität gemessen wurde, also eine von der einfallenden Photonenzahl unabhängige Quantenausbeute.

Die Unterschiede lassen sich zum einen mit der höheren Intensität des polychromatischen Lichts in den von Hotchandani und Kamat durchgeführten Experimenten erklären, bei welchen bereits biphotonische Prozesse auftreten können. Außerdem kann ein Einfluß des Lochfängers auf die Kinetik einer möglichen Rekombination von Bedeutung sein: Wird ein Lochfänger eingesetzt, so ergibt sich eine intensitätsunabhängige Quantenausbeute, da die zu einer Rekombination bzw. einem Transport beitragenden Einzelschritte erster Ordnung bezüglich der Ladungsträgerkonzentration sind. Hotchandani und Kamat setzten hingegen keinen Lochfänger ein, weshalb eine primäre Ladungstrennung nur durch eine Reaktion der photogenerierten Löcher entweder mit dem Elektrolyten oder mit dem Halbleiter selber (als oxidative Zersetzung) stattfinden kann. Für die jeweiligen Reaktionsschritte (z. B. Oxidation der Sauerstoff-Ionen) werden eventuell mehr als ein Loch benötigt, was zusammen mit den Konkurrenzprozessen einen nichtlinearen Zusammenhang des Photostroms mit der Ladungsträgerkonzentration erklären kann.

Aufgrund des großen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen kann auch bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Elektroden von einer großen Anzahl an Oberflächenzuständen ausgegangen werden. Somit ist das Modell einer Schottky-Barriere für eine Ladungstrennung bei den partikulären Proben nicht anwendbar. Zudem verhindert die hochporöse Struktur der Elektroden den Aufbau eines starken elektrischen Feldes bzw. Potentialgradienten über die gesamte Schicht, wohingegen die Teilchen selber für eine effiziente feldgetriebene Ladungstrennung zu klein sind (siehe Abschnitt 3.5.2).

Andere Modelle zeichnen für die Ladungstrennung die selektive Reaktion eines der beiden Ladungsträger an der Phasengrenze zum Elektrolyten verantwortlich. Neben eher phänomenologischen (und somit physikalisch wenig aussagekräftigen) Ansätzen [162, 163] existiert auch ein von Bockris und Khan entwickeltes kinetisches Modell, nach welchem die primäre Ladungstrennung von einer Reaktion über die Oberflächenzustände abhängt [164]. Solche Zustände stellen adsorbierte Ionen dar, die eine Durchtrittsreaktion zudem elektrostatisch beeinflussen. Der Potentialabfall an der Phasengrenze wird somit nicht vom Potential der Raumladungszone, sondern von dem der Helmholtzschicht dominiert. Den Transport der Ladungsträger durch den Halbleiter bestimmt jedoch nach dieser Vorstellung das elektrische Feld der Schottky-Barriere, weshalb eine Anwendung auf den Photostrom partikulärer Zinkoxidfilme nicht angebracht erscheint.

Außerdem müßte gemäß diesem Modell ein signifikanter Einfluß der Ionenkonzentration im Elektrolyten auf den potentialabhängigen Verlauf des Photostroms zu finden sein. Für die hier verwendeten Elektroden wird hingegen keine Abhängigkeit der Potentialcharakteristik oder Quantenausbeute des Photostroms von der Art bzw. Konzentration des Leitsalzes beobachtet. (Strenggenommen tritt bei den niedrigsten Leitsalz-Konzentrationen eine geringfügige Verschiebung des Potentials (um einige Millivolt) auf, welche jedoch allein auf einen zusätzlichen Potentialabfall aufgrund des hohen Elektrolytwiderstands zurückgeführt werden kann.) Die Verschiebung des Photostroms mit dem pH-Wert des Elektrolyten hingegen entspricht mit 60 mV pro pH-Einheit dem bereits in den Cyclovoltammogrammen und den chronoamperometrischen Ladekurven beobachteten Einfluß der Hydroxidgruppen an der Teilchenoberfläche. Darüber hinaus wird kein Zusammenhang zwischen pH-Wert und Quantenausbeute festgestellt. Somit existiert für dieses System kein Hinweis auf einen Mechanismus unter Kontrolle einer Potentialbarriere in der Helmholtz-Schicht. Der Vollständigkeit halber sei darauf verwiesen, daß neben dem elektrostatischen und dem kinetischen Ansatz auch andere Modelle existieren. So gelang es kürzlich Leatherdale und Mitarbeitern, die Teilchengrößenabhängigkeit des Photostroms quantitativ richtig beschrieben, indem sie für den Transport der photogenerierten Ladungsträger aus Haftstellen heraus einen resonanten Tunnelprozeß annahmen [165].

Wenngleich es viele unterschiedliche Vorstellungen gibt, welche den s-förmigen Verlauf des Photostroms mit dem Potential qualitativ richtig beschreiben, so benötigen fast alle Modelle zusätzlich zum theoretischen Ansatz willkürliche Anpassungsparameter (sogenannte "Idealitätsfaktoren"). Die Anwendbarkeit eines dieser Modelle auf ein untersuchtes System besitzt folglich eine zweifelhafte Aussagekraft, solange nicht ein zwingender Hinweis auf das Vorliegen eines (und nur eines) Mechanismus existiert.

Der bei positiven Spannungen auftretende Grenzstrom in Abb. 73 kann entweder eine Folge der Verarmung des Elektrolyten an elektroaktiven Substanzen in der Nähe der Elektroden sein oder aber von der Kinetik einer Durchtrittsreaktion sowie dem Ladungstransport zum Rückkontakt hin bestimmt sein. Wie die Photostrommessungen in Abhängigkeit von der Art des verwendeten Lochfängers gezeigt haben, müssen auf jeden Fall kinetische Faktoren berücksichtigt werden. Zudem erscheint aufgrund der Zusammensetzung der Elektrolytlösung – einem pH-Puffergemisch mit sehr hohem Alkohol- und Leitsalz-Anteil – eine Verarmung an Alkohol in der Nähe der Elektrodenoberfläche unwahrscheinlich.

Bei positiven Polarisierungen ist die Photostrom-Quantenausbeute mit etwa 25 % relativ groß. Eine kinetische Ladungstrennung ist demzufolge von vergleichbarer Effizienz wie eine elektrostatische Ladungstrennung bei einkristallinen Proben. Als Folge dieser primären Trennung ist die Lebensdauer der Elektronen im Leitungsband groß und daher auch die Zeitspanne, innerhalb welcher die Elektronen zum Rückkontakt gelangen können und dort in Form eines Stromes nachgewiesen werden.

Die Annahme einer rein konzentrations- oder feldgetriebenen Bewegung der Elektronen durch die Schicht reicht nicht aus, um den Ladungstransport in solchen Systemen adäquat zu beschreiben. Vielmehr ist ein Transport wahrscheinlich, der in Konkurrenz zu einem Prozeß steht, bei welchem die Anzahl der Elektronen in der Probe vermindert wird. Dabei könnte es sich beispielsweise um eine Reduktion von Bestandteilen des Elektrolyten oder um eine direkte Rekombination mit den Löchern handeln. Ersteres ist aufgrund des nur geringen Stromflusses bei negativen Polarisierungen unwahrscheinlich. Der Konkurrenzprozeß ist somit die Rekombination der angeregten Elektronen mit den photogenerierten Löchern.

In der Literatur ist die Abhängigkeit der Photostrom-Quantenausbeute von der Schichtdicke partikulärer Elektroden mehrfach beschrieben. Für sehr dünne Filme (d. h. mit einer Schichtdicke, die kleiner ist als die Eindringtiefe des Anregungslichts) nimmt die Photostrom-Quantenausbeute mit der Schichtdicke zu [166], bei dickeren Proben ist die Quantenausbeute jedoch von der Filmdicke unabhängig [66]. Dies untermauert die Rolle der Rekombination als vorherrschender Konkurrenzprozeß des Photostroms: Eine Rekombination der Elektronen mit den Löchern kann selbstverständlich nur in Anwesenheit beider Ladungsträger ablaufen, also nur im beleuchteten Volumen der Elektrode. Im Falle der partikulären Zinkoxidschichten wird aus den Absorptionsspektren (unter Berücksichtigung der Absorption des ITO-Substrats) für Licht einer Wellenlänge von 360 nm ein Absorptionskoeffizient von $6, 5 \cdot 10^4$ cm⁻¹ abgeschätzt⁶, was einer Eindringtiefe von etwa 160 nm entspricht. Der beleuchtete Bereich besitzt demnach eine Dicke von ungefähr 500 nm. Ein Einfluß der Probendicke auf die Quantenausbeute des Photostroms wird demnach in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden nur für Proben erwartet, deren Schichtdicke kleiner als 500 nm ist.

Eine solche Rekombination kann entweder strahlend im Halbleiter oder nichtstrahlend im Elektrolyten ablaufen, also etwa unter katalytischer Mitwirkung von Ethanol. Dies wird durch die Ergebnisse der Fluoreszenzuntersuchungen gestützt, in welchen eine Zunahme der Fluoreszenz zu negativen Potentialen hin beobachtet wurde (s. Kapitel 3.6.2).

Die auf den Transport einwirkenden Prozesse sind schematisch in Abb. 74 dargestellt. Die treibende Kraft des Transportprozesses ist wahrscheinlich der effektiv über die Schicht anliegende elektrochemische Potentialgradient der Elektronen selbst. Dieser wird durch die Energiedifferenz zwischen den Zuständen, welche die angeregten Leitungsbandelektronen einnehmen, und den obersten besetzten Zuständen in der Nähe des Rückkontakts bestimmt. Um die Potentialabhängigkeit dieses Vorgangs zu verstehen, muß zwischen dem Transport durch die Schicht und demjenigen von der Schicht in das ITO-Substrat unterschieden werden. Bei positiver Polarisierung (linke Seite in Abb. 74) können nur wenige der nach der anfänglichen Ladungstrennung übriggebliebenen Ladungsträger rekombinieren. Bei diesen Potentialen existieren im Zinkoxid keine besetzbaren Zustände; die Potentialdifferenz ist also unabhängig von der anliegenden Spannung. Aus diesem Grund ist bei positiven Polarisierungen auch die effektive Geschwindigkeit eines Transports durch die Schicht vom Elektrodenpotential unabhängig.

Bei negativeren Polarisierungen (d. h. bei Polarisierungen negativ von einem den untersten leitungsbandnahen Zuständen entsprechenden Potential $\phi_{\rm U}$) werden in den Halbleiterteilchen Zustände über den Rückkontakt aufgefüllt (rechte Seite in Abb. 74). Dadurch nehmen die über die Probe anliegende Potentialdifferenz und somit auch die treibende Kraft für einen Elektronenfluß ab. Als Folge davon vergrößert sich die Aufenthaltszeit der Elektronen in der Schicht und die Ladungsträger können miteinander rekombinieren, was zu einer Abnahme des Photostroms führt. Zusätzlich nimmt die stationäre Elektronenkonzentration in der Schicht zu, was die Wahrscheinlichkeit einer direkten Rekombination der photogenerierten Löcher erhöht und somit stromvervielfachende Prozesse verhindert (zu ersterem siehe auch die Potentialabhängigkeit der Haftstellen-Fluoreszenz in Abschnitt 3.6.2). Dieser Mechanismus muß jedoch von untergeordneter Bedeutung

⁶Wie die profilometrischen Untersuchungen gezeigt haben, sind die Zinkoxidfilme am Rand dicker als in der Mitte. Als Schichtdicke wurde unter Vernachlässigung der Randeffekte eine mittlere Filmhöhe in der Probenmitte verwendet.



ABBILDUNG 74: Schematische Darstellung des Transports photogenerierter Elektronen durch die Zinkoxidschicht. Die linke Seite zeigt den Transport bei einer Polarisierung, bei welcher keine leitungsbandnahen Zustände besetzt sind, die rechte Seite den bei negativeren Potentialen, bei welchen über den Rückkontakt mit Elektronen aufgefüllte leitungsbandnahe Zustände vorliegen ($E_{\rm F}$: Energie des Fermi-Niveaus der Elektrode; $\phi_{\rm U}$: Potential der untersten leitungsbandnahen Zustände; e: Elementarladung).

sein, da der potentialabhängige Verlauf des Photostroms einer Zinkoxidschicht in einem Elektrolyten ohne stromvervielfachende Substanzen derselbe ist wie in einem Elektrolyten mit Alkoholzusatz. Die Strom-Spannungs-Charakteristik des Photostroms läßt sich also vollständig auf eine Veränderung der für den Ladungstransport verantwortlichen Kraft aufgrund einer Besetzung elektronischer Zustände im Zinkoxid zurückführen.

Wie die chronoamperometrischen Untersuchungen gezeigt haben, tragen hauptsächlich der Elektrolyt- und der Substratwiderstand zum Gesamtwiderstand der photoelektrochemischen Zelle bei. Ein über das ITO-Substrat auftretender Potentialabfall müßte somit eine inhomogene Potentialverteilung im Zinkoxid zur Folge haben. Da bei negativen Polarisierungen die Photostrom-Quantenausbeute der Filme stark von der tatsächlich anliegenden Spannung abhängig ist, können unter solchen Bedingungen durchgeführte, ortsaufgelöste Photostrommessungen Hinweise auf einen etwaigen Potentialabfall geben. Abb. 75 zeigt ein auf diese Weise erhaltenes Photostromprofil einer etwa 1 cm² großen Zinkoxidelektrode, welches durch Abrasterung der Halbleiter-Oberfläche mit einem kleinen Licht-



ABBILDUNG 75: Photostromprofil einer bei 300 °C gesinterten Zinkoxidelektrode, bestrahlt bei einer Polarisierung auf -350 mV mit Licht einer Wellenlänge von 360 nm (Photonenflußdichte: 1 nmol/cm²s). Die Abmessungen der Elektrode (etwa 1 cm×1 cm) sind als unterbrochene Linien eingezeichnet, die mit lichtundurchlässiger Elektro-Isolierharzmasse bedeckte Kontaktierung befand sich in der rechten vorderen Ecke. Die Größe des Anregungslichtflecks betrug etwa 1,5 mm×1,5 mm.

fleck gemessen wurde. Die Messung erfolgte bei einem Elektrodenpotential von -350 mV, da bei dieser Polarisierung eine Änderung des Potentials die größten Auswirkungen auf den Photostrom zur Folge hat. Dieser ist über die Fläche der gesamten Probe etwa konstant, zu den Rändern der Elektrode hin nimmt er langsam ab. Außerdem ist der Photostrom an bzw. direkt neben der lichtundurchlässig isolierten Kontaktierung geringer. Die Abnahme der Stromintensität zur Kante hin erfolgt aufgrund der endlichen Größe des Anregungslichtflecks nicht abrupt, sondern allmählich. Da ansonsten aber der Photostrom unabhängig vom Entstehungsort auf der Elektrode ist, ist für den stationären Fall ein signifikanter Potentialabfall über die ITO-Schicht ebenso unwahrscheinlich wie ein Verlust der transportierten Ladung innerhalb des Substrats. Die Größe des Photostroms hängt demnach hauptsächlich vom Zinkoxid und von der Elektrolytlösung ab.

Die starke Abhängigkeit des Photostroms von der Teilchenoberfläche läßt einen deutlichen Einfluß der Teilchengröße und somit der Sintertemperatur erwarten. In Abb. 76 ist für unterschiedlich hoch gesinterte Zinkoxidfilme die Abhängigkeit der Photostrom-Quantenausbeute von der Wellenlänge des Anregungslichts gezeigt. Die jeweils gemessene Quantenausbeute streut relativ stark. Aus diesem Grund ist der Übersichtlichkeit halber in der Abbildung nicht die absolute Quantenausbeute dargestellt, sondern ein relativer Wert, welcher auf die bei 350 nm gemessene Quantenausbeute bezogen ist. Bei den unterhalb von 400 °C getemperten Proben beträgt die Streuung etwa 10 % der jeweiligen maximalen Quantenausbeute. Ein



ABBILDUNG 76: Auf den Photostrom bei 350 nm bezogene Quantenausbeute von Zinkoxidschichten, gesintert bei 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C und 500 °C (von links nach rechts). Gemessen wurde in ethanolhaltigem Elektrolyten bei einer Polarisierung von +200 mV.

eindeutiger Trend der Streuung mit der Sintertemperatur wird nicht beobachtet. Im Gegensatz dazu zeigen die bei 500 °C gesinterten Proben stets einen etwa eineinhalbmal höheren Photostrom als die bei niedrigeren Temperaturen vorbehandelten Schichten.

Auch für diese Zinkoxidschichten ist die Quantenausbeute des Photostroms im UV-Bereich des Spektrums annähernd konstant und nimmt zu größeren Wellenlängen hin auf Null ab. Gegenüber dem Photostromspektrum des bei $100 \,^{\circ}\mathrm{C}$ gesinterten Films sind die Spektren der bei höheren Temperaturen gesinterten Systeme zu niedrigeren Photonenenergien hin verschoben. Wie schon bei der Probe, deren Quantenausbeute in Abb. 71 dargestellt ist, folgt für alle fünf Schichten der Verlauf der Photostrom-Quantenausbeute qualitativ der Wellenlängenabhängigkeit der jeweiligen Absorption (vergleiche auch mit Abb. 55). Die im Verlauf des Temperns auftretenden Veränderungen können also im Rahmen des Größenquantisierungseffektes als Folge eines Teilchenwachstums interpretiert werden. Im UV-Bereich nimmt zu kürzeren Wellenlängen hin die Intensität des Photostromspektrums um so stärker ab, je höher die Probe gesintert war. Dies kann eventuell auf eine Zunahme der Streuung des Anregungslichts zurückgeführt werden. Diese ist bei kleineren Wellenlängen stärker ausgeprägt als bei großen und vermag so diesen spektralen Verlauf zu erklären. Die Streuung nimmt erwartungsgemäß mit der Teilchengröße und demzufolge auch mit der Sintertemperatur zu, wodurch die äußere Quantenausbeute etwas abnimmt.

Bei dem schwach auf und ab schwankenden Verlauf des Spektrums im kurzwelligen Bereich handelt es sich um ein Artefakt der Messung: Der Photostrom der bei 500 °C getemperten Schicht verringerte sich kontinuierlich im Verlauf der



ABBILDUNG 77: Auf den Photostrom bei +200 mV bezogene Quantenausbeute von Zinkoxidschichten, gesintert bei 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C und 500 °C (von rechts nach links). Gemessen wurde in ethanolhaltigem Elektrolyten bei Beleuchtung mit Licht einer Wellenlänge von 360 nm.

Meßreihe, was auf ein langsames Auf- bzw. Ablösen des Zinkoxidfilms hindeutet. Um diesem Vorgang Rechnung zu tragen, wurde zunächst nur jeder zweite Meßpunkt aufgenommen; danach wurden dann die jeweils dazwischenliegenden Werte gemessen. Die Folge davon ist eine scheinbare Oszillation der Photostrom-Quantenausbeute.

Die Abhängigkeit der äußeren Quantenausbeute von der anliegenden Spannung zeigt Abb. 77. Da die Proben bei einer Wellenlänge von 360 nm unterschiedlich stark absorbieren, erfolgt auch in diesem Fall wieder die Darstellung als relative Quantenausbeute, bezogen auf einen bei +200 mV gemessenen Wert. Bei positiven Polarisierungen ändert sich der Photostrom nicht mit dem Potential, zu negativen Spannungen hin geht er hingegen auf einen Wert von Null zurück. Das Einsetzen eines Photostroms tritt hier bei um so positiveren Potentialen auf, je höher die Sintertemperatur des Films war. Negativ von diesem kritischen Potential ist die treibende Kraft eines Ladungstransports durch die Schicht gering, so daß dieser sehr langsam vonstatten geht und die Elektronen mit den Löchern im beleuchteten Teil der Schicht rekombinieren können. Aufgrund einer Besetzung leitungsbandnaher Zustände mit Elektronen wird der Potentialgradient verringert, wodurch der Ladungsträgerstrom zum Erliegen kommt. Somit entspricht dieses kritische Potential der energetischen Position von Zuständen mit hoher Zustandsdichte, also dem von leitungsbandnahen Niveaus.

Aufgrund des s-förmigen Verlaufs der maximalen Quantenausbeute mit der angelegten Spannung läßt sich für die Photoströme ein zweites kritisches Potential $\phi_{\rm U}$ definieren, negativ von welchem der bei positiven Polarisierungen konstante Photostrom geringer wird. Für die bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterten

Proben läßt sich dieses zweite Potential nicht mit den kritischen Potentialen in Verbindung bringen, welche in anderen Messungen ermittelt wurden. Diese eher phänomenologisch zu bewertende Größe gibt vielmehr die Energie der tiefsten Zustände für Elektronen im Zinkoxid wieder, deren Besetzung sich signifikant auf den über die Schicht anliegenden Potentialgradienten auswirkt und so die Quantenausbeute des Photostrom verringert (vgl. Schema in Abb. 74).

Die Verschiebung dieses zweiten Potentials mit der Sintertemperatur ist deutlich größer als die des ersten kritischen Potentials. Infolgedessen ist der Potentialbereich, in welchem die Abnahme des bei positiven Polarisierungen auftretenden Grenzstromes auf Null erfolgt, um so breiter, je höher die Probe gesintert wurde und je größer die einzelnen Kristallite waren. Ein vergleichbares Potentialverhalten wurde von Poznyak und Mitarbeitern für den Photostrom von Titandioxid-Proben beobachtet. In den von den Autoren beschriebenen Messungen wurde der steilste Übergang bei den Photoströmen nanokristalliner Proben gefunden. Bei Einkristallen hingegen erstreckte sich dieser Anstieg über einen größeren Potentialbereich [36]. Die Autoren führten dies darauf zurück, daß sich aufgrund der geringeren Bedeutung der Raumladungsschicht das elektrische Feld bei kleineren Teilchen weniger stark auf die primäre Ladungstrennung auswirkt als bei größeren, weshalb der Übergang in einem engeren Spannungsbereich erfolgt.

Die jeweiligen Photostrom-Quantenausbeuten sind für alle Proben bis auf die bei 500 °C getemperten etwa gleich groß. Das Sintern bei niedrigen Temperaturen wirkt sich also auf die Potentialabhängigkeit der treibenden Kraft aus, nicht aber auf deren absoluten Wert. In einem kinetischen Bild bedeutet dies, daß bei diesen Schichten das Verhältnis aller relevanten Reaktionswege bzw. Rekombinationsmöglichkeiten für Elektronen und Löcher annähernd gleich groß bleibt. Dieses Verhältnis ist hingegen für die bei 500 °C gesinterten Filme zugunsten einer Rekombination als Photostrom verschoben, so daß dessen Quantenausbeute steigt. Die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination in den Zinkoxidkolloiden wird also vermindert, wobei dies entweder die Folge einer schnelleren, räumlichen Trennung der Ladungsträger im beleuchteten Volumen der Schicht ist oder aber das Ergebnis von einer Abnahme der konkurrierenden Rekombinationsprozesse. Letzteres steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Fluoreszenzuntersuchungen (s. Kap. 3.6.2): Bei positiven Polarisierungen wird nur eine Haftstellen-Fluoreszenz beobachtet. Da die tiefen Haftstellen der Löcher an der Teilchenoberfläche liegen, ist ein Uberlapp der Wellenfunktionen von einem Elektron im Teilchen mit der eines Loches in einem solchen Zustand um so geringer, je größer ein Partikel ist. Dies trifft für die im Verlauf des Sinterns bei 500 °C gewachsenen Kolloide zu, weshalb bei dieser Probe weniger Ladungsträger pro Zeiteinheit strahlend rekombinieren können und somit mehr Elektronen zum Rückkontakt gelangen können. Ebenfalls könnte zu diesem Effekt das Ausheizen der dunklen Haftstellen bei höheren Sintertemperaturen beitragen.

Abgesehen von einer Abnahme der Rekombinationsprozesse kann auch ein schnellerer Transport der Elektronen aus dem beleuchteten Volumen heraus für die Zunahme des Photostroms der bei 500 °C getemperten Schicht verantwortlich sein. Dies könnte die Folge eines Transportprozesses sein, welcher bevorzugt über

große Teilchen abläuft: Durch das Sintern bei hohen Temperaturen wachsen die Zinkoxidpartikel so stark, daß ein weiteres Wachstum die Lage der Energiebänder des Halbleiters nicht mehr signifikant zu ändern vermag. Als Folge davon nimmt für ein Elektron die absolute Anzahl der energetisch günstigen Wege durch das Teilchen zu, es verkürzt sich der Elektronentransport durch die Schicht und die Quantenausbeute des Photostroms steigt.

Zudem kann der größere Photostrom der bei 500 °C getemperten Proben auf den leichteren Übergang eines Elektrons von einem Teilchen auf ein benachbartes begründet sein. Dies kann das Ergebnis einer Verkleinerung des mittleren Teilchen-Teilchen-Abstands [165] oder aber einer Verringerung der Potentialbarriere zwischen den Partikeln sein. Eine von der Sintertemperatur abhängige elektrostatische Wechselwirkung zwischen Elektronen und Acetat-Ionen an der Teilchenoberfläche wurde bereits im Rahmen der Fluoreszenzmessungen diskutiert und hat eventuell sogar stärkere Auswirkungen auf die Photostrom-Quantenausbeute als die Änderung des Teilchenabstands. Vermutlich ist die Zunahme der Quantenausbeute mit der Sintertemperatur nicht auf einen Mechanismus allein zurückzuführen, sondern auf eine Kombination mehrerer.

Zusammenfassung: Wie der um einen Faktor Drei größere Photostrom bei Verwendung einer ethanolhaltigen Elektrolytlösung zeigt, versagen für partikuläre Elektroden die herkömmlichen Modelle zum Photostrom einkristalliner Halbleiter. Vielmehr ist einer kinetisch-diffusiven Vorstellung der Vorzug zu geben, welche einen starken Einfluß der gesamten Probenoberfläche berücksichtigt. Die spektralen Eigenschaften der Photostrom-Quantenausbeute einer Zinkoxid-Schicht können auf deren wellenlängenabhängige Absorption zurückgeführt werden. Die Änderung des Photostroms mit dem anliegenden Potential kann als Einfluß eines Transportprozesses interpretiert werden, der in Konkurrenz zu einer direkten Ladungsträgerrekombination steht. Die treibende Kraft für diesen Ladungstransport ist ein elektrochemischer Potentialgradient der Elektronen über die Dicke der Schicht, welcher sich mit der Besetzung von Zuständen im nanokristallinen Material ändert.

3.7.2 Kapazitätsmessungen an beleuchteten Schichten

Die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen, chronoamperometrischen und impedanzspektroskopischen Untersuchungen unbeleuchteter Zinkoxidschichten erlauben Aussagen über die relative Häufigkeit und Lage der elektronischen Zustände in den nanoporösen Systemen (s. Abschnitt 3.5). Im Folgenden werden nun die Resultate dieser kapazitiven Meßverfahren für Proben diskutiert, in welchen bei einer Anregung durch Licht einer geeigneten Wellenlänge zusätzliche, freie Ladungsträger erzeugt werden, die bei positiven Polarisierungen als ein anodischer Photostrom gemessen werden können.

In Abb. 78 sind die Cyclovoltammogramme einer Zinkoxidschicht wiedergegeben, welche im Dunkeln und bei polychromatischer Bestrahlung aufgenommen



ABBILDUNG 78: Cyclovoltammogramme einer bei 300 °C gesinterten Zinkoxidschicht (Dicke: 1,1 μ m), aufgenommen im Dunkeln (unterbrochene Linie) und unter polychromatischer Beleuchtung (durchgezogene Linie, integrale Einstrahlleistung: 50 mW/cm²) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s.

wurden. Negativ von -550 mV zeigen beide Meßkurven einen ähnlichen Verlauf in Abhängigkeit von der anliegenden Spannung, bei positiveren Polarisierungen weicht das Cyclovoltammogramm des beleuchteten Films von der Form der Cyclovoltammogramme unbeleuchteter Filme deutlich ab. Positiv eines Potentials von etwa -100 mV stellt sich bei der beleuchteten Probe ein konstanter Strom mit einer Stromdichte von etwa 190 μ A/cm² ein.

Die Stromantwort der beleuchteten Probe kann als Summe zweier Teilströme angesehen werden: des kapazitiven Ladestroms, welcher auch bei der unbeleuchteten Schicht gemessen wird, und eines anodischen Photostroms (s. Kapitel 3.7.1). Letztere Komponente stimmt in ihrer Potentialabhängigkeit mit der des stationären Photostroms bei monochromatischer Bestrahlung überein (vgl. Abb. 73).

In den bei Beleuchtung durchgeführten chronoamperometrischen Messungen besteht der einzige Unterschied zu den im Dunkeln durchgeführten Messungen in einer geringfügig größeren Differenz zwischen dem anfänglichen Strom und dem Reststrom. Ein Einfluß auf den Gesamtwiderstand wird nicht beobachtet.

Informationen über die in einer porösen Zinkoxidschicht auftretenden Ladungsträgertransportprozesse können mit Hilfe der Impedanzspektroskopie gewonnen werden. Abb. 79 zeigt die Impedanzspektren einer polychromatisch bestrahlten Zinkoxidschicht bei unterschiedlichen Polarisierungen. Zum Vergleich sind die entsprechenden Meßkurven der unbeleuchteten Probe ebenfalls dargestellt (s. auch Abb. 44).

Der Realteil der Gesamtimpedanz (oberer Teil der Grafik) besitzt für die beleuchtete und die unbeleuchtete Probe einen qualitativ ähnlichen Verlauf. Bei niedrigen Meßfrequenzen ist jedoch die Impedanz der beleuchteten Elektrode deutlich höher



ABBILDUNG 79: Realteil (oben) und negativer Imaginärteil (unten) der Impedanz einer auf 300 °C erhitzten, beleuchteten Zinkoxidschicht mit einer Fläche von 1,5 cm² und einer Dicke von 1,1 μ m in der Darstellung nach Bode (0 mV: \Box ; -300 mV: Δ ; -500 mV: \odot ; -800 mV: \diamond ; dargestellt sind zudem die Impedanzspektren derselben Probe ohne Beleuchtung (unterbrochene Linien).

als die der im Dunkeln untersuchten Schicht. Diese Abweichung fällt um so geringer aus, je negativer die anliegende Spannung ist. Für Potentiale negativ von etwa -700 mV schließlich stimmt die Frequenzabhängigkeit des ohmschen Impedanzanteils für beleuchtete und unbeleuchtete Elektroden exakt überein.

Im Unterschied zum Realteil weicht der Imaginärteil der Impedanz beleuchteter Filme nur bei Potentialen zwischen -100 mV und -500 mV von dem der unbestrahlten Proben ab. Bei negativeren oder positiveren Polarisierungen sind die kapazitiven Impedanzanteile hingegen identisch (unterer Teil in Abb. 79). Im mittleren Potentialbereich ist für beleuchtete Zinkoxidschichten der Imaginärteil kleiner als der von entsprechenden unbeleuchteten. Zusätzlich zeigt sich in der doppelt-logarithmischen Auftragung bei niedrigen Frequenzen eine deutliche Abweichung vom linearen Verlauf des kapazitiven Anteils der Impedanz mit der Meßfrequenz.

Für Polarisierungen um -300 mV versagt eine Meßdatenanpassung nach dem in Abb. 46 gezeigten Ersatzschaltbild, da dieses den im niederfrequenten Bereich



ABBILDUNG 80: Ersatzschaltbild für beleuchtete Zinkoxidschichten, bestehend aus einem ohmschen Widerstand ($R_{\rm G}$), einem Konstante-Phase-Element ($Z_{\rm CPE}$), einem Parallelwiderstand $R_{\rm P}$ und einer parallelen Streukapazität ($C_{\rm P}$).

auftretenden Kurvenverlauf nicht zu modellieren vermag. Real- und Imaginärteil der Impedanz nehmen hingegen bei diesen Frequenzen beide große Werte an, wodurch die Summe der Fehlerquadrate ebenfalls groß wird. Eine Datenanpassung durch Minimieren dieser Summe führt somit zu Parametersätzen, welche keine physikalische Entsprechung besitzen. Es ergibt sich somit die Notwendigkeit, das in Abb. 46 wiedergegebene Äquivalenzschaltbild zu modifizieren. Das hieraus resultierende Schaltbild ist in Abb. 80 dargestellt. Der Widerstand $R_{\rm G}$, zusammengesetzt aus den Widerständen des Substrats und des Elektrolyten, ist mit dem Konstante-Phase-Element $Z_{\rm CPE}$, welches die Eigenschaften des Zinkoxids und der Doppelschicht beschreibt, in Reihe geschaltet. Parallel zu dieser Reihenkombination ist ein zusätzlicher Widerstand $R_{\rm P}$ vorhanden, welcher im niedrigen Frequenzbereich den Gesamtwiderstand bestimmt und bei höheren Frequenzen über das Konstante-Phase-Element kurzgeschlossen ist. Für ein solches Ersatzschaltbild ergibt sich eine Gesamtimpedanz $Z_{\rm G}$ von

$$Z_{\rm G}(\omega) = \left[\left(R_{\rm G} + \frac{1}{(i\omega)^n Y_0} \right)^{-1} + i\omega C_{\rm P} + R_{\rm P}^{-1} \right]^{-1}$$
(19)

Eine physikalische Entsprechung des Parallelwiderstands muß in Prozessen zu suchen sein, welche ausschließlich in den beleuchteten Proben auftreten.

Die bestmögliche Anpassung von Gleichung 19 an das Impedanzspektrum einer auf -300 mV polarisierten Zinkoxidelektrode (entsprechend dem in Abb. 80 dargestellten Ersatzschaltbild) ist in Abb. 81 wiedergegeben. Die einzelnen Parameter ergeben sich zu $R_{\rm G}$ = 30 Ω , Y_0 = 63 μ S s^{0,942}, n = 0,942, $C_{\rm P}$ = 9,2 nF und $R_{\rm P}$ = 1270 Ω .

Die Meßdatenanpassung beschreibt die gemessene Frequenzabhängigkeit der Impedanz hinreichend gut: Sowohl die Größe beider Impedanzanteile als auch der Verlauf des Imaginärteils im niederfrequenten Bereich werden durch das Ersatzschaltbild richtig wiedergegeben. Nur im Bereich zwischen 400 Hz und 30 kHz



ABBILDUNG 81: Realteil (oben) und Imaginärteil (unten) der Impedanz in der Darstellung nach Bode für eine auf -300 mV polarisierte, beleuchtete Zinkoxid-schicht (Δ ; durchgezogene Linie: Anpassung nach dem in Abb. 80 dargestellten Ersatzschaltbild).

errechnet sich nach dem einfachen Modell ein Imaginärteil, welcher geringfügig kleiner ausfällt als die Meßwerte. Die absolute Größe dieser Abweichung ist jedoch mit maximal 1 Ω vernachlässigbar gering und ist nur in der logarithmischen Auftragung erkennbar. Ein vergleichbarer Unterschied im Bereich von 200 Hz und 6 kHz wurde auch in den Impedanzspektren der unbeleuchteten Proben beobachtet (vgl. Abb. 47), wobei aufgrund der Potentialabhängigkeit dieser Differenz die Vermutung bestand, daß die stark vereinfachte Beschreibung der Impedanz einer Meßzelle durch diskrete Bauelemente unzureichend ist. Dennoch fällt die absolute Abweichung von den Meßdaten zu klein aus, um weitere Aussagen über ihren Ursprung zu gestatten.

Bei dem Realteil der Impedanz unbeleuchteter Elektroden tritt für Frequenzen um 15 kHz ein weiterer Unterschied gegenüber der nach dem Ersatzschaltbild errechneten Impedanz auf. In den Impedanzspektren bestrahlter Proben hingegen wird diese Abweichung nicht beobachtet. Es ist somit wahrscheinlich, daß es sich bei diesem Unterschied um ein Artefakt der Meßelektronik handelt.



ABBILDUNG 82: Potentialabhängigkeit der Parallelleitfähigkeit (Symbole) im Vergleich zu der aus dem Photostromanteil des Cyclovoltammogramms bestimmten Scheinleitfähigkeit für eine beleuchtete Zinkoxidschicht mit einer Dicke von 1,1 μ m (unterbrochene Linie).

In Abb. 82 ist die aus den Impedanzspektren gemäß dem Ersatzschaltbild bestimmte Parallelleitfähigkeit (d. h. der Kehrwert des Parallelwiderstands aus dem Ersatzschaltbild in Abb. 80) einer polychromatisch bestrahlten Zinkoxidschicht für unterschiedliche Polarisierungen dargestellt. Eine von Null verschiedene Leitfähigkeit wird nur bei Potentialen zwischen -100 mV und -550 mV beobachtet, wobei diese bei -300 mV ein Maximum durchläuft.

Ein Verhalten, welches mit einem zum Konstante-Phase-Element parallelgeschalteten Widerstand erklärt werden kann, wurde in den Impedanzspektren der unbeleuchteten Proben nicht beobachtet. Folglich muß dieser Zweig des Äquivalenzschaltbildes einen Prozeß beschreiben, an welchem die photogenerierten Ladungsträger beteiligt sind. Dabei könnte es sich beispielsweise um eine Rekombination aufgrund der zusätzlichen Löcher im beleuchteten Film oder aber um einen Ladungstransport der Elektronen zum Rückkontakt hin handeln.

Zum Vergleich mit dem Elektronentransport durch die Schicht wurde aus dem unter gleichen Beleuchtungsbedingungen aufgenommenen Cyclovoltammogramm (s. Abb. 78) der Photostromanteil bestimmt. Dies geschah durch Mitteln der bei positivem und negativem Potentialvorschub gemessenen Teilströme, wodurch sich die Beiträge des reversiblen, kapazitiven Ladevorgangs aufhoben. Durch numerische Differentiation wurde die Steigung des Photostroms $i_{\rm P}$ in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential ϕ als $di_{\rm P}/d\phi$ errechnet. Diese Größe entspricht nach dem Ohmschen Gesetz formal dem Kehrwert eines Widerstands, also einer Leitfähigkeit. Die so erhaltene Scheinleitfähigkeit ist ebenfalls in Abb. 82 dargestellt.

Ein Vergleich dieser beiden Leitfähigkeiten miteinander zeigt eine sehr gute Übereinstimmung, welche nicht nur in qualitativer Hinsicht, sondern auch bezüglich



ABBILDUNG 83: Aus dem Konstante-Phase-Element errechnete Kapazität einer Zinkoxidschicht von 1,1 μ m Dicke (\odot : beleuchtete Probe; \triangle : unbeleuchtete Probe).

der absoluten Größe ausgezeichnet ist. Eine solche Äquivalenz wird durch die Ergebnisse aller anderen Impedanzmessungen bestätigt. So ist beispielsweise der Wert der maximalen Leitfähigkeit (bei -300 mV) nur für dünne Schichten von der Filmdicke abhängig und für dickere Proben konstant. Sowohl die maximale Parallelleitfähigkeit als auch der anodische Photostrom steigen beide linear mit der Intensität des eingestrahlten Lichtes an, wobei für jede Beleuchtungsintensität das Verhältnis der beiden Steigungen zueinander gleich dem Verhältnis der jeweiligen Leitfähigkeit zum Photostrom ist. In physikalischer Hinsicht beschreibt also der in Abb. 80 dargestellte Parallelwiderstand die Modulation des Photostroms durch die anliegenden Wechselspannung.

Aus dem Konstante-Phase-Element der Meßwertanpassung kann gemäß Kapitel 3.5.3 die Kapazität der 1,1 μ m dicken, beleuchteten Zinkoxidschicht bestimmt werden; diese ist in Abb. 83 im Vergleich zu der Kapazität des unbeleuchteten Films wiedergegeben. Die Darstellung zeigt, daß der polychromatisch bestrahlte Film eine um etwa 30 % größere Kapazität besitzt als dieselbe Probe, wenn sie im Dunkeln vermessen wurde. Ein solcher Effekt wird auch für die Kapazität beobachtet, welche aus den Ergebnissen der Chronoamperometrie oder der Cyclovoltammetrie bestimmt wird (vgl. den gegenüber der unbeleuchteten Elektrode geringfügig höheren Ladestrom der bestrahlten Schicht in Abb. 78).

Bei negativen Potentialen wird kein Photostromanteil in der Stromantwort der Zinkoxidfilme beobachtet. Dies wird damit erklärt, daß es die Elektronen in leitungsbandnahen Zuständen aufgrund der geringen treibenden Kraft nicht schaffen, innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustands aus dem beleuchteten Teil der Schicht herauszugelangen. Stattdessen rekombinieren sie dort mit den Löchern. Der Unterschied zwischen der Kapazität einer beleuchteten und einer unbeleuchteten Elektrode kann bei negativen Polarisierungen somit nicht auf die Existenz zusätzlicher Ladungsträger im gesamten Volumen der Probe zurückgeführt werden, sondern muß mit Prozessen im beleuchteten Bereich des kolloidalen Films zusammenhängen. Die Größe dieses durchstrahlten Volumens der porösen Zinkoxidschichten kann aus der Eindringtiefe des Lichtes abgeschätzt werden; diese liegt im Bereich einiger hundert Nanometer (für Licht einer Wellenlänge von 360 nm beträgt sie etwa 160 nm).

Im stationären Gleichgewicht ist jedoch beim polychromatisch bestrahlten Zinkoxid die Anzahl an Elektronen im beleuchteten Bereich des Films größer als bei unbeleuchteten Schichten. Zur Kompensation dieses lokalen Überschusses an negativen Ladungsträgern im Halbleiter wird in der Doppelschicht elektrolytseitig ein Überschuß an positiven Ionen benötigt. Beispielsweise könnten Kationen durch eine Lochinjektion in den Elektrolyten und eine anschließenden Reaktion mit dem Alkohol erzeugt werden oder aber durch Migration zur Elektrodenoberfläche gelangen. Ein solcher zusätzlicher Anteil zur Doppelschichtkapazität würde in einer Erhöhung der Gesamtkapazität resultieren.

Zusätzlich ist in diesem Teil der Elektrode auch die stationäre Konzentration der Löcher höher. Dies könnte eine Verringerung der Coulombkräfte zur Folge haben, welche Elektronen aufeinander ausüben, die sich auf demselben oder auf benachbarten Teilchen befinden. Im Nanometerbereich wird innerhalb der Schicht diese abstoßende Kraft nicht vollständig durch die gegengerichtete Ladung der Ionen in der Doppelschicht abgeschirmt. Auf diese Weise wäre es möglich, durch eine von außen angelegte Spannung mehr Elektronen als im unbeleuchteten Fall auf einem Partikel speichern zu können. Sowohl die Verringerung der elektrostatischen Abstoßung als auch die elektrolytseitige Beeinflussung der Doppelschichtkapazität kann jedoch nur im beleuchteten Bereich der Schicht von Bedeutung sein, da nur dort die stationäre Konzentration photogenerierter Ladungsträger für diese Prozesse höher ist.

Eine ähnliche Kapazitätszunahme haben Hagfeldt und Mitarbeiter beim Beleuchten von kolloidalen Titandioxidschichten beobachtet [167]. Diese wurde als Verschiebung der Leitungsbandkante zu positiven Potentialen hin interpretiert. Sind in einer Probe genügend Oberflächenzustände vorhanden, welche in Bezug auf die Löcher als Haftstellen dienen, so ist die Lage des Ferminiveaus und damit auch die der Bänder nicht mehr durch die energetische Position des Ferminiveaus im Elektrolyten vorgegeben. Die Folge ist eine Verschiebung der entsprechenden Bänder. Auf diesen Prozeß können zusätzliche Zustände innerhalb der Bandlücke einen wesentlichen Einfluß ausüben, wie sie von Könenkamp und Henninger vorgeschlagen wurden [168]. Ein solches Loslösen der Bänder würde sich aber ebenfalls nur auf den Anteil der Kapazität auswirken können, zu welchem die Partikel im beleuchteten Volumen des Films beitragen.

Die beobachtete Kapazitätsänderung von etwa 30 % ist hingegen zu groß, als daß sie allein auf einem Vorgang beruhen kann, welcher nur in einem relativ kleinen Teil der Schicht von Bedeutung ist. So könnten zusätzliche kinetische Prozesse

eine Rolle spielen, welche im gesamten Volumen der Probe ablaufen, die aber stark von den Änderungen im beleuchteten Bereich abhängig sind. Dabei kann es sich beispielsweise um eine Änderung der Zusammensetzung des Porenelektrolyten handeln (ein ähnlicher Effekt ist bereits im Rahmen einer Interpretation des Konstante-Phase-Elements erwähnt worden). Die photogenerierten Ladungsträger im äußeren Teil des porösen Films könnten ein zusätzliches elektrisches Feld zur Folge haben, welches einen Massetransport im Elektrolyten entweder begünstigt oder aber verhindert. Letzteres käme einem elektrostatischen Verschließen der Porenöffnungen an der Außenseite der Schicht gleich. So würden Löcher, welche sich in Haftstellen an der Teilchenoberfläche befinden, bei geringen Porendurchmessern eine Passage von Anionen durch die Porenöffnung beschleunigen, einen Transport von Kationen jedoch erschweren.

Die Auswirkungen eines solchen Vorgangs sind wesentlich komplexer als die eines zusätzlichen Beitrags zur Doppelschichtkapazität durch Ladungsträger im beleuchteten Teil der Probe. Aufgrund der Größe des beobachteten Effekts ist jedoch ein solcher Prozeß vorzuziehen, da er Auswirkungen auf das gesamte Volumen des porösen Zinkoxidfilms zur Folge hat.

Nach Gleichung 13 beschreibt der Exponent (1 - n) die Abweichung der Kapazität eines Konstante-Phase-Elements von der eines realen Kondensators. Dieses Verhalten wurde als Entladen des kapazitiven Bauelements über eine Durchtrittsreaktion interpretiert, welche in Form eines parallel zum Kondensator geschalteten, frequenzabhängigen Widerstands Berücksichtigung findet. Die Potentialabhängigkeit des aus der Datenanpassung zugänglichen Exponenten ist in Abb. 84 für zwei unterschiedlich dicke, beleuchtete Zinkoxidfilme wiedergegeben. Zusätzlich zeigt das Diagramm den Verlauf des Exponenten für die entsprechenden Messungen im Dunkeln. Ebenso wie für die unbeleuchteten Elektroden läßt der Verlauf des Exponenten mit dem Potential im Falle der beleuchteten Zinkoxidschichten auf zwei unterschiedliche Komponenten schließen. Die eine besitzt ein Maximum bei ungefähr -200 mV, und die andere geht mit der Kapazität der Schicht einher. Bei unbeschichteten ITO-Substraten wird kein Einfluß der Beleuchtung auf die Potentialabhängigkeit des Exponenten festgestellt.

Im untersuchten Potentialbereich sind die aus den Impedanzmessungen an polychromatisch bestrahlten Proben ermittelten Exponenten größer als die der unbestrahlten Schichten. Bei den beleuchteten Elektroden ergibt sich im Vergleich zu den Messungen an unbeleuchteten Filmen für die Abhängigkeit von der Schichtdicke ein abweichendes Bild: Der Exponent bei Potentialen im Bereich zwischen 0 mV und -400 mV ist für beide unterschiedlich dicken Proben etwa gleich groß. Hingegen ist der mit der Kapazität ansteigende Anteil für die dickere Probe deutlich größer als der für die dünnere Schicht.

Die bei Polarisierungen zwischen 0 mV und -400 mV auftretende Komponente wurde mit einer Interaktion der Ladungsträger mit tiefen Haftstellen erklärt. Je größer der Exponent ist, desto stärker ist ein Entleeren dieser Zustände in Form einer Stromdurchtrittsreaktion. Dabei kann es sich beispielsweise um eine anodische Zersetzung des Halbleiters oder aber um eine Ladungsträgerinjektion in den



ABBILDUNG 84: Abhängigkeit des im kapazitiven Vorfaktor enthaltenen Exponenten (1 - n) von der Polarisierung der Elektrode; gezeigt sind die aus der Meßdatenanpassung erhaltenen Werte zweier beleuchteter Zinkoxidschichten von unterschiedlicher Dicke (\Box : 500 nm; \diamond : 1,1 μ m). Zum Vergleich sind die entsprechenden Exponenten aus den Messungen der unbeleuchteten Proben mit dargestellt (unterbrochene Linien).

Elektrolyten handeln. Bei diesen Polarisierungen wird am Rückkontakt ein Photostrom beobachtet. In diesem Potentialbereich ist somit die Elektronendichte im gesamten Volumen der Probe deutlich höher als bei unbeleuchteten Elektroden. Der Photostrom ist für dickere Schichten von der Filmdicke unabhängig, die Elektronendichte ist in Proben unterschiedlicher Dicke somit annähernd gleich groß. Bei einer höheren Elektronenkonzentration (d. h. bei Beleuchtung) kann ebenfalls davon ausgegangen werden, daß mehr Ladungsträger in Haftstellen lokalisiert sind als bei einer niedrigeren Konzentration (im Dunkeln). Dies hat gemäß einem kinetischen Bild zur Folge, daß die faradayschen Durchtrittsreaktionen der Elektronen aus den Haftstellen heraus zunehmen und der Exponent somit schichtdickenunabhängig stärker von Null abweicht. Wie die aus der Meßdatenanpassung bestimmte Kapazität der Elektrode bei diesen Potentialen zeigt, ist die absolute Konzentration an tiefen Haftstellen auch bei den beleuchteten Proben relativ gering. Das Ansteigen des Exponenten mit der Kapazität wurde mit der Besetzung leitungsbandnaher Zustände erklärt. Bei Polarisierungen negativ von -500 mV gelangen keine photogenerierten Ladungsträger zum Rückkontakt. Die Zunahme von Stromdurchtrittsreaktionen in diesem Potentialbereich muß somit auf Prozesse zurückzuführen sein, welche einerseits nur im beleuchteten Teil der Elektrode auftreten können, andererseits um so stärker sind, je dicker die oxidischen Filme sind. Als ein solcher Effekt wurde ein elektrostatischer Einfluß auf den Ionentransport in die Poren hinein vorgeschlagen. Dieser könnte auf Ladungsträger zurückzuführen sein, welche stationär in Haftstellen an der Teilchenoberfläche lokalisiert sind und so einen Durchtritt von gleichnamig geladenen Ionen im Elektrolyten durch die äußere Porenöffnung verhindern können. Im Falle eines konstanten teilchenbezogenen Stoffumsatzes sind die Auswirkungen auf die absolute Ionenmenge in den Poren um so größer, je größer eine "verschlossene" Pore ist und somit auch je dicker die Schicht ist. Dies könnte die Abschirmung durch die Doppelschicht für die auf den Kolloiden befindlichen Elektronen verringern. Die Folge wäre aufgrund des elektrostatischen Energiegewinns eine schnellere Ladungsträgerinjektion in den Elektrolyten und somit eine schichtdickenabhängige Zunahme der Durchtrittsreaktionen.

Ebenfalls könnte das mit der Kapazität einhergehende Ansteigen des Exponenten auch auf die bei negativen Polarisierungen auftretende Zunahme der bandkantennahen Fluoreszenz zurückzuführen sein. Ein solcher Vorgang hat ebenso wie faradaysche Durchtrittsreaktionen eine Verringerung der absoluten Elektronenmenge in leitungsbandnahen Zuständen zur Folge. Aus diesem Grund könnte er formal als ohmscher Prozeß in den Impedanzspektren zutage treten.

In der Literatur finden sich viele Ansätze, welche die Impedanz beleuchteter Halbleiterelektroden nach unterschiedlichen Modellen interpretieren. Ausgangspunkt dieser Überlegungen ist in den meisten Fällen die parallele Gesamtkapazität $C_{\rm G}$, welche für eine bei der Frequenz ν durchgeführte Messung aus dem negativen Imaginärteil $\Im(Z)$ der Impedanz bestimmt wird zu

$$C_{\rm G} = -2\pi\nu\,\Im(Z) \qquad . \tag{20}$$

Abb. 85 zeigt die aus der Impedanz errechnete Gesamtkapazität einer beleuchteten 1,1 μ m dicken Zinkoxidschicht mit einer Fläche von 1,3 cm² in Abhängigkeit von der anliegenden Spannung. Zum Vergleich ist ebenfalls die parallele Gesamtkapazität der unbestrahlten Elektrode gezeigt. (Es sei darauf hingewiesen, daß die dargestellten Daten nicht auf die Elektrodenfläche bezogen sind.)

Die aus der Impedanz der unbeleuchteten Probe berechnete Kapazität ist bei Frequenzen unterhalb von etwa 10 kHz von der Frequenz unabhängig. Diese Kapazität zeigt eine gute Übereinstimmung mit den aus dem Konstante-Phase-Element errechneten Werten. Bei höheren Frequenzen nimmt die Kapazität über den gesamten Potentialbereich stark ab, was auf die parallele Streukapazität zurückzuführen ist. Die parallele Kapazität der polychromatisch bestrahlten Elektrode stimmt bei Frequenzen oberhalb von etwa 3 Hz ebenfalls gut mit der durch Meßdatenanpassung aus dem Konstante-Phase-Element erhaltenen Reihenkapazität überein. Für niedrigere Meßfrequenzen wird hingegen bei Polarisierungen zwischen -100 mV und -500 mV ein zusätzlicher Beitrag zur Kapazität beobachtet. Dieser besitzt bei etwa -250 mV ein Maximum, welches um so größer ist, je kleiner die Frequenz ist. Ähnliche Resultate wurden von Schoenmakers und Mitarbeitern auch für einkristalline Zinkoxidelektroden beschrieben [132].

Es existieren verschiedene Ansätze, diesen zusätzlichen Anteil an der Parallelkapazität zu erklären. Im einfachsten Fall wird dieser der Kapazität von Oberflächenzuständen zugeschrieben, welche im Ersatzschaltbild parallel zur Kapazität der Raumladungszone bzw. der Helmholtzschicht angeordnet ist [169]. Aus


ABBILDUNG 85: Aus dem Imaginärteil der Impedanz für unterschiedliche Frequenzen errechnete Gesamtkapazität einer Zinkoxidschicht, aufgenommen im Dunkeln (unterbrochene Linie, 1 Hz-3 Hz) und bei polychromatischer Bestrahlung (durchgezogene Linien, von oben nach unten: 1,0 Hz, 1,3 Hz, 1,8 Hz, 2,4 Hz und 3,3 Hz).

der Größe dieser Kapazität wird dann durch Integration eine Zustandsdichte errechnet. Komplexere Modelle beruhen auf einer kinetischen Interpretation dieser zusätzlichen Kapazität. Allongue und Cachet schlagen beispielsweise einen Mechanismus vor, welcher ein Besetzen und Entleeren von elektronischen Haftstellen an der Phasengrenze sowie eine Reduktion des Elektrolyten aus diesen Zuständen heraus beinhaltet [170]. Vanmaekelbergh und Cardon berücksichtigen eine komplizierte anodische Zersetzung des Halbleiters über mehrere Zwischenstufen, an welcher ebenfalls besetzbare Oberflächenzustände beteiligt sind [171]. Eine qualitativ gleichwertige Deutung liefert das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Ersatzschaltbild durch die Kombination des Konstante-Phase-Elements mit dem Parallelwiderstand. Die Meßdatenanpassung der Impedanzspektren nach dieser Äquivalenzschaltung berücksichtigt ebenfalls den niederfrequenten Impedanzanteil in zufriedenstellendem Maße (vgl. durchgezogene Linie in Abb. 81). Eine solche Beschreibung ist natürlich nur phänomenologisch. Die komplexen, kinetischen Modelle könnten somit eventuell als Erklärung für die Potentialabhängigkeit des stationären Photostroms herangezogen werden.

Zusammenfassung: Die Impedanz polychromatisch bestrahlter Zinkoxidschichten bei unterschiedlichen Polarisierungen kann unter Zuhilfenahme eines erweiterten Ersatzschaltbildes hinreichend gut simuliert werden. Im Unterschied zu den Impedanzmessungen unbeleuchteter Elektroden wird parallel zur Helmholtzkapazität ein Scheinwiderstand gefunden, welcher die Potentialabhängigkeit des Photostroms berücksichtigt. Außerdem tritt durch das Beleuchten eine Zunahme der Gesamtkapazität der Schicht auf, welche sich aufgrund ihrer Größe und Schichtdickenabhängigkeit nicht entsprechend dem klassischen Bild eines einkristallinen Halbleiters erklären läßt. Als zugrundeliegender Mechanismus für den Anstieg der Kapazität wird ein elektrostatisches Verschließen der Poren an der äußeren Oberfläche des Zinkoxidfilms durch die im beleuchteten Teil der Elektrode erzeugten Ladungsträgerpaare vorgeschlagen.

3.7.3 Transiente Photoströme

Bei den zeitaufgelösten Photostromexperimenten wird eine Halbleiterelektrode mit einem Laserpuls von kurzer Dauer angeregt. Es entsteht jeweils nur eine begrenzte Menge an Ladungsträgern, welche entweder rekombinieren, mit dem Elektrolyten reagieren oder sich aber in der Schicht verteilen und schließlich am Rückkontakt zeitaufgelöst detektiert werden können.

Im folgenden wird zunächst anhand eines Vergleichs der bei nanoporösen Zinkoxidelektroden auftretenden transienten Photoströme mit den Photostromsignalen eines unbeschichteten ITO-Substrats sowie eines Zinkoxid-Einkristalls ein einfaches Modell aufgestellt, in welchem der Ladungstransport durch die gesamte Elektrode von zwei einzelnen Teilprozessen repräsentiert wird. Der zeitliche Verlauf des gesamten Photostroms ist gemäß dieser Vorstellung durch drei Anpassungsparameter vollständig charakterisiert.

Im darauffolgenden Abschnitt werden Untersuchungen zur Abhängigkeit des Photostroms von der Dicke der Zinkoxidschicht beschrieben. Anhand der Ergebnisse dieser Messungen wird für den Transport der Elektronen durch den kolloidalen Zinkoxidfilm ein diffusiver Prozeß formuliert, nach welchem unter Zuhilfenahme eines der Anpassungsparameter ein effektiver Diffusionskoeffizient abgeschätzt werden kann. Zusätzliche Informationen über diesen Diffusionsprozeß werden aus den Resultaten von Experimenten gewonnen, welche bei verschiedenen Leitsalzkonzentrationen des Elektrolyten durchgeführt wurden. Allgemeinere Aussagen über den Ladungstransport ermöglichen darüberhinaus die Ergebnisse von Messungen des transienten Photopotentials und Photostroms in Abhängigkeit von der Laserintensität und der Konzentration der Lochfänger.

Transiente Photostrommessungen bei unterschiedlichen Meßtemperaturen lassen darauf schließen, daß es sich bei dem Transport der Elektronen durch die Schicht um einen multiplen Tunnelprozeß handelt. Der effektive Diffusionskoeffizient kann gemäß dieser Theorie Informationen über die Potentialbarriere liefern. Des weiteren werden Photostrommessungen bei unterschiedlichen pH-Werten beschrieben. Diese ermöglichen Rückschlüsse auf die physikalische Natur der Tunnelbarriere. In diesem Zusammenhang wird die Abhängigkeit der Barrierenhöhe von der anliegenden Spannung diskutiert.

Die Abhängigkeit der transienten Photoströme von der Sintertemperatur der Elektroden (und somit auch – unter anderem – von der Teilchengröße) liefert die noch fehlenden Hinweise auf die Höhe und Ausdehnung des Potentialwalls an



ABBILDUNG 86: Transiente Photostromdichte einer 110 nm dicken Zinkoxidschicht bei einer Polarisierung von +200 mV. Zum Vergleich ist die Photostromdichte einer unbeschichteten ITO-Elektrode sowie die Meßdatenanpassung einer Exponentialfunktion (dickere Linie) ebenfalls dargestellt. Die Laserintensität betrug bei beiden Messungen 30 μ J/cm² pro Puls.

der Grenzfläche zwischen zwei Partikeln. Abschließend wird das im Rahmen dieser Arbeit aufgestellte Modell für einen Ladungstransport durch kolloidale Zinkoxidschichten mit anderen Ansätzen für einen derartigen Transport aus der Literatur verglichen.

Grundlegende Untersuchungen zum Ladungstransport: Wie die unter stationärer Beleuchtung durchgeführten Untersuchungen gezeigt haben, ist der Photostrom bei positiven Potentialen von der angelegten Spannung unabhängig. In Abb. 86 ist das bei einer Polarisierung von +200 mV aufgenommene transiente Photostromsignal einer dünnen Zinkoxidschicht (110 nm) dargestellt. Der Strom besitzt aufgrund der anodischen Stromrichtung ein negatives Vorzeichen. Ebenfalls gibt das Diagramm den Photostrom einer unbeschichteten ITO-Elektrode wieder. Beide Proben weisen einen maximalen Photostrom unmittelbar nach dem Laserpuls auf. Messungen auf einer kleineren Zeitskala zeigen, daß in beiden Fällen der Anstieg des Photostroms schneller als 1 μ s ist und somit unterhalb der maximalen (verläßlichen) Zeitauflösung des Potentiostaten liegt. Die von den jeweiligen Elektroden geflossene Ladung unterscheidet sich um mehr als eine Größenordnung. Das Abklingen des Stromes folgt bei beiden Proben einer Exponentialfunktion. Die entsprechende bestmögliche Anpassung für die Zinkoxidschicht ist in Abb. 86 ebenfalls wiedergegeben. Der bei einer ITO-Elektrode und der bei einer dünnen Zinkoxidelektrode auftretende transiente Photostrom ähnelt demnach dem Entladevorgang eines Kondensators über einen Widerstand. Die Meßdatenanpassung ergibt für beide Elektroden Zeitkonstanten um 300 μ s.



ABBILDUNG 87: Transiente Photostromdichte unterschiedlich dicker Zinkoxidschichten bei einer Polarisierung von +200 mV und einer Laserintensität von $30 \ \mu\text{J/cm}^2$ pro Puls.

In Abb. 87 sind die Stromdichtekurven für Zinkoxidschichten unterschiedlicher Dicke bei einer Polarisierung von +200 mV wiedergegeben. Nach dem Laserpuls steigt der Strom auf einen Maximalwert an und fällt dann langsam wieder auf Null ab. Der Anstieg ist um so schneller, je dünner die Probe ist. Bei der dünnsten Probe (500 nm) ist die maximale Stromdichte nach 50 μ s erreicht, beim dicksten Film (2,1 μ m) erst nach etwa 500 μ s. Das Abklingen des Photostroms verläuft für alle Zinkoxidschichten hingegen etwa gleich schnell. Die insgesamt geflossene Ladungsmenge nimmt dabei mit steigender Filmdicke ab.

Unter Berücksichtigung der Absorption des Substrats läßt sich aus dem Absorptionsspektrum einer Zinkoxidschicht bekannter Schichtdicke für Licht einer Wellenlänge von 266 nm eine Eindringtiefe von etwa 90 nm bestimmen. Diese ist deutlich kleiner als die Schichtdicke der Proben, deren transienten Photoströme in Abb. 87 dargestellt sind. Es kann somit davon ausgegangen werden, daß der Laserblitz nur in einem kleinen Bereich an der äußeren Oberfläche einer solchen Schicht Ladungsträger anregt und diese dann durch den partikulären Film und das Substrat hindurch zum Rückkontakt wandern müssen, damit ein Stromfluß beobachtet werden kann. Bei der dünnen Zinkoxidelektrode, deren Photostrom Abb. 86 wiedergibt, ist die Eindringtiefe des Lichts nur um weniges größer als die Dicke der Halbleiterschicht. In diesem Fall tritt unmittelbar nach dem Laserblitz ein maximaler Stromfluß auf. Es ist somit wahrscheinlich, daß das schichtdickenabhängige Ansteigen des Photostroms innerhalb der ersten Millisekunde nach dem Laserpuls den Transportprozeß durch die Zinkoxidelektrode beschreibt. Bei einem dünnen Film werden mit Hilfe des Lasers Elektronen und Löcher in der gesamten Probe angeregt. Es erreichen viele Elektronen fast instantan den Rück-



ABBILDUNG 88: Transiente Photostromdichte einer 1,1 μ m dicken Zinkoxidschichten bei unterschiedlichen Polarisierungen (0 mV, -50 mV und -200 mV: durchgezogene Linien; -250 mV, -300 mV, -400 mV und -550 mV: unterbrochene Linien); die Laserintensität betrug jeweils 30 μ J/cm² pro Puls.

kontakt, und somit ist die Photostromdichte hoch. Bei den dickeren Schichten dauert es hingegen einige Zeit, bevor die ersten Ladungsträger zum Rückkontakt gelangen. Die Zeit, nach welcher das Maximum erreicht ist, stimmt gut mit der Anstiegszeit der transienten Photospannung von 150 μ s überein, welche Hotchandani und Kamat für partikuläre Zinkoxidproben bei höheren Beleuchtungsintensitäten gefunden haben [37].

Am Abklingen des Photostroms muß ein langsamerer Transport beteiligt sein, welcher von der Filmdicke unabhängig ist. Dieser Prozeß besitzt für die dünnste Zinkoxidelektrode eine Zeitkonstante, welche von derselben Größenordnung ist wie die Zeitkonstante einer unbeschichteten ITO-Elektrode.

Abb. 88 zeigt die transienten Photostromdichten einer 1,1 μ m dicken Zinkoxidprobe bei verschiedenen Polarisierungen. Positiv eines Potentials von 0 mV ist der zeitliche Photostromverlauf von der angelegten Spannung unabhängig. Zwischen einem Potential von -50 mV und -200 mV nimmt die maximale Photostromdichte zu. Wird das Potential der Elektrode noch weiter in negative Richtung verschoben, so nimmt die Intensität des Photostromsignals wieder ab. Negativ von etwa -550 mV ist kein Photostrom mehr zu messen. Dieses Potential stimmt gut mit dem überein, bei welchem auch in den stationären Messungen kein Photostrom mehr beobachtet wird.

Gleichzeitig verschiebt sich negativ von 0 mV das Maximum der Photostromdichte kontinuierlich zu kürzeren Zeiten. Negativ einer Polarisierung von etwa -450 mV ist der Anstieg zu schnell, als daß er vom Potentiostaten noch verläßlich aufgelöst werden kann. Zusätzlich erscheint bei diesen Potentialen in den Photoströmen eine sehr langsame Komponente von geringer Intensität. Eine vergleich-



ABBILDUNG 89: Transiente Photostromdichte einer 1,1 μ m dicken Zinkoxidschicht bei unterschiedlichen Polarisierungen (0 mV, -50 mV und -200 mV: durchgezogene Linien; -250 mV, -300 mV, -400 mV und -550 mV: unterbrochene Linien); die Laserintensität betrug jeweils 30 μ J/cm² pro Puls.

bare Abhängigkeit des Photostroms von der anliegenden Spannung wurde auch bei transienten Messungen an nanoporösen Titandioxidfilmen beobachtet [172]. In Abb. 89 sind die zeitaufgelösten Photoströme der 1,1 μ m dicken Zinkoxidelektrode bei denselben Polarisierungen wie in Abb. 88 dargestellt. Um den Anstieg des Photostroms bei negativen Polarisierungen verfolgen zu können, erfolgte die Aufnahme der Transienten in einem kleineren Zeitfenster.

Einige Proben weisen unmittelbar nach dem Laserpuls eine Stromspitze auf, welche nach etwa 4 μ s wieder vollständig abgeklungen ist. Ein solcher Photostromanteil wurde bereits für Zinkoxidelektroden aufgrund der Potentialabhängigkeit dieses Stromes als schneller Transport über flache Haftstellen gedeutet [81]. Solbrand und Mitarbeiter beobachten eine solche schnelle Komponente auch bei den Photostromtransienten nanokristalliner Titandioxidelektroden [173]. Die Autoren interpretieren den zugrundeliegenden Vorgang als schnelle Bewegung der Elektronen in die Schicht hinein infolge einer starken elektrostatischen Abstoßung der Elektronen untereinander im beleuchteten Teil des Films. Da die Löcher zu diesem Zeitpunkt bereits in Haftstellen eingefangen sind, kommt es zu einer Verschiebung des Ladungsschwerpunktes, gefolgt von einer Reorganisation der Ionen im elektrolytseitigen Teil der Doppelschicht; dieser Vorgang tritt als Stromfluß in Erscheinung.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Elektroden ist die Intensität und die Zeitkonstante dieses anfänglichen Stromes deutlich geringer als bei den anderen in der Literatur beschriebenen Photoströmen. Zudem wurde dieses Signal nicht bei allen Proben beobachtet. Der Zeitraum, in welchem diese Signalspitze auftritt, ist nur um ein Weniges größer als die Einregelzeit des Potentiostaten. Letztere hängt für alle unterschiedlichen Konstruktionen vom Widerstand und der kapazitiven Last der Meßzelle inklusive der Elektroden ab. Somit ist eine starke Verzerrung des zeitlichen Verlaufs dieses Stromanteils wahrscheinlich. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß es sich bei diesem sogar vollständig um ein Artefakt der Meßelektronik handelt. Da zudem die über diesen Kanal transportierte Ladungsmenge gering ist, sei aufgrund dieser instrumentellen Unsicherheit auf eine Interpretation dieses Signals verzichtet.

Der Anstieg des Photostroms steht mit dem Transport der Elektronen durch die Schicht in Verbindung. Wie die cyclovoltammetrischen Untersuchungen gezeigt haben, existieren in der Schicht Zustände, welche bei Potentialen negativ von etwa -350 mV über den Rückkontakt aufgefüllt werden können. Mit steigender stationärer Elektronenkonzentration wird demzufolge der Transport durch die Zinkoxidschicht schneller.

Die dünnste Elektrode wird fast vollständig vom Laser durchleuchtet. Aus diesem Grund weist diese über die gesamte Dicke eine Vielzahl Elektronen in leitungsbandnahen Zuständen auf. Durch diese lokal hohe Elektronenkonzentration läuft der Transport durch den Film schneller ab. Deshalb wird der maximale Photostrom unmittelbar nach der Anregung beobachtet. Im Unterschied dazu wird bei den dickeren Filmen nur ein kleiner Teil der Probe an der äußeren Oberfläche beleuchtet. Die photogenerierten Elektronen müssen erst durch den unbeleuchteten Bereich hindurchgelangen, bevor sie den Rückkontakt erreichen können. In diesem Gebiet verläuft der Transport jedoch aufgrund der niedrigeren Elektronenkonzentration langsamer als im beleuchteten Teil des Films. Deshalb gelangen die meisten Ladungsträger erst nach einer gewissen Zeit zum Rückkontakt.

Die Elektrode unterteilt sich somit in drei Bereiche, in welchen ein Ladungsträgertransport unterschiedlich schnell vonstatten geht: Im ersten Bereich, dem beleuchteten Volumen der Schicht, bildet sich während des Laserpulses (mit einer Dauer von 10 ns) ein exponentielles Konzentrationsprofil für die angeregten Elektronen aus. Wie der schnelle Anstieg des Photostroms für die dünnste Elektrode zeigt, verlassen die Ladungsträger diesen kleinen Bereich der Schicht aufgrund der starken elektrostatischen Abstoßung in einem recht kurzen Zeitraum. Dieser Prozeß läuft jedoch zu schnell ab, als daß er in den Photoströmen in hinreichender Zeitauflösung gemessen werden kann. So gelangen sie in den unbeleuchteten Teil des Zinkoxidfilms, den zweiten Bereich. Der eigentliche Transport durch den Film ereignet sich für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichtdicken im Verlauf von maximal einer Millisekunde. Am Ende dieses Vorgangs erreichen die Ladungsträger die ITO-Schicht, den dritten Bereich, welchen sie auf ihrem Weg zum Rückkontakt ebenfalls durchqueren müssen. Der Transport durch das Substrat ist relativ langsam und für das potential- und dickenunabhängige Abklingen des Photostroms verantwortlich.

Mit diesen Beobachtungen läßt sich ein stark vereinfachtes, phänomenologisches Modell für eine Bewegung der Ladungsträger durch eine nanoporöse Zinkoxidschicht auf einer ITO-Elektrode formulieren. Der gesamte Transport wird in zwei unterschiedliche Einzelprozesse aufgeteilt, welche voneinander abhängen: Der eine beschränkt sich auf die Vorgänge im Zinkoxid, der andere auf die im Substrat. Beide Abläufe werden vereinfacht als Entladen je eines Kondensators über einen Widerstand beschrieben. Im Falle des Zinkoxids wird die Kapazität während des Laserpulses aufgefüllt, beim ITO-Substrat hingegen über den Ladungstransport durch das Zinkoxid. Auf eine separate Berücksichtigung des Transports durch den beleuchteten Teil der Elektrode wird bei diesem einfachen Modell verzichtet. Dieser ist implizit in der Beschreibung des Ladungstransports durch die gesamte Zinkoxidschicht enthalten.

Im Zinkoxidfilm ist gemäß dem gewählten Modell die zeitliche Änderung der Elektronen-Konzentration zu derem Absolutwert proportional, wobei der Proportionalitätsfaktor k_1 sei. Es gilt somit

$$\frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}t} = -k_1 n_1 \qquad . \tag{21}$$

Hierbei beschreibt n_1 die Konzentration an Elektronen, welche sich an der geometrischen Oberfläche der Schicht in leitungsbandnahen Zuständen des Zinkoxids befinden. Die Konzentration der Elektronen, welche sich im Zinkoxid direkt an der Phasengrenze zum ITO-Substrat befinden, ist durch \tilde{n}_1 gegeben. Ein ähnlicher Prozeß läßt sich auch für den Ladungsträgertransport durch das Substrat formulieren. Die Elektronen-Konzentration im ITO-Film an der Grenze zum Zinkoxid sei n_2 und die am Rückkontakt vorliegende \tilde{n}_2 . Aufgrund des sehr guten elektrischen Kontakts zwischen beiden Phasen gilt $\tilde{n}_1 = n_2$. Mit dem Proportionalitätsfaktor k_2 für die zeitliche Änderung der Elektronen-Konzentration im Substrat

$$\frac{\mathrm{d}n_2}{\mathrm{d}t} = k_1 n_1 - k_2 n_2 \qquad \text{und} \tag{22}$$

$$\frac{\mathrm{d}n_2}{\mathrm{d}t} = k_2 n_2 \qquad . \tag{23}$$

Ein solcher Ladungstransport durch die Elektrode ist schematisch in Abb. 90 dargestellt. Für den Transport der Elektronen durch die kolloidalen Zinkoxidteilchen sind exemplarisch zwei Strompfade wiedergegeben. Aus kinetischer Sicht entspricht dieser gesamte Transport einer Folgereaktion erster Ordnung. Unter der Annahme, daß der Rückkontakt nicht beleuchtet ist und daß somit für die Anfangskonzentration der Elektronen im ITO-Substrat $n_2^0 = 0$ gilt, sind die Differentialgleichungen 21, 22 und 23 exakt lösbar [174]. Es ergibt sich für den zeitlichen Verlauf der einzelnen Konzentrationen

$$n_1(t) = n_1^0 e^{-k_1 t} , (24)$$

$$\tilde{n}_1(t) = n_2(t) = \frac{k_1 n_1^0}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right) \quad \text{und}$$
(25)

$$\tilde{n}_{2}(t) = \frac{n_{1}^{0}}{k_{2} - k_{1}} \left[k_{2} \left(1 - e^{-k_{1}t} \right) - k_{1} \left(1 - e^{-k_{2}t} \right) \right] \qquad .$$
(26)



ABBILDUNG 90: Schematische Darstellung des Elektronentransports durch eine mit Zinkoxidkolloiden beschichtete ITO-Elektrode. Die Geschwindigkeitskonstante k_1 beschreibt den Transport durch das Zinkoxid, die Geschwindigkeitskonstante k_2 den durch das Substrat.

Letztendlich sind für die zeitabhängigen Messungen der Photostromdichte nicht die absoluten Konzentrationen interessant, sondern deren zeitliche Änderung. Nach den Gleichungen 23 und 25 errechnet sich der Photostrom $i_{\rm P}(t)$ aus der Änderung der Elektronen-Konzentration am Rückkontakt d $\tilde{n}_2/{\rm d}t$ zu

$$i_{\rm P}(t) = \frac{e \, n_1^0}{1/k_2 - 1/k_1} \left(e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t} \right) \qquad . \tag{27}$$

Hierbei ist e die Elementarladung, welche aufgrund der Umrechnung von Gleichung 23 in die geflossene Ladung Verwendung finden muß. Das resultierende Modell ist zunächst rein phänomenologisch. Es besagt zwar, nach welcher Gesetzmäßigkeit ein Transport durch die Schicht erfolgt, erfordert aber keine Annahmen über den Ursprung eines solchen Prozesses. Diese Informationen stecken implizit in den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 .

Zuletzt sei noch auf einen offensichtlichen Mangel dieser Interpretation hingewiesen: Im Gegensatz zu anderen Transportmodellen berücksichtigt das gewählte Modell keine räumliche Verteilung der Elektronen in der Schicht, sondern beschränkt sich auf eine Beschreibung der Elektronen-Konzentrationen an den entsprechenden Phasengrenzen.



ABBILDUNG 91: Transiente Photostromdichte einer 1,1 μ m dicken Zinkoxidschichten bei unterschiedlichen Polarisierungen (durchgezogene Linien: 0 mV, -200 mV, -250 mV und -400 mV). Im Vergleich dazu sind die jeweils besten Meßwertanpassungen (unterbrochene Linien) ebenfalls dargestellt. Die Laserintensität betrug bei jeder Messung 30 μ J/cm² pro Puls.

Eine numerische Anpassung von Gleichung 27 an die Meßdaten ergibt für jeden Datensatz die entsprechenden Parametersätze. In Abb. 91 sind die transienten Photostromdichten einer Zinkoxidschicht bei verschiedenen Polarisierungen im Vergleich zu den jeweils besten Anpassungen nach Gleichung 27 dargestellt. Das Modell beschreibt den Ladungstransport für Potentiale positiv von -250 mV relativ gut. Negativ von dieser Polarisierung weisen die durch die Datenanpassung erhaltenen Kurven geringfügige Abweichungen von den Meßwerten auf, welche unmittelbar nach dem Laserpuls am größten sind. Bei diesen Potentialen trägt eine zusätzliche Komponente zum Gesamtstrom bei, deren zeitliches Abklingen einer Exponentialfunktion folgt. Die Geschwindigkeitskonstante dieser abklingenden Stromkomponente ist kleiner als k_2 . Der Potentialbereich, in dem dieser zweite Stromkanal von Bedeutung ist, entspricht ungefähr dem, in welchem bei den impedanzspektroskopischen Untersuchungen ein zusätzlicher Beitrag zur Parallelkapazität und zum Exponenten des Konstante-Phase-Elements gefunden wurde.

Für den Fall, daß nur der Transport durch eines der beiden Materialien betrachtet wird (bzw. daß die Ladungsträger sehr schnell durch die jeweils andere Phase hindurchgelangen können, woraus $k_2 \gg k_1$ folgt), vereinfacht sich Gleichung 27 zu

$$i_{\rm P}(t) = e \, k_1 \, n_1^0 \, {\rm e}^{-k_1 t}$$
 (28)

Gleichung 28 kann bei der Auswertung der transienten Photoströme eines Zinkoxid-Einkristalls und eines unbeschichteten ITO-Substrats eingesetzt werden. Die aus einer Anpassung der Meßdaten nach dieser Gleichung erhaltenen Geschwin-



ABBILDUNG 92: Geschwindigkeitskonstanten (oben) und Anfangsamplituden (unten) für den Photostrom einer einkristallinen Zinkoxidelektrode (\odot) und eines unbeschichteten ITO-Substrats (\Box), bestimmt nach Gleichung 28. Die Bestrahlungsintensität pro Laserpuls betrug für die ITO-Probe 65 μ J/cm² und für den Einkristall 450 μ J/cm².

digkeitskonstanten k_1 und Anfangsamplituden n_1^0 sind für diese beiden Elektroden in Abb. 92 in logarithmischer Auftragung dargestellt. Wie aus dem unteren Teil der Abbildung ersichtlich, ist der Anfangsstrom und somit der gesamte Photostrom der einkristallinen Zinkoxidelektrode um zwei Größenordnungen kleiner als der einer ITO-Schicht. Da es wegen der kleinen Ströme experimentell schwierig war, überhaupt eine Stromantwort zu messen, wurde für beide Untersuchungen eine höhere Bestrahlungsintensität gewählt als für die anderen Experimente. Aufgrund der Probengeometrie des Einkristalls konnte die beleuchtete Fläche des hexagonalen Zinkoxidkristalls nur grob abgeschätzt werden. Aus diesem Grund ist es ebenfalls schwierig, die von den Elektronen zurückgelegte Wegstrecke durch das Zinkoxid zu bestimmen.

Der obere Teil von Abb. 92 zeigt, daß die Geschwindigkeitskonstanten für einen Elektronentransport durch beide Elektroden von der anliegenden Spannung mehr oder weniger unabhängig sind. Sie betragen im Mittel für das Zinkoxid 56000 s⁻¹ und für den ITO-Film 8000 s⁻¹. Der Ladungstransport durch die Zinkoxidelektro-



ABBILDUNG 93: Anfangsamplituden der transienten Photostromdichte einer 1,1 μ m dicken Zinkoxidschicht, erhalten aus einer Meßdatenanpassung nach Gleichung 27 (ausgefüllte Symbole). Zum Vergleich ist ebenfalls der Verlauf der äußeren Quantenausbeute des stationären Photostroms mit dem Potential (unterbrochene Linie) sowie die durch Integration der Photoströme bestimmte geflossene Ladung (Kreuze) dargestellt.

de ist also um fast eine Größenordnung schneller als der durch die ITO-Schicht, was auf die höhere Beweglichkeit der Elektronen im Leitungsband des Einkristalls zurückzuführen ist. Im Falle von einkristallinen Halbleitern bei Polarisierungen bis zu einigen Volt besitzt das Elektrodenpotential nur Auswirkungen auf die Bewegung der Ladungsträger im elektrischen Feld innerhalb der Raumladungszone. Der Transport im Volumen des Halbleiters kann durch die anliegende Spannung nicht beeinflußt werden. Da die Raumladungszone eine Ausdehnung von nur einigen Mikrometern besitzt und sie somit nur einen kleinen Teil der zurückzulegenden Wegstrecke ausmacht, ist die effektive Geschwindigkeitskonstante für den Elektronentransport im Zinkoxid-Einkristall von der Polarisierung unabhängig. Wie durch Integration von Gleichung 28 gezeigt werden kann, entspricht der Anpassungsparameter n_1^0 der Ladungsmenge, welche insgesamt über den durch dieses Modell beschriebenen Transportkanal fließt. Wie im unteren Teil von Abb. 92 wiedergegeben, nimmt diese für beide Proben kontinuierlich ab, je negativer das Potential ist und je kleiner somit die treibende Kraft einer Ladungsträgertrennung ist. Beide Meßreihen liefern Vergleichswerte für einen Ladungsträgertransport durch nanoporöse Systeme.

In Abb. 88 sind die transienten Photostromdichten einer 1,1 μ m dicken Zinkoxidschicht dargestellt. Aus diesen Daten können mittels einer Anpassung von Gleichung 27 ebenfalls Geschwindigkeitskonstanten und Anfangsamplituden gewonnen wurden. Abb. 93 gibt die nach einer solchen Anpassung erhaltenen Anfangsamplituden n_1^0 der Stromdichte wieder. Diese entsprechen jeweils der Ladung, welche nach dem durch Gleichung 27 beschriebenen Modell transportiert wird. Zusätzlich sind die Quantenausbeute des stationären Photostroms sowie die insgesamt geflossene Ladung dargestellt, welche durch numerische Integration des transienten Photostroms bestimmt wurde. Bei positiven Polarisierungen sind alle drei Meßkurven von der anliegenden Spannung unabhängig, negativ von etwa -200 mV nehmen sie um so stärker ab, je negativer das Elektrodenpotential ist. Der Verlauf der insgesamt geflossenen Ladung bei negativen Polarisierungen läßt sich genauso wie der Verlauf der stationären Photostrom-Quantenausbeute mit einer Abnahme der treibenden Kraft des Ladungstransports interpretieren. Da-

durch bleibt das photogenerierte Elektron länger im beleuchteten Teil der Elektrode, weshalb die Wahrscheinlichkeit für eine Rekombination steigt und demzufolge die Höhe des Photostroms abnimmt.

Im Gegensatz zu den stationären Quantenausbeuten durchläuft die in den zeitaufgelösten Untersuchungen geflossene Ladung genauso sowie die Amplitude jedoch bei Polarisierungen um -150 mV ein Maximum. Die Intensität des Laserpulses von 30 μ J, entspricht etwa 67 pmol/cm² Photonen einer Wellenlänge von 266 nm entspricht. Bei einer Quantenausbeute von 100 % würde ein Laserpuls somit einen Ladungsfluß von 6,4 μ C/cm² zur Folge haben. Daraus ergibt sich für die 1,1 μ m dicke Zinkoxidprobe am Maximum (bei -150 mV) eine äußere Quantenausbeute von 6,7 %. Dieser Wert ist deutlich niedriger als die entsprechende Quantenausbeute im stationären Fall von etwa 25 %.

Beim Transport eines einzelnen Ladungsträgerpakets durch die Schicht sind demnach die in Konkurrenz zu einem Photostrom ablaufenden Rekombinationsmechanismen effizienter als bei einem kontinuierlichen Elektronenfluß aufgrund stationärer Anregung. Dieser Sachverhalt könnte damit erklärt werden, daß bei einem Elektrodenpotential um -150 mV einige der Rekombinationsprozesse nur unter Beteiligung von bestimmten Rekombinationszentren ablaufen können, welche im Halbleitermaterial nur in begrenzter Anzahl zur Verfügung stehen. Wenn pro Zeitintervall mehr Ladungsträgerpaare generiert werden als über diese Zentren rekombinieren, so wäre beim stationären Photostrom die Rekombination und somit auch die Quantenausbeute von der Konzentration dieser Zustände abhängig. Gleiches würde auch bei einem langsamen Transfer der Elektronen von leitungsbandnahen Zuständen zu diesen Rekombinationszentren Gültigkeit besitzen. Bei den transienten Experimenten hingegen ist die Anzahl dieser Rekombinationszentren größer als die pro Laserblitz erzeugte Menge an Löchern, so daß ein größerer Anteil der Ladungsträgerpaare rekombiniert und die Quantenausbeute des zeitaufgelösten Photostroms dementsprechend niedriger ausfällt. Die Existenz solcher Rekombinationszentren wurde im Rahmen der Fluoreszenzmessungen bestätigt (vgl. Kap. 3.6.2). Bei diesen wurde eine Fluoreszenzbande beobachtet, welche einer Rekombination von Elektronen in leitungsbandnahen Zuständen mit Löchern in tiefen Haftstellen zugeschrieben wird.

Zu positiven Potentialen hin nimmt die Anfangsamplitude und die insgesamt geflossene Ladungsmenge ab, so daß beide Kurven ein Maximum besitzen. Dabei kann für die integrale Ladung eine Abnahme von etwa 130 nC/cm² abgeschätzt werden. Für die Elektronen, welche sich nach dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Transportmodell durch die Schicht bewegen, ergibt sich hingegen ein etwas größerer Verlust von 190 nC/cm².

Dieser Unterschied kann mit der Annahme erklärt werden, daß ein Teil der angeregten Elektronen auf dem Weg durch die Schicht in tiefen Haftstellen eingefangen wird, aus welchen die Ladungsträger nicht oder nur sehr langsam wieder in leitungsbandnahe Zustände gelangen können. Die Elektronen sind dann lokalisiert und stehen einem Ladungstransport nicht mehr zur Verfügung. Bei den stationären Photostrommessungen werden diese Zustände gleich zu Anfang der Beleuchtung besetzt, weshalb die Quantenausbeute des stationären Prozesses zu einem späteren Zeitpunkt durch das Auffüllen dieser Haftstellen nicht mehr beeinträchtigt wird. Gleichwertig mit dieser Interpretation ist ein Ansatz, welcher von einer anodischen Reaktion der Elektronen mit Oberflächengruppen des Halbleiters oder mit adsorbierten Molekülen ausgeht. Da die oxidierten Edukte innerhalb der Porenstruktur der Elektrode nur langsam an die Teilchenoberfläche gelangen können, stellt sich bei stationärer Bestrahlung rasch über diffusionskontrolliert ablaufende Prozesse ein stationäres Gleichgewicht ein.

Die bei positiven Potentialen insgesamt geflossene Ladung ist um etwa 60 nC/cm^2 größer als die entsprechend der Kurvenanpassung aus der Anfangsamplitude bestimmte Ladungsmenge. Aus diesem Grund muß ein Teil der Elektronen in den tiefen Haftstellen dennoch zum Photostrom beitragen können. Da dieser Anteil in den transienten Photoströmen nicht beobachtet werden kann, muß angenommen werden, daß der Transport der zusätzlichen Ladungsträger deutlich langsamer abläuft als der durch Gleichung 27 beschriebene Transport. Dabei könnte es sich beispielsweise um einen Transport über die tiefen Haftstellen selber oder über leitungsbandnahe Zustände handeln, wobei die Transportgeschwindigkeit von der Kinetik abhängig sein muß, nach welcher die Elektronen wieder ins Leitungsband gelangen können.

Ebenso könnte dieser langsame Stromanteil auf einem ausschließlich über größere Teilchen ablaufenden Ladungstransport beruhen. Die leitungsbandnahen Zustände sind in diesen Partikeln aufgrund der geringeren Größenquantisierung zu positiveren Potentialen hin verschoben. Gelangt ein Elektron auf seinem Weg durch die Schicht auf ein solches großes Teilchen, so ist der darauffolgende Übergang auf ein kleines Teilchen energetisch ungünstig und somit stark verlangsamt. Die Ladung wird dann bevorzugt über andere große Partikel transportiert werden, welche aber in der Schicht nur in geringer Menge vorhanden sind. Als Folge davon ist der Transport dieser Ladungsträger durch den kolloidalen Film langsamer. In diesem Bild kann die Lage des Maximums einen Hinweis auf die Energie dieser Zustände liefern: Bei Potentialen positiv von etwa 0 mV sind alle diese Haftstellen vor dem Laserpuls unbesetzt. Ein Teil der photogenerierten Elektronen gelangt in diese tiefen Haftstellen und trägt nicht mehr zum Photostrom bei. Bei negativeren Polarisierungen werden die Haftstellen mit der niedrigsten Energie jedoch über den Rückkontakt aufgefüllt, wodurch mehr freie Elektronen über leitungsbandnahe Energieniveaus zum Photostrom beitragen können. Demnach sind die tiefen elektronischen Haftstellen bei Potentialen negativ von 0 mV zu finden.



ABBILDUNG 94: Geschwindigkeitskonstanten für den Transport durch die Zinkoxidschicht (Dreiecke) und durch das Substrat (Kreise), bestimmt nach einer Anpassung von Gleichung 27 an die transienten Photostromdichten einer 1,1 μ m dicken Zinkoxidschicht.

Dieser Wert stimmt gut mit der unteren Grenze des Potentialbereichs überein, in welchem anhand der Auswertung der Impedanzmessungen die Existenz tiefer Haftstellen postuliert wurde.

In Abb. 93 ist ein weiterer Unterschied zwischen der insgesamt geflossenen und der nach dem exponentiellen Modell transportierten Ladung zu erkennen: Bei Polarisierungen zwischen -300 mV und -650 mV ist die Ladungsmenge, welche aus dem Integral des Photostroms bestimmt wurde, geringfügig größer als die entsprechenden Anfangsamplituden. Dies zeigt, daß sich die Elektronen in diesem Potentialbereich über einen zusätzlichen Transportkanal durch den Film bewegen können. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits bei der Auswertung der chronoamperometrischen Messungen und der Impedanzspektren beschrieben. Ein Mechanismus kann jedoch mangels weiterer Informationen über diesen Transportprozeß nicht vorgeschlagen werden.

Abb. 94 zeigt für die 1,1 μ m dicke, poröse Zinkoxidschicht die Potentialabhängigkeit der aus der Kurvenanpassung erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 in logarithmischer Auftragung. Erstere wird dem Transport durch die Zinkoxidschicht selber zugeordnet. Bei positiven Potentialen beträgt die Geschwindigkeitskonstante k_1 etwa 25000 s⁻¹ und ändert sich nur geringfügig mit der anliegenden Spannung. Im Vergleich zu der potentialunabhängigen Geschwindigkeitskonstanten der einkristallinen Zinkoxidprobe von etwa 56000 s⁻¹ läuft somit der Elektronentransport durch die nanokristalline Schicht deutlich langsamer ab. Zudem muß noch berücksichtigt werden, daß die Länge des für die Elektronen zurückzulegenden Weges im makroskopischen Zinkoxid aufgrund der Abmessungen des Einkristalls einige Millimetern beträgt. Folglich muß der Ladungstransport um mehr als drei Größenordnungen langsamer vonstatten gehen als im Fall der einkristallinen Elektrode. Die Bewegung der Elektronen durch einen Film, bei welchem viele Korngrenzen zu überwinden sind, läuft somit nach einem anderen Mechanismus ab als der Transport über das Leitungsband bei einem Einkristall. Im Bereich zwischen -200 mV und -400 mV nimmt die Geschwindigkeitskonstante k_1 um fast drei Größenordnungen zu. Zu negativen Potentialen hin verringert sich also die treibende Kraft eines Ladungstransports durch die Zinkoxidschicht, die Geschwindigkeit des Transports nimmt aber zu. Bei diesen Polarisierungen kann eine Quantifizierung von k_1 nur noch aus den Meßkurven erfolgen, welche mit höherer Zeitauflösung aufgenommen wurden. Negativ von -400 mV erfolgt der Anstieg des Photostroms zu schnell, als daß eine Datenanpassung der Meßkurve eine verläßliche Bestimmung von k_1 erlaubt.

Abb. 94 gibt zudem den Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten k_2 mit der anliegenden Spannung wieder. Diese ist im untersuchten Potentialbereich von der Polarisierung unabhängig. Ihr Mittelwert beträgt 1700 s⁻¹ und ist ungefähr so groß wie die ebenfalls potentialunabhängige Geschwindigkeitskonstante eines unbeschichteten ITO-Substrats (vgl. Abb. 92). Für die RC-Zeitkonstante der ITO-Schicht errechnet sich aus der Reihenschaltung einer Kapazität von etwa 15 μ F/cm² (unbeschichtete ITO-Elektrode) und eines Zellwiderstands von 30 Ω ein Wert von 450 μ s. Dieser entspricht einer Geschwindigkeitskonstanten von 2200 s⁻¹ und ist von derselben Größenordnung ist wie die Geschwindigkeitskonstante k_2 .

Das Abklingen des transienten Photostromsignals wird also vom langsameren Transport durch den ITO-Film und nicht von dem durch das Zinkoxid vorgegeben. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Photostrommessungen, welche de Jongh und Mitarbeiter unter Verwendung einer modulierten Lichtquelle durchgeführt haben [175]. In diesen Experimenten bestimmten die Autoren eine charakteristische Zeit von ungefähr 100 ms (entsprechend einer Frequenz von 10 Hz), welche für alle untersuchten nanokristallinen Zinkoxid-ITO-Elektroden ungefähr gleich groß war. Die Art des im Elektrolyten enthaltenen Redoxpaares sowie eine Veränderung der Bestrahlungsintensität zeigte keinen Einfluß auf diese Größe. Bei Verwendung von goldbeschichteten Substraten hingegen betrug die charakteristische Zeit nur etwa 10 ms. Für entsprechende Messungen an kolloidalen Titandioxidelektroden auf ITO-Filmen, welches aufgrund der höheren Haftstellendichte eine geringere Leitfähigkeit als Zinkoxid besitzt, wurde keine vergleichbare Abhängigkeit gefunden [176]. Diese charakteristische Zeit ist also nicht vom Material des Substrats alleine abhängig, sondern beruht vielmehr auf der Kombination des ITO-Films mit gut leitenden Partikeln wie Zinkoxid. Vermutlich deshalb interpretieren die Autoren ohne nähere Angaben den zugrundeliegenden Vorgang als Tunnelprozeß. Die Tatsache, daß über die am Rückkontakt anliegende Spannung die charakteristische Zeit nicht beeinflußt werden konnte, führen die Autoren auf eine breite Verteilung der elektronischen Zustände im Substrat zurück.

Die Art des Kontakts zwischen einem Halbleiter und einem ITO-Substrat scheint vom Halbleitermaterial abhängig zu sein. Mit Silizium als Halbleiter wurde ein Schottky-Kontakt beobachtet, wobei der Transport über diese Grenzfläche nach einem Tunnelmechanismus über mehrere Einzelschritte abläuft [177]. Für den Festkörperkontakt zwischen einem ITO-Film und nanometergroßen Titandioxidteilchen wurde hingegen ein ohmsches Verhalten berichtet ([178], zitiert nach [179]). Im Rahmen der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten impedanzspektroskopischen Untersuchungen beleuchteter Filme wurden Hinweise auf einen gut leitenden Kontakt zwischen dem Zinkoxid und dem Substrat erhalten. Dieser Sachverhalt sowie der ähnliche räumliche Aufbau der kolloidalen Proben gibt zu der Vermutung Anlaß, daß der Kontakt zwischen den Zinkoxidpartikeln und dem Indium-Zinn-Oxid ebenfalls ohmsches Verhalten aufweist. Dies kann insbesondere erwartet werden, wenn der nanoporöse Film von einem Elektrolyten durchdrungen ist, welcher die Ladungen voneinander abschirmt und so eine elektrostatische Potentialbarriere verringern kann. Demzufolge wäre nicht die Injektion der Elektronen in das ITO-Substrat geschwindigkeitsbestimmend, sondern der Transport durch die ITO-Schicht selber.

Die Unterschiede zwischen der Geschwindigkeitskonstanten k_2 , welche für das mit Zinkoxid belegte ITO-Substrat zu 1700 s⁻¹ bestimmt wird, und der Geschwindigkeitskonstanten für den Transport durch eine unbeschichtete ITO-Elektrode von 8000 s⁻¹ kann auf unterschiedliche Temperbedingungen zurückgeführt werden. Es ist bekannt, daß die Leitfähigkeit von ITO-Filmen extrem sensibel auf Änderungen der Sinterbedingungen reagiert [109].

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß in den zeitaufgelösten Photoströmen bei Potentialen negativ von -300 mV ein weiterer, langsamer Prozeß auftritt. Die Anfangsamplitude dieses zusätzlichen Abklingvorgangs ist bei negativen Polarisierungen maximal ein Fünftel der Amplitude des gesamten Signals. Die Geschwindigkeitskonstante beträgt bei einer Polarisierung von -450 mV etwa 200 s⁻¹ und ist um so kleiner, je negativer die anliegende Spannung ist. Bei -450 mV besitzt die Probe eine Kapazität von etwa 150 μ F. Mit einem Zellwiderstand von 30 Ω ergibt sich für die Zinkoxidelektrode in guter Übereinstimmung mit dem Abklingen der zusätzlichen Stromkomponente eine RC-Geschwindigkeitskonstante von genau 200 s⁻¹. Da die Kapazität mit dem negativen Potential zunimmt und somit die RC-Geschwindigkeitskonstante ebenfalls abnimmt, könnte es sich bei dem zusätzlichen Stromanteil um ein Entladen der Doppelschicht handeln.

Der Transport der Ladungsträger durch die Elektrode kann also in Übereinstimmung mit dem gewählten Modell in zwei unterschiedliche Teilprozesse aufgeteilt werden: Im ersten bewegen sich die Elektronen schnell durch das Zinkoxid und reichern sich an der Außenseite des ITO-Substrats an. Der zweite Vorgang, ein Transport durch das ITO selber, läuft wesentlich langsamer ab und kann als Entladevorgang eines aufgeladenen Kondensators mit der Kapazität des Substrats über den Elektrodenwiderstand interpretiert werden.

Abhängigkeit von der Filmdicke: Im Folgenden werden für Zinkoxidproben unterschiedlicher Dicke die Ergebnisse einer Anpassung von Gleichung 27 an die gemessenen Photostromdichten diskutiert. In Abb. 95 sind für unterschiedlich



ABBILDUNG 95: Aus den Kurvenanpassungen bestimmte Anfangsamplitude n_1^0 für den Ladungstransport durch unterschiedlich dicke Zinkoxidelektroden (\triangle : 110 nm; \Box : 500 nm; \odot : 1,1 μ m; \diamond : 1,6 μ m; ∇ : 2,1 μ m).

dicke Zinkoxidfilme die Anfangsamplituden n_1^0 wiedergegeben, welche aus der Kurvenanpassung der entsprechenden Photostromdichten erhalten wurden. Der generelle Verlauf dieser Anfangsamplituden mit der anliegenden Spannung ist für alle Proben ähnlich. Wie bereits im Zusammenhang mit Abb. 93 diskutiert, folgt dieser qualitativ dem Verlauf der stationären Photostrom-Quantenausbeute, durchläuft jedoch zwischen -100 mV und -200 mV ein Maximum. Die Abnahme zu positiven Polarisierungen hin wurde auf einen zusätzlichen Verlustkanal für Elektronen zurückgeführt, bei dem es sich um einen Reduktionsprozeß bzw. ein Besetzen von Haftstellen handeln kann. Aus Abb. 95 ist zu erkennen, daß dieser Vorgang um so ausgeprägter ist, je dicker die Zinkoxidfilme sind.

Die aus den bei positiven Potentialen aufgenommenen Kurven erhaltenen Anfangsamplituden sind von der anliegenden Spannung unabhängig. Für die aus diesen drei Werten errechnete mittlere Amplitude ist die Abhängigkeit von der Schichtdicke in Abb. 96 gezeigt. Die bei positiven Polarisierungen über diesen Transportkanal geflossene Ladung nimmt linear mit der Filmdicke ab, die entsprechende Regressionsgerade ist im Diagramm ebenfalls dargestellt.

Der Laserpuls besaß bei den dargestellten Messungen eine Intensität von etwa $30 \ \mu J/cm^2$. Bei der Beleuchtung wurde auf allen Elektroden, deren Schichtdicke deutlich größer war als die Eindringtiefe des Laserlichts, anfänglich eine gleiche Anzahl an Ladungsträgerpaaren erzeugt. Da die am Rückkontakt detektierte Menge der Elektronen von der Schichtdicke linear abhängig ist, muß auch die Anzahl der auf dem Weg zum Rückkontakt verschwundenen Ladungsträger linear mit der Filmdicke einhergehen. Dies unterstützt eine Interpretation, welche einen möglichen Verlustkanal als ein Besetzen elektronischer Zustände in der Elektrode oder der Lösung beschreibt.



ABBILDUNG 96: Abhängigkeit der mittleren Anfangsamplituden bei positiven Potentialen von der Schichtdicke für die in Abb. 95 gezeigten Daten; zusätzlich ist die hieraus errechnete Regressionsgerade dargestellt.

Aus diesem Ergebnis lassen sich zwei Schlußfolgerungen ziehen: Zum einen liefert eine Extrapolation der Regressionsgeraden auf eine Ladung von null Coulomb für die Zinkoxidschichten eine maximale Dicke, für welche bei positiven Polarisierungen und denselben Anregungsbedingungen in zeitaufgelösten Messungen noch ein transienter Photostrom auftreten kann. Sind die Filme dicker als etwa 2,9 μ m, so existieren in ihnen mehr tiefe Haftstellen als photogenerierte Ladungsträger. In diesem Fall würde ein Ladungstransport durch die Schicht nicht mehr nach dem vom einfachen Modell beschriebenen Mechanismus ablaufen. In Entsprechung zu dem an porösen Titandioxidelektroden beobachteten Ladungstransport würde das Abklingen des Photostroms von der Geschwindigkeit bestimmt werden, mit welcher die Elektronen aus den lokalisierten Zuständen herausgelangen und zum Transport beitragen [176].

Zum anderen kann durch Extrapolation der Geraden auf eine Filmdicke von Null die Ladungsmenge abgeschätzt werden, welche unter Vernachlässigung dieser Verlustprozesse maximal in einem zeitaufgelösten Photostromexperiment über diesen Transportkanal fließen kann. Für die gewählten Beleuchtungsbedingungen ergibt sich eine maximale Ladungsflächendichte von 440 nC/cm², was bei positiven Polarisierungen einer maximalen Quantenausbeute von 6,9 % gleichkommt. Da in den stationären Messungen die Photostrom-Quantenausbeute zu 25 % bestimmt wurde, muß im Falle der zeitaufgelösten Untersuchungen für die Elektronen ein weiterer Verlustkanal von Bedeutung sein, welcher unter stationären Bedingungen vernachlässigt werden kann. Dabei könnte es sich um eine direkte Rekombination von Elektronen und Löchern handeln. Wie die stationären Photostromexperimente und die Fluoreszenzmessungen gezeigt haben, tritt bei positiven Potentialen eine Haftstellen-Fluoreszenz auf, deren Intensität von der zur Verfügung stehenden



ABBILDUNG 97: Vergleich der Anfangsamplituden n_1^0 (Linien) mit der insgesamt transportierten Ladungsmenge (Symbole) für zwei Zinkoxidfilme von unterschiedlicher Dicke (ausgefüllte Kreise und durchgezogene Linie: 500 nm; offene Kreise bzw. unterbrochene Linie: 1,6 μ m).

Anzahl tiefer Haftstellen für die Löcher und von der Geschwindigkeit bestimmt wird, mit der diese Zustände aufgrund einer Rekombination wieder frei werden; im stationären Fall sind diese Haftstellen stationär mit Löchern besetzt. Bei den transienten Photostromuntersuchungen kann jedes photogenerierte Loch schnell in eine solche Haftstelle gelangen. In diesem Fall wird die Fluoreszenzintensität eher vom Verhältnis der Geschwindigkeiten abhängen, mit welcher ein Elektron mit dem eingefangenen Loch strahlend rekombiniert bzw. mit welcher ein Elektron auf ein benachbartes Teilchen übertragen wird.

Wie die zeitaufgelösten Messungen von Hoyer und Mitarbeitern zeigen, spielt sich eine strahlende Rekombination in einem Zeitraum von einigen Nanosekunden bis einigen Mikrosekunden ab [38], strahlungslose Prozesse sind sogar noch schneller. Diese Zeitspanne würde also ausreichen, damit nach einem Laserpuls ein großer Teil der Ladungsträger rekombinieren kann.

In Abb. 97 sind für zwei unterschiedlich dicke Elektroden die aus dem Integral der Photoströme bestimmten Ladungsmengen sowie die jeweiligen Anfangsamplituden n_1^0 dargestellt, welche nach dem einfachen Modell der über diesen Transportkanal geflossenen Elektronenladung entsprechen. Beide Ladungsmengen sind für die Probe von 500 nm Dicke gleich groß und besitzen exakt dieselbe Abhängigkeit von der anliegenden Spannung. Im Bereich positiver Polarisierungen sind beide Kurven waagerecht und durchlaufen bei -100 mV ein Maximum, welches etwa 80 nC/cm² über den horizontalen Verlauf herausragt. Zu negativen Potentialen hin nimmt die geflossene Ladung ab. Für die dünnere Zinkoxidschicht beschreibt somit das in dieser Arbeit entwickelte, einfache Modell den Transport der gesamten Ladungsträgermenge durch den Film qualitativ richtig. Im Falle der Probe von 1,6 μ m Dicke weicht die integrale Ladung von der über die Kurvenanpassung bestimmten Anfangsamplitude deutlich ab: Bei positiven Polarisierungen fließt ebenso wie bei Potentialen zwischen -300 mV und -600 mV in den transienten Photostromexperimenten insgesamt mehr Ladung, als sich nach dem Modell aus der Amplitude ergibt. Die Abnahme der Quantenausbeute bei positiven Potentialen wurde einem Auffüllen tiefer Haftstellen zugeschrieben, aus welchen die Elektronen nur langsam wieder herausgelangen können und somit zum Ladungsträgertransport nach dem exponentiellen Modell nicht mehr beitragen. Wie der Vergleich der Amplitude mit der insgesamt geflossenen Ladung zeigt, erreicht ein Teil dieser Ladungsträger dennoch den Rückkontakt (entsprechend einer Ladung von etwa 150 nC/cm²). Der Rest rekombiniert mit Löchern oder reagiert mit Bestandteilen des Elektrolyten. Für die dickere Probe wird also bei positiven Polarisierungen fast die Hälfte der insgesamt geflossenen Ladung nach dem langsameren Mechanismus zum Rückkontakt transportiert. Folglich muß das einfache Modell in diesem Potentialbereich für die dickere Elektrode als unzureichend bewertet werden. Dieser alternative Prozeß läuft jedoch sehr langsam ab, so daß es nicht möglich war, die zusätzliche Stromkomponente in den zeitaufgelösten Photoströmen separat darzustellen. Eventuell handelt es sich dabei um einen Transport über tiefe elektronische Haftstellen.

Die bei Potentialen zwischen -300 mV und -600 mV durch die dickere Schicht geflossene Ladung gibt das einfache Modell ebenfalls nicht exakt wieder. Die dünnere Probe besitzt in diesem Potentialbereich ebenso eine zusätzliche Komponente, welche vom exponentiellen Modell jedoch korrekt wiedergegeben wird. Das einfache Modell beschreibt den Transport auf einer rein phänomenologischen Grundlage, und somit ergeben sich sämtliche Parameter als effektive Größen. Wäre nun bei der dünneren Schicht die Geschwindigkeit für einen Transport über den zusätzlichen Kanal ungefähr so groß wie die Geschwindigkeitskonstante, welche sich nach dem einfachen Modell ergibt, so müßte eine Kurvenanpassung die Summe der Amplituden beider einzelner Prozesse als Anfangsamplitude ergeben. Da eine Anpassung im Falle der dickeren Elektroden diese zusätzliche Komponente nicht berücksichtigt, muß dieser Vorgang deutlich schneller bzw. langsamer ablaufen als ein Transport nach dem exponentiellen Modell. Ein Vergleich des Photostroms mit der jeweils besten Parameteranpassung von Gleichung 27 zeigt (vgl. Photostrom der auf -250 mV polarisierten, dicken Elektrode in Abb. 88), daß die Anpassung innerhalb der ersten 200 μ s nach dem Laserblitz kleiner ausfällt als der tatsächliche Photostrom. Es handelt sich somit bei dem zusätzlichen Transportvorgang um einen schnelleren Prozeß, welcher eine geringere Abhängigkeit von der Schichtdicke aufweist und nur bei Polarisierungen zwischen -300 mV und -600 mV zum Ladungstransport beiträgt. Die Geschwindigkeit eines solchen Prozesses entspricht ungefähr der RC-Zeitkonstante der Zinkoxidschicht. Eine vergleichbare Beobachtung wurde bereits am Ende des vorherigen Abschnitts dieses Kapitels diskutiert und als Entladen der Doppelschichtkapazität des Zinkoxids über den Meßzellenwiderstand interpretiert.



ABBILDUNG 98: Aus den Kurvenanpassungen bestimmte Geschwindigkeitskonstanten k_2 für den Ladungstransport durch unterschiedlich dicke Zinkoxidelektroden (\triangle : 110 nm; \Box : 500 nm; \odot : 1,1 μ m; \diamond : 1,6 μ m; ∇ : 2,1 μ m).

In Abb. 98 sind die Geschwindigkeitskonstanten k_2 für das Abklingen des Photostroms wiedergegeben, welche einem Transport über das Substrat zugeordnet werden. Diese sind bei allen untersuchten Schichtdicken von der angelegten Spannung unabhängig. Aus diesen Daten kann für jeweils eine Probe der Mittelwert der Geschwindigkeitskonstanten k_2 errechnet werden. Die so erhaltenen Mittelwert stimmen zwar für die unterschiedlich dicken Zinkoxidfilme nicht überein, es ist jedoch auch kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der mittleren Geschwindigkeitskonstanten k_2 und der Schichtdicke des porösen Teils der Elektrode festzustellen. Die Unterschiede sind – nach kinetischen Gesichtspunkten bewertet – relativ klein, alle Werte liegen im Bereich zwischen 800 s⁻¹ und 1800 s⁻¹. Eine Deutung dieser Unterschiede als Folge verschiedener Sinterbedingungen ist somit vertretbar.

Eine Ausnahme bildet die dünnste Schicht, für welche die mittlere Geschwindigkeitskonstante k_2 deutlich größer ist als bei den anderen untersuchten Elektroden. Die Schichtdicke der 110 nm dicken Probe liegt in der Größenordnung der Eindringtiefe des Lichts, das Zinkoxid wird also vollständig vom Laser durchleuchtet. Auf das ITO-Substrat gelangt immerhin noch fast ein Drittel des eingestrahlten Lichts. Die dadurch in der ITO-Schicht erzeugten Elektronen scheinen somit einen Ladungstransport der im Zinkoxid generierten Elektronen durch das Substrat zu beschleunigen. Bei der Elektrode mit einer Schichtdicke von 500 nm erreichen hingegen weniger als 0,4 % des Lichts das Substrat. Ein Einfluß durch Beleuchten des Rückkontakts wird hierbei nicht mehr beobachtet.

Die Geschwindigkeitskonstante k_1 für das Ansteigen des Photostroms, welche mit dem eigentlichen Transport über den Zinkoxidfilm in Verbindung gebracht wird,



ABBILDUNG 99: Aus den Kurvenanpassungen bestimmte Geschwindigkeitskonstanten k_1 für den Ladungstransport durch unterschiedlich dicke Zinkoxidelektroden (\Box : 500 nm; \odot : 1,1 μ m; \diamond : 1,6 μ m; ∇ : 2,1 μ m).

ist in Abb. 99 in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential dargestellt. Da sich der Anstieg für die Probe mit der 110 nm dicken Schicht in einem Zeitfenster ereignet, welches mit der verwendeten Meßelektronik nicht mehr verläßlich aufgelöst werden kann, sind die entsprechenden Daten dieser Elektrode in der Abbildung nicht aufgeführt.

Allen unterschiedlich dicken Filmen ist ein qualitativ ähnlicher Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten k_1 mit der anliegenden Spannung gemein: Der Transportprozeß durch die partikuläre Halbleiterschicht nimmt bei allen Proben negativ eines Potentials von etwa -200 mV stark an Geschwindigkeit zu. Positiv von dieser Polarisierung ist dieser Vorgang weitgehend vom Elektrodenpotential unabhängig. In diesem Bereich ist die Geschwindigkeitskonstante k_1 um so größer, je dünner die jeweilige Zinkoxidschicht ist. Der Unterschied erstreckt sich über fast vier Größenordnungen, es handelt sich somit um einen eindeutigen Einfluß der Schichtdicke.

Bei der Diskussion der stationären Photoströme wurde einem Modell der Vorzug gegeben, welches für den Elektronentransport von einem diffusiven Mechanismus ausging. Eine solche Vorstellung ist auch bei der Erklärung des potentialunabhängigen Photostroms bei positiven Polarisierungen sinnvoll.

Bei einem diffusiven Vorgang stellt ein lokaler Unterschied im (elektro-)chemischen Potential eine Scheinkraft dar, welche einen Massenfluß zur Folge hat. Die Trajektorie eines einzelnen Massenpunktes (beispielsweise eines Ions in Lösung oder eines Elektrons im leitenden Material) kann nach diesem Bild als Resultat einer unregelmäßigen, statistischen Zick-Zack-Bewegung beschrieben werden, dem sogenannten "Irrflug" (gebräuchlicher ist die englische Bezeichnung *"random walk"*). Bei einem eindimensionalen Prozeß mit zwei möglichen Bewegungsrich-



ABBILDUNG 100: Auftragung gemäß dem Modell von Einstein und Smoluchowski eines gemittelten $k_1^{-1/2}$ gegen die Dicke des Zinkoxidfilms sowie die daraus errechnete Regressionsgerade.

tungen gilt die Einstein-Smoluchowski-Gleichung für die mittlere quadratische Entfernung $\langle x^2 \rangle$, welche 32 % der Partikel zum Zeitpunkt t zurückgelegt haben:

$$\langle x^2 \rangle = a \, D \, t \qquad , \tag{29}$$

wobe
iDden Diffusionskoeffizienten des wandernden Teilchens im entsprechenden Medium darstellt [180]. Die Größe
a ist hierbei von der Art der Bewegung abhängig. Für einen Prozeß, bei welchem sich der Massenpunkt in beide Richtungen mit der gleichen Wahrscheinlichkeit fortbewegen kann, nimmt a beispielsweise den Wert von 2 an. Im Falle des diffusiven Transports durch den Zinkoxidfilm sei die zur Zeit τ zurückgelegte Wegstrecke dessen Schichtdick
ed, woraus folgt

$$d = \sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{a \, D \, \tau} \qquad . \tag{30}$$

Die charakteristische Zeit τ , nach welcher erst 32 % der photogenerierten Elektronen in das Substrat gelangt sind und sich somit 68 % noch in der Zinkoxidschicht befinden, errechnet sich unter Berücksichtigung von Gleichung 24 zu

$$\tau = -\frac{\ln 0, 68}{k_1} \qquad . \tag{31}$$

Aus Gleichung 30 und 31 folgt für den Zusammenhang zwischen der Schichtdicke d und der Geschwindigkeitskonstanten k_1 somit

$$d = \sqrt{0,39 \ a \ D} \ k_1^{-1/2} \qquad . \tag{32}$$

In Abb. 100 ist eine Auftragung von $k_1^{-1/2}$ gegen die Filmdicke d entsprechend Gleichung 32 dargestellt. Die hierbei verwendete Geschwindigkeitskonstante k_1

ist jeweils der Mittelwert der Parameter, welche sich für positive Polarisierungen aus den Meßdatenanpassungen ergeben. Es zeigt sich in Übereinstimmung mit dem Modell zwischen den Größen d und $k_1^{-1/2}$ ein annähernd linearer Zusammenhang. Die Regressionsgerade besitzt eine Steigung von 85,7 s^{1/2}/cm und schneidet die Abszisse bei einer Schichtdicke von 260 nm, also ungefähr der dreifachen Eindringtiefe des Lichts. Dieser Wert bezeichnet die minimale Dicke der Zinkoxidschicht, bei der ein Ansteigen des Photostroms und somit ein diffusionskontrollierter Anteil am Transportvorgang beobachtet werden kann. Bei dünneren Filmen überwiegt ein schneller Ladungstransport durch das beleuchtete Volumen der Schicht.

Die Proportionalität zwischen einer charakteristischen Zeit und dem Quadrat der Schichtdicke, dividiert durch den Diffusionskoeffizienten beschreiben viele Autoren für unterschiedliche Transportexperimente an kolloidalen Titandioxidelektroden [173, 176, 181]. Es handelt sich dabei um eine fundamentale Gesetzmäßigkeit des Diffusionsprozesses. Die Größe des Proportionalitätsfaktors hängt dabei von der jeweils verwendeten Definition der charakteristischen Zeit ab.

Für das Produkt a D ergibt sich aus der Steigung der in Abb. 100 dargestellten Regressionsgeraden ein Wert von $3,5 \cdot 10^{-4}$ cm²/s. Um daraus gemäß Gleichung 32 den Diffusionskoeffizienten bestimmen zu können, muß für den untersuchten Prozeß die Konstante a bekannt sein. Da die Elektronen, welche sich an der äußeren Oberfläche der Schicht befinden, nur in eine Richtung diffundieren können, sind die zur Verfügung stehenden Bewegungsmöglichkeiten zusätzlich vom Ort in der Schicht abhängig. Wenngleich die theoretische Größe von a für diesen Fall nicht bekannt ist, so ist ein Wert um 2 sicherlich von der richtigen Größenordnung.

Für einkristallines Zinkoxid bei einer Temperatur von 300 K findet sich in der Literatur eine Mobilität von 200 cm²/(Vs) [182]. Für nichtentartete Halbleiter kann die Mobilität μ gemäß der Einstein-Beziehung $D = \mu k T/e$ in einen Diffusionskoeffizienten umgerechnet werden. Letzterer ergibt sich für das makroskopische Oxid zu 5,16 cm²/s und liegt somit um mehr als vier Größenordnungen über dem des nanokristallinen Materials. Der große Unterschied zwischen den effektiven Diffusionskoeffizienten der Elektronen in kolloidalen und einkristallinen Zinkoxidproben stützt die bereits bei der Diskussion der stationären Photoströme formulierte These, daß sich der Ladungsträgertransport durch die partikulären Halbleiterschichten signifikant von einem feldgetriebenen Transport über Bandzustände unterscheidet (vgl. Kapitel 3.7.1).

Meulenkamp bestimmt für Zinkoxidfilme, welche aus Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von 5 nm aufgebaut waren, anhand von Leitfähigkeitsmessungen Diffusionskonstanten zwischen $2,5 \cdot 10^{-3}$ cm²/s und $2,5 \cdot 10^{-5}$ cm²/s [85]. Die aus den transienten Photoströmen von partikulären Titandioxidschichten ermittelten Diffusionskonstanten liegen ebenfalls in demselben Größenbereich (zwischen $2,3 \cdot 10^{-4}$ cm²/s [183] und $1,7 \cdot 10^{-5}$ cm²/s [172]). Aus diesem Grund bewertet Meulenkamp die effektiven Diffusionskonstanten für den Transport durch poröse Halbleiterelektroden nicht als eine intrinsische Materialeigenschaft, sondern er geht vielmehr davon aus, daß diese Größe von der partikulären Mikrostruktur der Filme bestimmt wird [85]. Da für Titandioxidproben in polymeren Elektrolyten



ABBILDUNG 101: Aus den Kurvenanpassungen bestimmte Geschwindigkeitskonstanten k_1 für den Ladungstransport durch eine 1,2 µm dicke Zinkoxidelektrode in Elektrolytlösungen von unterschiedlichen Leitsalzkonzentrationen ($\triangle : 0 \text{ mol/l}$ LiClO₄; $\Box : 0,3 \text{ mol/l}$ LiClO₄; $\odot : 0,6 \text{ mol/l}$ LiClO₄; $\diamond : 1,0 \text{ mol/l}$ LiClO₄). Die pro Laserpuls emittierte Energiedichte betrug 20 µJ/cm².

deutlich kleinere Diffusionskoeffizienten gefunden wurden $(D < 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s})$, ist es wahrscheinlich, daß die Beschaffenheit des abschirmenden Elektrolyten ebenfalls einen Einfluß auf die Diffusionskonstante besitzt.

Abhängigkeit vom Leitsalzgehalt des Elektrolyten: Abb. 101 gibt die Abhängigkeit der durch Meßdatenanpassung aus den zeitaufgelösten Photoströmen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_1 vom Elektrodenpotential für unterschiedliche Leitsalzkonzentrationen wieder. Der allgemeine Verlauf ist für alle Meßreihen gleich: Bei positiven Potentialen ist k_1 von der anliegenden Spannung unabhängig, zu negativen Polarisierungen hin nimmt k_1 mit dem Elektrodenpotential zu. Der Ladungstransport durch die Zinkoxidschicht vollzieht sich bei positiven Polarisierungen um so schneller, je höher die eingesetzte Leitsalzkonzentration ist. Insgesamt fällt die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten mit der Lithiumperchlorat-Konzentration relativ gering aus: Bei einer Konzentration von 1 mol/l ist dieser etwa dreimal so groß wie in einem pH 8-Puffer/Ethanol-Gemisch ohne zusätzliches Leitsalz. Der Anstieg von k_1 bei negativen Polarisierungen zeigt hingegen keinen Einfluß der Leitsalzkonzentration.

Eine mögliche Erklärung für die bei positiven Polarisierungen auftretende Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_1 von der Elektrolytkonzentration besteht darin, daß nicht der Transport durch die Schicht selber geschwindigkeitsbestimmend ist, sondern die Bewegung der positiven Bildladung durch die Elektrolytlösung zur Gegenelektrode oder aber der Transport von positiven Ionen durch den Porenelektrolyten, welche mit den Elektronen mitwandern und diese gegen-

einander abschirmen. Ein solcher elektrolytseitiger Transport vermag jedoch nicht den für alle Leitsalzkonzentrationen gleichen Anstieg zu negativen Potentialen hin zu erklären, da dieser Prozeß auch bei negativen Polarisierungen geschwindigkeitsbestimmend wäre und somit konzentrationsabhängige Unterschiede aufweisen müßte. Deshalb kann der Einfluß der Lithiumperchlorat-Konzentration auf die Geschwindigkeitskonstante k_1 nur auf den Ladungstransport durch den Zinkoxidfilm selber zurückzuführen sein.

Eine mögliche Interpretation für die beobachtete Konzentrationsabhängigkeit der Geschwindigkeit eines Ladungsträgertransports durch die Zinkoxidschicht bietet das Modell einer ambipolaren Diffusion. Bei einem echten diffusiven Transport (d. h. in Abwesenheit eines elektrischen Feldes) bewegen sich Ionen oft in einem Medium, im welchem diese aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung entgegengesetzt geladene Ionen mit sich ziehen. Der experimentell zugängliche Diffusionskoeffizient der wandernden Teilchen entspricht im Falle einer solchen ambipolaren Diffusion wegen der mitwandernden Ladungswolke nicht dem der freien Ladungsträger. Es ergibt sich vielmehr ein effektiver Koeffizient $D_{\rm a}$, in welchen die Diffusionskoeffizienten D_+ und D_- der Kationen und Anionen sowie deren Konzentrationen c_+ und c_- eingehen:

$$D_{\rm a} = \frac{c_+ + c_-}{(c_+/D_-) + (c_-/D_+)} \tag{33}$$

Ein solcher Mechanismus ist auch bei makroskopischen Halbleitern von Bedeutung [184]. Für nanoporöse Titandioxidelektroden haben Kopidakis und Mitarbeiter einen ambipolaren Transportprozeß vorgeschlagen, bei welchem die Elektronen zusammen mit positiven Ionen im Elektrolyten durch die Schicht wandern [183]. Bei einer Elektrolytkonzentration von 0,5 mol/l wies der aus transienten Photoströmen ermittelte ambipolare Diffusionskoeffizient $D_{\rm a}$ gegenüber dem daraus errechneten Diffusionskoeffizient $D_{\rm a}$ der "freien" Elektronen einen Unterschied von nur 15 % auf. Der Ladungstransport durch die untersuchte Titandioxidschicht wird also hauptsächlich vom Transport der Elektronen bestimmt.

Gemäß Gleichung 33 gilt für den effektiven Diffusionskoeffizienten D_a näherungsweise $D_a \approx D_-$, wenn die Konzentration der positiv geladenen Ladungsträger wesentlich größer ist als die der negativ geladenen. Für das positiv polarisierte Zinkoxid liegt die Elektronendichte in den Teilchen in der Größenordnung von 10^{18} cm⁻³ entsprechend einer Konzentration von 1,7 mmol/l. Ohne zusätzliches Leitsalz besitzt der Grundelektrolyt, bestehend aus der pH-Pufferlösung und dem Alkohol, eine Natriumionenkonzentration von etwa 40 mmol/l (sowie eine Protonenkonzentration von 10 nmol/l). Für die Zinkoxidelektrode müßte nach dem ambipolaren Modell der effektive Transport der Elektronen im Elektrolyten ohne Leitsalz noch einen geringen Einfluß der Kationen-Ladungswolke aufweisen. Dieser wird um so kleiner, je mehr Leitsalz dem Elektrolyten zugesetzt wird. Die bei positiven Potentialen auftretende Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten k_1 mit der Lithiumperchlorat-Konzentration könnte demnach ebenfalls den abnehmenden ambipolaren Charakter des Diffusionsprozesses widerspiegeln.



ABBILDUNG 102: Aus den Kurvenanpassungen bestimmte Anfangsamplitude n_1^0 für den Ladungstransport durch eine 1,2 μ m dicke Zinkoxidelektrode in Elektrolytlösungen von unterschiedlichen Leitsalzkonzentrationen ($\Delta : 0 \text{ mol/l LiClO}_4$; $\Box : 0,3 \text{ mol/l LiClO}_4$; $\odot : 0,6 \text{ mol/l LiClO}_4$; $\diamond : 1,0 \text{ mol/l LiClO}_4$). Die pro Laserpuls emittierte Energiedichte betrug 20 μ J/cm²

In Abb. 102 sind für unterschiedliche Leitsalzkonzentrationen die jeweiligen Anfangsamplituden n_1^0 in Abhängigkeit von der anliegenden Spannung dargestellt. Diese sind bei positiven Potentialen annähernd konstant und um so niedriger, je geringer die Leitsalzkonzentration ist. Für alle Leitsalzkonzentrationen fällt die Amplitude bei positiven Polarisierungen deutlich größer aus als bei den in Abb. 95 wiedergegebenen Amplituden anderer Proben. Bei einer Polarisierung von -300 mV durchläuft jede Datenkurve ein Maximum. Die Abnahme der insgesamt über diesen Transportkanal geflossenen Ladung bei Potentialen positiv von -300 mV wurde als Auffüllen von unbesetzten Haftstellen mit Elektronen interpretiert. Bei negativeren Potentialen sind diese bereits vor dem Laserpuls vom Rückkontakt her vollständig besetzt und zeigen so keinen Einfluß auf die Quantenausbeute der zeitaufgelösten Photoströme.

Als grobe Abschätzung, wieviele Elektronen durch das Einfangen in tiefe Haftstellen verloren gehen, kann die Differenz zwischen der maximalen Anfangsamplitude bei -300 mV und dem potentialunabhängigen Wert bei positiven Polarisierungen gewertet werden. Diese Differenz beträgt für alle Meßreihen ungefähr 200 nC/cm² und ist von der Leitsalzkonzentration unabhängig. Aus diesem Wert kann unter Berücksichtigung einer Raumerfüllung von 61 % eine Haftstellendichte von 1, $7 \cdot 10^{16}$ cm⁻³ abgeschätzt werden. Dieser Wert ist um eine Größenordnung kleiner als die chronoamperometrisch bestimmte Elektronendichte bei positiven Potentialen von etwa 10^{17} cm⁻³. Mit einem mittleren Radius von 3 nm kann eine auf ein einzelnes Teilchen bezogene Zustandsdichte errechnet werden. Demzufolge



ABBILDUNG 103: Abhängigkeit der Anfangsamplituden n_1^0 vom Kehrwert der Geschwindigkeitskonstanten k_1 (gezeigt sind jeweils die aus den bei positiven Potentialen bestimmten Mittelwerte). Zudem ist die Regressionsgerade dargestellt sowie die theoretische, maximale Anfangsamplitude für einen unendlich schnellen Transportprozeß.

kommt auf 520 Partikel nur eine einzige dieser Haftstellen. Somit handelt es sich bei diesen Haftstellen eher um Verunreinigungen als um intrinsische Zustände. Für ein hypothetisches System, bei welchem kein Auffüllen von Haftstellen in Konkurrenz zum Ladungstransport durch die Schicht steht, ist der genaue Verlauf des Ansteigens der Photostrom-Quantenausbeute zu positiven Potentialen hin nicht bekannt. Aus diesem Grund stellen die Differenz von 200 nC/cm² und somit auch die daraus abgeschätzte Haftstellenkonzentration jeweils nur untere Grenzwerte dieser beiden Größen dar.

Die Anfangsamplitude n_1^0 und die Geschwindigkeitskonstante k_1 sind bei positiven Polarisierungen beide potentialunabhängig. Die aus diesen Werten bestimmten mittleren Amplituden sind in Abb. 103 in Abhängigkeit vom Kehrwert der jeweiligen, gemittelten Geschwindigkeitskonstanten aufgetragen. Die Werte besitzen annähernd eine lineare Abhängigkeit voneinander. Die entsprechende Regressionsgerade ist ebenfalls in Abb. 103 wiedergegeben.

Die Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten k_1 mit der Leitsalzkonzentration ist vermutlich auf einen beschleunigten ambipolaren Transport zurückzuführen. Dies hätte ebenfalls Auswirkungen auf die Quantenausbeute des Photostroms, da davon ebenfalls der Transport durch das beleuchtete Volumen betroffen wäre.

Mit der Annahme, daß die Änderung der über diesen Transportkanal geflossenen Ladung mit der Lithiumperchlorat-Konzentration eine Folge von der unterschiedlich schnellen Ladungstrennung im beleuchteten Bereich ist, wird für eine unendlich hohe Transportgeschwindigkeit aus der linearen Anpassung eine theoretische Anfangsamplitude von 560 nC/cm² extrapoliert. Dieser Wert stellt die maximale Ladungsträgerausbeute für den Fall dar, daß der Transport der Elektronen durch das beleuchtete Volumen nicht von der Bewegung einer positiv geladenen Ladungswolke im Elektrolyten abhängig ist. Eine Rekombination der Elektronen mit photogenerierten Löchern wird durch diesen schnelleren anfänglichen Transport jedoch nur verringert und nicht vollständig verhindert.

Wird zusätzlich zu der aus der Anfangsamplitude erhaltenen Ladung noch für die Menge der Elektronen, welche bei den transienten Photoströmen in tiefen Haftstellen eingefangen werden, ein Wert von etwa 200 nC/cm² veranschlagt, so ergibt sich bei einer pro Puls emittierten Laserenergie von 20 μ J/cm² eine maximale Quantenausbeute von 18 %. Dieser Wert ist deutlich größer als die tatsächlich erzielte Photostrom-Quantenausbeute von etwa 7 %, jedoch etwas kleiner als die Quantenausbeute von 25 % bei den stationären Messungen.

Ein qualitativer Vergleich der stationären und transienten Photostrom-Quantenausbeuten ist schwierig, da für beide Meßmethoden unterschiedliche Prozesse von Bedeutung sind. Bei stationären Messungen werden die Ladungsträger in einem Gebiet an der äußeren Oberfläche des Films kontinuierlich angeregt und behindern sich ständig gegenseitig. In diesem Bereich bildet sich für die Elektronen stationär ein starkes Konzentrationsgefälle aus. Dieses kann einen stärkeren Beitrag zur Ladungstrennung liefern als ein einzelnes Ladungsträgerpaket, welches bei einem Laserpuls entsteht. Bei den transienten Experimenten läuft die anfängliche Trennung der Ladungsträger somit vermutlich langsamer ab und hat deshalb eine geringere Quantenausbeute zur Folge. Zudem wird ein Teil der Elektronen beim Transport durch die Schicht in Haftstellen eingefangen und trägt dadurch nicht zu dem durch das einfache Modell beschriebenen Photostrom bei. Wie die Messungen bei unterschiedlichen Leitsalzkonzentrationen zeigen, kann jedoch im Unterschied zu den stationären Experimenten auf die anfängliche Ladungsseparation bedingt Einfluß genommen werden.

Abhängigkeit von der Laserintensität: Weitere Informationen über Prozesse, die mit einem Ladungstransport in Konkurrenz stehen, können aus den Ergebnissen von transienten Photopotentialmessungen gewonnen werden, welche unter Bedingungen eines offenen Stromkreises aufgenommen werden (d. h. ohne einen Stromfluß durch den Rückkontakt). Die zeitaufgelöste Potentialänderung am Rückkontakt einer auf 0 mV polarisierten, 1,7 μ m dicken Zinkoxidschicht ist in Abb. 104 für eine Laserpulsenergie von 30 μ J/cm² wiedergegeben. Im dargestellten Zeitfenster baut sich das negative Photopotential kontinuierlich mit der Meßdauer auf, wobei der Anstieg einer multiexponentiellen Kinetik folgt. Eine Datenanpassung mit zwei Exponentialfunktionen gleicher Amplitude liefert beispielsweise die Zeitkonstanten 17 ms und 340 ms, welche sich um mehr als eine Größenordnung unterscheiden. Die unterschiedlichen Zeitkonstanten für das Anwachsen der Photospannung deuten auf eine multiexponentielle Transportkinetik hin, eventuell auf eine Verteilung von Geschwindigkeitskonstanten.

Im Unterschied zu den Messungen von Hotchandani und Kamat werden in den Meßkurven schnellere Prozesse nicht gemessen [37]. Ebenfalls wird in diesem



ABBILDUNG 104: Transientes Photopotential einer auf 0 mV polarisierten Zinkoxidelektrode von 1,2 μ m Dicke. Die Energie der Laserpulse betrug 30 μ J/cm².

Zeitfenster keine Abnahme des Photopotentials beobachtet. Somit kann für den Millisekundenbereich eine zu einem Ladungstransport in Konkurrenz stehende, langsame Grenzflächenreaktion der angeregten Elektronen mit Bestandteilen des Elektrolyten ausgeschlossen werden.

Die Elektronen werden durch den Laserblitz an der äußeren Oberfläche des Oxidfilms angeregt, verteilen sich gleichmäßig über die Schicht und gelangen schließlich zum Rückkontakt, wo sie eine Änderung der Potentialdifferenz zwischen Arbeitsund Referenzelektrode bewirken. Im Vergleich zu den Photostrommessungen unter Kurzschluß-Bedingungen wandern die Elektronen mit einer deutlich geringeren Geschwindigkeit durch das Zinkoxid und das Substrat zum Rückkontakt. Da bei den Photostrommessungen unter potentiostatischer Kontrolle die Ladungsträger am Rückkontakt schnell aus der Elektrone geringer, was eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit ermöglicht. Bei den Photopotentialmessungen verbleiben hingegen die Ladungsträger im System und treten miteinander in Wechselwirkung, wodurch sich ein elektrisches Gegenfeld aufbaut und demzufolge die Geschwindigkeit des Elektronentransports abnimmt.

In Abb. 105 sind transiente Photopotentiale für die ersten Sekunden nach Laserpulsen von unterschiedlicher Energie dargestellt. Die Meßkurven zeigen nach dem Laserblitz einen langsamen Anstieg des negativen Photopotentials. Nach etwa einer halben Sekunde bleibt die aufgebaute Photospannung annähernd konstant, wobei die maximale Potentialänderung für die dargestellten Beleuchtungsintensitäten linear mit der Energie der Laserpulse einhergeht. Die Zeitkonstante für den Aufbau des Photopotentials am Rückkontakt beträgt etwa 330 ms und ist somit ungefähr so groß wie die größere der beiden Zeitkonstanten des in Abb. 104 wiedergegebenen Anstiegs.



ABBILDUNG 105: Transientes Photopotential einer auf 0 mV polarisierten Zinkoxidelektrode von 1,2 μ m Dicke nach Belichtung mit Laserpulsen unterschiedlicher Intensität (von oben nach unten: 5 μ J/cm², 11 μ J/cm², 19 μ J/cm² und 30 μ J/cm²).

In Abb. 106 ist der zeitliche Verlauf des Photopotentials für eine Zinkoxidschicht bei zwei unterschiedlichen Beleuchtungsintensitäten wiedergegeben. Die Photospannung nach einem Laserpuls mit einer Energiedichte von 15 μ J/cm² zeigt ein langsames Abklingen im Verlauf mehrerer Sekunden; nach 20 s ist das Potential ungefähr auf die Hälfte des Anfangswerts zurückgegangen. Die Zeitkonstante für die Abnahme des Elektrodenpotentials beträgt etwa 23 s. Bei der Datenkurve, welche nach einem Laserblitz von 50 μ J/cm² gemessen wurde, erfolgt die zeitliche Abnahme des Photopotentials mit einer Zeitkonstante von 18 s geringfügig schneller als nach der Anregung mit dem Puls von geringerer Energiedichte. Eine poröse Zinkoxidelektrode mit einer Fläche von 1,5 cm² besitzt bei einer Polarisierung von 0 mV eine Kapazität von ungefähr 15 μ F. Für einen Entladevorgang über den Innenwiderstand des Oszilloskops von 1 M Ω würde sich demnach eine

Zeitkonstante von 15 s ergeben. Die Herstellerangabe der Eingangsimpedanz des Meßgerätes stellt sicher keinen exakten Wert dar, sondern eher eine untere Grenze. Da nun die Zeitkonstanten von derselben Größenordnung sind wie diese RC-Zeitkonstante, liegt die Vermutung nahe, daß es sich bei der langsamen Abnahme des Elektrodenpotentials um das Abfließen der Ladungsträger zur Gerätemasse des Oszilloskops handelt.

Aus der in Abb. 105 dargestellten maximalen Potentialänderung der Zinkoxidelektrode kann mit Hilfe der elektronischen Zustandsdichte (vgl. Kapitel 3.5.2) die Menge photogenerierter Elektronen in einer Schicht bestimmt werden. Nach Gleichung 3 errechnet sich die photogenerierte Ladung des 1,2 μ m dicken Zinkoxid-



ABBILDUNG 106: Transientes Photopotential einer auf 0 mV polarisierten Zinkoxidelektrode von 1,2 μ m Dicke. Die dargestellten Meßkurven wurden mit Laserpulsen von 15 μ J/cm² bzw. 50 μ J/cm² angeregt.

films nach einem Laserpuls von 19 μ J/cm² zu 390 nC/cm². Dieser Wert stimmt gut mit der in Abb. 102 dargestellten, unter Kurzschluß-Bedingungen über diesen Transportkanal geflossenen Ladung bei einer Polarisierung von 0 mV überein. Da trotz der um drei Größenordnungen verschiedenen Zeitskalen sowohl bei den transienten Photostrommessungen als auch bei den Photopotential-Messungen keine signifikante Änderung der Quantenausbeute auftritt, existieren keine Hinweise auf eine Grenzflächenreaktion der photogenerierten Elektronen mit Bestandteilen der Elektrolytlösung; ein solcher Konkurrenzprozeß für den Ladungstransport ist demnach unwahrscheinlich.

In Abb. 107 sind die aus den bei verschiedenen Laserintensitäten aufgenommenen, transienten Photostromdichten bestimmten Anfangsamplituden für eine 1,7 μ m dicke Zinkoxidschicht in Abhängigkeit von der anliegenden Spannung dargestellt. Für die niedrigste Beleuchtungsintensität sind die transienten Photoströme bei positiven Potentialen zu gering, als daß eine Auswertung möglich ist.

Die Amplitude und damit die über diesen Transportkanal geflossene Ladungsmenge ist erwartungsgemäß um so größer, je mehr Elektron-Loch-Paare im Laserpuls erzeugt werden. Dabei ist das Maximum (bei etwa -250 mV) für niedrige Beleuchtungsintensitäten ausgeprägter als für hohe. Das Auftreten des Maximums wurde mit einem Auffüllen elektronischer Zustände erklärt, welche bei positiven Potentialen unbesetzt sind. Dies hat eine Abnahme der Ladungsmenge zur Folge, welche entsprechend dem einfachen Transportmodell den Rückkontakt erreicht. Die Anzahl dieser Zustände ist eine Eigenschaft des gesamten Systems und somit von der Menge der jeweils erzeugten Ladungsträger unabhängig. Aus diesem Grund fällt die relative Änderung der am Rückkontakt detektierten Elektronen bei hohen Laserintensitäten weniger stark aus als bei geringen.



ABBILDUNG 107: Potentialabhängigkeit der Anfangsamplitude n_1^0 , welche aus den bei verschiedenen Laserintensitäten aufgenommenen Photoströmen einer 1,7 μ m dicken Zinkoxidschicht ermittelt wurde. (Δ : 5 μ J/cm²; \Box : 20 μ J/cm²; \odot : 50 μ J/cm²; \diamond : 150 μ J/cm²; ∇ : 300 μ J/cm²).

Bei positiven Polarisierungen sind die Anfangsamplituden von der angelegten Spannung unabhängig. Die daraus errechneten mittleren Ladungsmengen sind in Abb. 108 in Abhängigkeit von der pro Laserpuls emittierten Energie aufgetragen. Der Pfeil bezeichnet hierbei die bei den transienten Photostromexperimenten üblicherweise gewählte Laserintensität. Bis zu einer Energie von etwa 100 μ J/cm² verläuft die über diesen Transportkanal geflossene Ladung annähernd linear mit der Pulsenergie, die Photostrom-Quantenausbeute ist also konstant. Oberhalb von diesem Wert nimmt die Quantenausbeute um so stärker ab, je mehr Ladungsträger erzeugt werden.

Die Menge der Ladungsträgerpaare entspricht der Anzahl der absorbierten Photonen, welche sich errechnen läßt: Bei einer Energie von 30 μ J/cm² werden auf eine Fläche von 1 cm² pro Laserpuls 4, 0 · 10¹³ Photonen eingestrahlt. Mit einem Radius von 3 nm ergibt sich für ein Teilchen ein Querschnitt von 28 nm², woraus für die Dichte der einfallenden Photonen ein Wert von etwa 11 Photonen pro Partikel resultiert. Die Eindringtiefe des Lichts beträgt 90 nm, was einem Absorptionskoeffizienten von 1, 1 · 10⁵ cm⁻¹ entspricht. Unter Vernachlässigung der sphärischen Geometrie der Teilchen kann so für eine Schichtdicke von 6 nm eine maximale Anzahl an Photonen abgeschätzt werden, die pro Teilchen absorbiert werden. Diese beträgt für Partikel in der obersten Lage der Schicht 0,71 Photonen pro Teilchen, was bedeutet, daß die gewählte Beleuchtung eine monophotonische Anregung gewährleistet.

Gemäß dieser Abschätzung entspricht eine Energie von 100 μ J/cm² also maximal etwa zwei absorbierten Photonen pro Teilchen in der obersten Lage und somit zwei Elektron-Loch-Paaren. Es ist dabei zu berücksichtigen, daß selbst bei einer



ABBILDUNG 108: Abhängigkeit der mittleren Anfangsamplituden bei positiven Potentialen von der Laserintensität für eine Zinkoxidschicht von 1,7 μ m Dicke. Die Position des Pfeils gibt die üblicherweise in den transienten Photostromexperimenten eingesetzte mittlere Energie der Laserpulse an.

geringen Laserintensität nur ein kleiner Teil der anfänglich angeregten Elektronen am Rückkontakt in Form eins Photostroms gemessen werden kann, der größere Teil rekombiniert vorher mit den Löchern. Bei höheren Intensitäten stehen den photogenerierten Ladungsträgerpaaren zudem noch weitere Rekombinationsmechanismen wie Augerprozesse zur Verfügung, welche ebenfalls in Konkurrenz zu einem Photostrom stehen und die Quantenausbeute so noch weiter verringern.

Die dem Transport durch das Indium-Zinn-Oxid zugeordnete Geschwindigkeitskonstante k_2 zeigt keinen signifikanten Einfluß der Beleuchtungsintensität. Für die im Rahmen dieser Arbeit relevanten Ladungsflächendichten bis etwa 1 $\mu \rm C/cm^2$ ist demnach die Bewegung der Elektronen durch das Substrat von der insgesamt über diesen Transportkanal geflossenen Ladungsmenge unabhängig.

In Abb. 109 sind in logarithmischer Auftragung die Geschwindigkeitskonstanten k_1 für einen Transport durch das Zinkoxid dargestellt, welche durch Kurvenanpassung aus den bei unterschiedlichen Bestrahlungsintensitäten aufgenommenen Photoströmen erhalten wurden. Für alle Intensitäten sind die Geschwindigkeitskonstanten bei positiven Potentialen von der anliegenden Spannung unabhängig und steigen zu negativen Polarisierungen hin an. Die Zunahme der Geschwindigkeit eines Ladungstransports vollzieht sich bei allen Kurven in demselben Potentialbereich. Der Wert, den die Geschwindigkeitskonstante bei positiven Polarisierungen annimmt, ist um so größer, je höher die pro Puls vom Laser emittierte Energie ist. Wie ein Vergleich mit Abb. 107 zeigt, besitzt k_1 für positive Potentiale einen ähnlichen Verlauf mit der Intensität wie die Anfangsamplitude n_1^0 , weshalb ein direkter Zusammenhang von der Geschwindigkeit mit der transportierten La-



ABBILDUNG 109: Potentialabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 , welche aus den bei verschiedenen Laserintensitäten aufgenommenen Photoströmen einer 1,7 μ m dicken Zinkoxidschicht ermittelt wurde. (Δ : 5 μ J/cm²; \Box : 20 μ J/cm²; \odot : 50 μ J/cm²; \diamond : 150 μ J/cm²; ∇ : 300 μ J/cm²).

dungsmenge vermutet werden kann. In Analogie zur Potentialabhängigkeit von k_1 kann dies auf eine lokal höhere Elektronenkonzentration zurückzuführen sein: Da durch den intensiven Laserblitz mehr Elektronen erzeugt werden, tritt ein einzelner Ladungsträger auf seinem Weg durch die Schicht mit einer größeren Elektronenanzahl in Wechselwirkung als bei einer geringeren Beleuchtung. Die Folge ist sowohl eine größere elektrostatische Abstoßung als auch eine Zunahme des diffusiven Transports, weshalb die Ladungsträger schneller durch die Schicht gelangen können. Wenngleich es unter diesen Umständen aufgrund der höheren Ladungsträgerkonzentration auch zu einer Verlangsamung des Transports infolge eines "Rückstaus" kommen könnte, so ist dieser gegenteilige Mechanismus offenbar jedoch ohne Bedeutung für die Elektronenbewegung durch die nanoporöse Schicht.

An dieser Stelle sei kurz auf die in unterschiedlichen Meßreihen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten eingegangen: Wie ein Vergleich zwischen Abb. 109 und Abb. 99 zeigt, besitzen die Geschwindigkeitskonstanten k_1 für vergleichbare Proben und Meßbedingungen einen qualitativ ähnlichen Potentialverlauf und sind ungefähr von derselben Größenordnung, sie stimmen jedoch nicht exakt überein. Beispielsweise steigen die in Abb. 99 dargestellten Kurven deutlich steiler zu negativen Potentialen hin an als die in Abb. 109 gezeigten Daten einer anderen Probe. Die in beiden Meßreihen verwendeten Elektroden waren mit Kolloiden aus unterschiedlichen Ansätzen beschichtet. Zudem können die Sinterbedingungen in beiden Fällen auch geringfügig unterschiedlich gewesen sein. Deshalb sollten nur Elektroden miteinander verglichen werden, welche aus demselben Grundkolloid hergestellt und möglichst gleichzeitig getempert wurden.


ABBILDUNG 110: Potentialabhängigkeit der Anfangsamplitude n_1^0 , welche aus den transienten Photoströmen einer 1,2 μ m dicken Zinkoxidschicht in Elektrolytlösungen mit unterschiedlichem Ethanolgehalt ermittelt wurde. ($\Delta : 0$ Vol.-% Ethanol; $\Box : 5$ Vol.-% Ethanol; $\odot: 10/20$ Vol.-% Ethanol; $\diamond: 30$ Vol.-% Ethanol).

Abhängigkeit vom Lochfängergehalt des Elektrolyten: Enthält die Elektrolytlösung stromverdoppelnde Verbindungen wie Alkohole, so wird für nanoporöse Halbleiterelektroden bei positiven Elektrodenpotentialen ein starker Einfluß dieser Komponenten auf die Quantenausbeute des stationären Photostroms beobachtet (vgl. Abschnitt 3.7.1). Für die transienten Photoströme ist die Potentialabhängigkeit der Anfangsamplitude n_1^0 bei fünf verschiedenen Ethanolkonzentrationen in Abb. 110 dargestellt. Die jeweiligen Amplituden sind bei positiven Polarisierungen für jeden Alkoholgehalt von der anliegenden Spannung unabhängig und durchlaufen bei -250 mV ein Maximum. Zu negativen Potentialen hin nimmt die insgesamt über diesen Transportkanal geflossene Ladung ab. Wenngleich der qualitative Verlauf der Anfangsamplitude mit der Polarisierung keinen Einfluß des Lochfängergehalts aufweist, so ist doch deren absolute Größe von der Menge an Ethanol im Elektrolyten abhängig: Für die Messung in einer Elektrolytlösung ohne Lochfänger ist die Anfangsamplitude am niedrigsten. Enthält der Elektrolyt Alkohol, so nimmt die Amplitude zu. Oberhalb eines Ethanolgehalts von ungefähr 7 Vol.-% erreicht die Anfangsamplitude ihren Maximalwert. Dieser beträgt ungefähr das 1,8-fache der Amplitude, welche aus den transienten Photoströmen für eine Elektrolytlösung ohne Ethanol bestimmt wird. Durch Zusatz von Ethanol zum Elektrolyten tritt somit eine Stromvervielfachung um einen Faktor ein, welcher kleiner als Zwei ist. Die höhere Quantenausbeute kann mit dem von Morrison und Freund vorgeschlagenen Mechanismus der Stromverdopplung erklärt werden, in welcher bei der Oxidation des Alkohols zwei Elektronen ausgetauscht werden [151]. In der Praxis ist bei stationären Photostrommessungen an einkristallinen Halbleiterelektroden der Vervielfachungsfaktor jedoch meist kleiner als Zwei [153]. Die hier dargestellten Ergebnisse der transienten Photostrom-Experimente stehen im Einklang mit dieser Beobachtung.

Durch den Laserpuls wird im beleuchteten Volumen eine definierte Anzahl an Ladungsträgerpaaren erzeugt. Ebenso wie bei einem Halbleiter-Einkristall erfolgt in diesem Systemen die räumliche Trennung der Elektronen und Löcher bei positiven Potentialen relativ schnell. Der Transport des Ladungsträgerpakets durch die poröse Schicht entspricht demnach dem Modell der klassischen Verdopplungsreaktion, bei welcher eine Durchtrittsreaktion der Löcher ebenfalls nur an der dem Licht zugewandten Seite der Elektrode stattfindet.

Im Unterschied zu den zeitaufgelösten Untersuchungen wird bei stationären Photostrommessungen an nanokristallinen Zinkoxidelektroden experimentell ein Vervielfachungsfaktor gefunden, welcher größer ist als Zwei. Unter stationären Bedingungen wird der Oxidfilm kontinuierlich beleuchtet, und somit bildet sich ein stationäres Konzentrationsprofil für die Elektronen in leitungsbandnahen und die Löcher in valenzbandnahen Zuständen (bzw. in tiefen Haftstellen) heraus, wobei die Löcher nur im beleuchteten Volumen vorliegen. Ist nun bei einer Elektrolytlösung ohne Alkohol die Reaktion der Löcher mit dem Elektrolyten langsamer als die Erzeugung von Ladungsträgerpaaren, so reichern sich die Löcher in diesem Bereich der Elektrode an. Dies hat kinetisch eine vermehrte Rekombination in diesem Bereich zur Folge, woraufhin die Photostrom-Quantenausbeute abnimmt. Enthält hingegen die Lösung Ethanol, so können die Löcher vermutlich schneller mit dem Alkohol reagieren als mit den restlichen Bestandteilen des Elektrolyten. Dadurch ist deren stationäre Konzentration auf den Zinkoxidteilchen geringer und es können somit pro Zeiteinheit weniger Elektronen mit Löchern rekombinieren. Da bei den transienten Untersuchungen durch den Laserpuls nur eine begrenzte Menge an Elektron-Loch-Paaren erzeugt wird, ist eine stationäre Anreicherung an Löchern für die Quantenausbeute zeitaufgelöster Photostrommessungen ohne Bedeutung. Es wird bei dieser Versuchsführung nur ein Einfluß des Alkoholgehalts aufgrund der injizierten Elektronen beobachtet. Folglich ist der gegenüber den transienten Photoströmen höhere Vervielfachungsfaktor, der in den stationären Messungen bei Verwendung eines ethanolhaltigen Elektrolyten beobachtet wird, nicht darauf zurückzuführen, daß im stationären Fall die Vervielfachung effizienter abläuft, sondern vielmehr damit, daß unter diesen Bedingungen bei Abwesenheit eines Lochfängers die Photostrom-Quantenausbeute insgesamt niedriger ausfällt.

Für die Geschwindigkeitskonstante k_1 wird kein Einfluß der Ethanolkonzentration des Elektrolyten beobachtet. Die Geschwindigkeitskonstante beschreibt die mittlere Transportgeschwindigkeit für die Elektronen durch die Zinkoxidschicht. Bei Verwendung von Iodid im Elektrolyten, welches ein effizienterer Lochfänger ist als Ethanol, im Gegensatz zu diesem aber keine Elektronen injizieren kann, wurde gegenüber ethanolischem Elektrolyten ebenfalls keine Veränderung in der Geschwindigkeit des Ansteigens bzw. des Abklingens beim transienten Photostrom beobachtet [81]. Somit gelangen die vom Alkohol injizierten Elektronen genausoschnell zum Rückkontakt wie die photogenerierten Elektronen. Erstere sind erst



ABBILDUNG 111: Transientes Photopotential nach Anregung mit einem Laserpuls von 47 μ J/cm² für Zinkoxidelektroden in einer Elektrolytlösung ohne und mit 30 Vol.-% Ethanol.

dann im Halbleiter vorhanden, wenn zuvor ein Loch in einer Durchtrittsreaktion auf das Ethanol übertragen wurde und das dabei entstandene Zwischenprodukt ein Elektron in das Zinkoxid injiziert hat. Diese beiden Prozesse müssen deutlich schneller als der Transport durch die Schicht ablaufen, da dieser vom Ethanolgehalt des Elektrolyten unabhängig ist. Ähnliche Ergebnisse fanden Cardon und Gomes, welche als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der zweistufigen Stromverdopplungsreaktion eine Elektroneninjektion fanden, deren Zeitkonstante kleiner als 10 μ s ist [185]. Aufgrund der Lebensdauer der Haftstellen-Fluoreszenz kann auf eine Geschwindigkeit im Nanosekundenbereich geschlossen werden (vgl. Kapitel 3.6.2 sowie [38]).

In Abb. 111 ist die Abhängigkeit des Ethanolgehalts vom Elektrolyten auf den zeitlichen Verlauf des Photopotentials dargestellt. Beide Meßkurven zeigen ein etwa gleich schnell ablaufendes, exponentielles Abklingen der Photospannung. Das Photopotential der Probe in ethanolhaltigem Elektrolyten ist dabei ungefähr doppelt so groß wie das der Schicht in einem rein wäßrigen Elektrolyten.

Wie schon bei den transienten Photoströmen kann die Abhängigkeit der Größe beider Photospannungen mit den unterschiedlichen Quantenausbeuten aufgrund einer Stromverdopplung erklärt werden. Bei der Messung in einem rein wäßrigen Elektrolyten besitzen die photogenerierten Löcher im Zinkoxid eine größere Lebensdauer als bei der in ethanolhaltiger Lösung. Da bei den transienten Photopotentialmessungen kein Einfluß des Alkohols auf das Abklingverhalten beobachtet wird, kann die Abnahme selber nicht im Zusammenhang mit einer Reaktion der Elektronen mit dem Ethanol oder mit einer Rekombination stehen. Die ähnlichen Zeitkonstanten von ungefähr 25 s resultieren vermutlich beide aus einer Entladung der Schicht über den Innenwiderstand des Meßgerätes.



ABBILDUNG 112: Potentialabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 , welche aus den bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Photoströmen einer 1,9 μ m dicken Zinkoxidschicht ermittelt wurde. (Δ : 5 °C; \Box : 22 °C; \odot : 31 °C; \diamond : 41 °C; ∇ : 50 °C).

Abhängigkeit von der Meßtemperatur: An dieser Stelle sei angemerkt, daß zwar mit der Diffusion die treibende Kraft des Ladungstransports durch die nanoporösen Zinkoxidschichten bekannt ist, dieses Wissen jedoch noch keine Rückschlüsse auf den Mechanismus zuläßt, nach welchem sich die Elektronen von Teilchen zu Teilchen bewegen. Um Hinweise auf einen solchen Transportmechanismus zu erhalten, wurden transiente Photoströme bei Temperaturen zwischen 5 °C und 50 °C aufgenommen. Der Verlauf der aus den jeweiligen Meßkurven errechneten Geschwindigkeitskonstanten k_2 zeigte keinen signifikanten Einfluß der Meßtemperatur, der Ladungstransport durch das Substrat ist somit von der Temperatur unabhängig. In Abb. 112 sind die aus den Daten bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k_1 für den Transport durch eine 1,9 μ m dicke Zinkoxidschicht dargestellt. Aufgrund der kleinen Abmessungen der Meßzelle konnte keine herkömmliche Referenzelektrode eingesetzt werden, sondern es fand ein Platindraht als Quasi-Referenzelektrode Verwendung. Wie Vergleichsmessungen gezeigt hatten, war bei Raumtemperatur das Potential des Platinstifts gegenüber einer kommerziellen Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode auch dann zeitlich konstant, wenn ein Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode floß. Es war somit nach einer Kalibrierung möglich, beide Potentialskalen ineinander umzurechnen. Da die Gleichgewichtseinstellung an der Platinelektrode und somit das jeweilige Referenzpotential vermutlich von der jeweiligen Temperatur abhängig ist, besitzt diese Umrechnung nur für die bei Raumtemperatur durchgeführten Messungen Gültigkeit. Eine Verschiebung beider Skalen relativ zueinander bei Änderung der Temperatur kann nicht ausgeschlossen werden. Dennoch sind die in Abb. 112 wiedergegebenen Daten der Übersichtlichkeit halber auf das Potential der Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode (in 3 M Natriumchloridlösung) bei 298 K bezogen. Bei positiven Polarisierungen zeigen die Geschwindigkeitskonstanten k_1 im Rahmen der erreichbaren Genauigkeit keinen Einfluß der jeweiligen Meßtemperatur und der anliegenden Spannung. Zu negativen Potentialen hin steigt die Geschwindigkeitskonstante stark an, wobei diese Zunahme bei um so negativeren Polarisierungen einsetzt, je höher die Meßtemperatur ist. Dieselbe Verschiebung mit der Temperatur weist auch der Verlauf der Anfangsamplitude n_1^0 auf. Da jedoch eine Temperaturabhängigkeit des Potentials der Referenzelektrode nicht auszuschließen ist, könnte es sich bei diesem mit der Temperatur einhergehenden Effekt um ein Artefakt handeln. Aus diesem Grund beschränkt sich die Interpretation auf den Potentialbereich, in welchem die Geschwindigkeitskonstante von der anliegenden Spannung unabhängig ist.

Die bei positiven Polarisierungen potentialunabhängige Anfangsamplitude n_1^0 ist in allen temperaturabhängigen Messungen gleich groß, ein Einfluß der Meßtemperatur wird also ebenfalls nicht beobachtet. Die Amplitude entspricht ungefähr der über diesen Transportkanal geflossenen Ladung und spiegelt somit die Quantenausbeute des transienten Photostroms wider. Die mit einem Ladungstransport in Konkurrenz stehenden Prozesse (die Rekombination der Ladungsträger untereinander und die Grenzflächenreaktion der Elektronen mit Bestandteilen des Elektrolyten) können also ebenso wie der Transport in diesem Temperaturbereich keine thermisch aktivierbaren Vorgänge darstellen. Die Bewegung der Elektronen durch die Zinkoxidschicht ist demnach ein temperaturunabhängiger Vorgang. Für den Mechanismus eines Ladungsträgeraustauschs zweier benachbarter Partikel kann somit ein Hüpf-Mechanismus für die Elektronen ausgeschlossen werden, da es sich bei diesem um einen thermisch aktivierbaren Prozeß handelt. Vielmehr ist es wahrscheinlich, daß die Bewegung eines Elektrons von einem Teilchen auf ein benachbartes als ein Tunnelprozeß zwischen zwei Zuständen abläuft, die durch eine Potentialbarriere von endlicher Höhe und Breite voneinander getrennt sind. Ein solcher Tunnelmechanismus wurde für kolloidale Zinkoxidschichten bereits von Hoyer und Mitarbeitern vermutet [38] und konnte für den Elektronentransport in partikulären Cadmiumselenidfilmen bereits bestätigt werden [165].

Bei dem Potentialwall könnte es sich entweder um den mit Elektrolytlösung gefüllten Spalt zwischen zwei Teilchen oder aber um eine dünne Schicht auf der Teilchenoberfläche handeln, beispielsweise Zinkhydroxid. Die Existenz einer dünnen isolierenden Schicht wird durch die Ergebnisse der absorptionsspektroskopischen Untersuchungen gestützt, da in diesen eine Verschiebung der Absorptionskante zu kürzeren Wellenlängen hin entsprechend dem Größenquantisierungseffekt beobachtet wird, was auf elektronisch voneinander getrennte, einzelne Teilchen im Zinkoxidfilm schließen läßt.

Der Ladungstransport durch die partikulären Schichten könnte demnach als diffusionsgetriebenes, multiples Tunneln interpretiert werden. Gemäß der Gleichung von Einstein und Smoluchowski (s. Gleichung 29) errechnet sich der Diffusionskoeffizient allgemein zu

$$D = \frac{\langle x^2 \rangle}{a t} \qquad . \tag{34}$$

Nach der Theorie einer ungeordneten Bewegung sollte der Diffusionskoeffizient unabhängig von der Anzahl der einzelnen Schritte sein, welche das Elektron zurückgelegt hat. Wie bereits oben hergeleitet wurde, gilt für den Transport durch einen Film mit der Dicke d

$$D = \frac{d^2}{a\,\tau} = \frac{k_1\,d^2}{0,39\,a} \qquad . \tag{35}$$

Entsprechendes muß aber auch Gültigkeit für ein Einzelereignis besitzen, bei welchem ein Elektron vom Mittelpunkt eines Teilchens zum Mittelpunkt eines benachbarten gelangt. Hieraus folgt für ein Partikel mit dem Radius $r_{\rm P}$

$$D = \frac{(2r_{\rm P})^2}{a\,\tau_0} \,, \tag{36}$$

wobei die Größe τ_0 die Zeit darstellt, welche ein Elektron im halbklassischen Bild für den Tunnelprozeß zwischen zwei Teilchen effektiv benötigt. Nach Gleichsetzen der Gleichungen 35 und 36 ergibt sich so für die Geschwindigkeitskonstante k_1 der Ausdruck

$$k_1 = 0,39 \left(\frac{2r_{\rm P}}{d}\right)^2 \tau_0^{-1} \qquad (37)$$

Nach der quantenmechanischen Lösung des "Teilchen-im-Kasten"-Problems errechnet sich die Durchtrittswahrscheinlichkeit $P_{\rm D}$ eines Elektrons mit der effektiven Masse $m_{\rm e}$ durch eine Potentialbarriere der Breite ℓ zu [186]

$$P_{\rm D} = \exp\left(-(\alpha \,\ell/\hbar)\sqrt{2 \,m_{\rm e}\Delta U}\right) \qquad . \tag{38}$$

In dieser Gleichung ist \hbar das Plancksche Wirkungsquantum h, dividiert durch 2π , und ΔU die Höhe des Potentialwalls. Letztere errechnet sich als Differenz der maximalen potentiellen Energie der Barriere und der Energie des Elektrons im Zinkoxidpartikel. Der exponentielle Vorfaktor α ist von der Geometrie des Potentialwalls abhängig. Für eine rechteckige Barriere beträgt er beispielsweise 2 und bei einem dreieckigen Potentialverlauf nimmt er einen Wert von 4/3 an. In Abb. 113 sind die für den Tunnelprozeß relevanten geometrischen und energetischen Größen schematisch dargestellt.

Zusätzlich wird noch der Faktor ν_0 benötigt, welcher im halbklassischen Bild die Häufigkeit pro Zeiteinheit beschreibt, mit der das Elektron gegen den Potentialwall stößt:

$$\nu_0 = \frac{h}{2 \, m_{\rm e} \, b^2} \tag{39}$$

Hierbei gibt *b* die Ausdehnung des Potentialtopfs an. Durch Multiplikation der Gleichungen 38 und 39 errechnet sich demnach die Häufigkeit, mit der das Elektron pro Zeiteinheit die Barriere tatsächlich durchtritt. Der Kehrwert der Häufigkeit ν_0 entspricht formal der Größe τ_0 aus Gleichung 37, welche ein Elektron für



ABBILDUNG 113: Schematische Darstellung des Transports von Elektronen im Leitungsband von Zinkoxidkolloiden über einen Tunnelprozeß zur Verdeutlichung der dabei relevanten geometrischen und energetischen Parameter (Erklärung der Symbole im Text).

einen erfolgreichen Tunnelprozeß zwischen zwei Partikeln benötigt. Som
it ergibt sich die Konstante k_1 bei einem diffusionsgetrieben
en, multiplen Tunneln zu

$$k_1 = 0,39 \left(\frac{r_{\rm P}}{d \, b}\right)^2 \, \frac{2 \, h}{m_{\rm e}} \, \exp\left(-(\alpha \, \ell/\hbar) \sqrt{2 \, m_{\rm e} \Delta U}\right) \qquad . \tag{40}$$

Unter der Annahme, daß die Energie der Leitungsbandkante über ein Teilchen konstant ist und somit das Leitungsband einen flachen radialen Verlauf besitzt, entspricht die Ausdehnung des Potentialtopfs dem Partikeldurchmesser, d. h. es gilt $b = 2r_{\rm P}$. Gleichung 40 vereinfacht sich hiermit zu

$$k_{1} = 0,39 \, \frac{h}{2 \, m_{\rm e} \, d^{2}} \, \exp\left(-(\alpha \, \ell/\hbar) \sqrt{2 \, m_{\rm e} \Delta U}\right) \qquad . \tag{41}$$

Gemäß Gleichung 40 besitzt die Größe der kolloidalen Zinkoxidpartikel keinen expliziten Einfluß auf die effektive Geschwindigkeit eines Ladungstransports durch die Schicht, jedoch kann natürlich die Höhe und die Ausdehnung der Potentialbarriere vom Teilchenradius abhängen.

Strenggenommen ist Gleichung 40 nur anwendbar, wenn sich maximal ein Elektron in dem Potentialtopf (d. h. im Leitungsband eines Teilchens) befindet. Es wurde bereits gezeigt, daß statistisch gesehen pro Teilchen bei einer Energie von $30 \ \mu J/cm^2$ nur 0,71 Photonen absorbiert werden, wovon wiederum nur ein kleiner Teil als Photostrom den Rückkontakt erreicht. Wenngleich auch angenommen werden muß, daß sich im weiteren Verlauf des Transports durch den kolloidalen Film vereinzelt mehrere Elektronen gleichzeitig auf einem Partikel befinden können, so zeigt der niedrige Wert von 0,71 jedoch, daß im großen und ganzen

die geforderte Menge von maximal einem Elektron pro Teilchen für die im Rahmen dieser Arbeit gewählten Laserintensitäten im Mittel deutlich unterschritten werden und daß somit obige Gleichung Anwendung finden darf.

Für einen konkreten Vergleich der sich aus Gleichung 40 ergebenden Geschwindigkeitskonstante k_1 mit dem experimentell bestimmten Wert wären Informationen über die Natur der Potentialbarriere vonnöten. So könnte sich bei negativen Polarisierungen aufgrund der höheren Elektronenkonzentration entsprechend Gleichung 7 der Verlauf der Leitungsbandkante innerhalb eines Teilchens ändern (vgl. Abschnitt 3.5.2), was Auswirkungen auf die zu durchtunnelnde Entfernung ℓ sowie auf die Ausdehnung *b* des Potentialtopfs haben könnte.

Ein weiteres Problem stellt die unbekannte Abhängigkeit der Energie der transportierten Elektronen und somit der effektiven Barrierenhöhe ΔU vom jeweiligen Elektrodenpotential dar. Diese kann jedoch qualitativ wiedergegeben werden: Bei positiven Polarisierungen besetzen die photogenerierten Elektronen die untersten Leitungsbandniveaus bzw. die bandnahen Haftstellen mit der niedrigsten Energie. Die Besetzung dieser Zustände ist für positive Potentiale von der anliegenden Spannung unabhängig. Bei negativeren Polarisierungen werden elektronische Zustände im Zinkoxidfilm vom Rückkontakt her aufgefüllt, wodurch die Potentialdifferenz über den Film abnimmt. Gleichzeitig schrumpft auch die effektive Barrierenhöhe und gemäß Gleichung 38 steigt die Wahrscheinlichkeit für einen Tunnelprozeß; der Transport durch die Schicht wird somit schneller.

Da sich ein Elektron zwischen zwei Tunnelvorgängen eine bestimmte Zeit auf einem Partikel befindet und somit lokalisiert ist, ist formal ein solcher Mechanismus äquivalent zu einer Beschreibung, welche den Transport als multiples Einfangen von Elektronen in Haftstellen interpretiert, wobei das Entleeren dieser Zustände von der Temperatur unabhängig sein muß (also etwa für den Fall tiefer Haftstellen).

Abhängigkeit vom pH-Wert des Elektrolyten: Die energetische Höhe des zu durchtunnelnden Potentialwalls kann von drei Faktoren bestimmt werden:

- von der Energie der angeregten Elektronen sowie dem über den Rückkontakt vorgegebenen Potential der Elektrode,
- von der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche von den Zinkoxidteilchen (und somit auch von der Helmholtzschicht) und
- von den Eigenschaften der Elektrolytlösung, welche sich in den Poren zwischen zwei benachbarten Partikeln befindet.

Für den Fall, daß die Elektronen aus Haftstellen heraus tunneln, könnte zusätzlich noch die geometrische und energetische Lage dieser Zustände für einen Ladungsträgertransport von Bedeutung sein.

Die molekulare Zusammensetzung der Oberfläche eines oxidischen Halbleiters ist stark vom pH-Wert der Lösung abhängig. In Abb. 114 ist der Einfluß einer pH-Wert-Änderung auf die aus den transienten Photoströmen ermittelte Geschwin-



ABBILDUNG 114: Aus den Kurvenanpassungen bestimmte Geschwindigkeitskonstanten k_1 für den Ladungstransport durch eine 1,3 µm dicke Zinkoxidelektrode in Elektrolytlösungen von unterschiedlichen pH-Werten (\triangle : pH 8; \Box : pH 9; \odot : pH 10; \diamond : pH 11).

digkeitskonstante k_1 dargestellt. Die Geschwindigkeitskonstante k_1 ist bei positiven Polarisierungen vom pH-Wert unabhängig. Im Bereich negativer Polarisierungen steigt k_1 bei um so negativeren Potentialen an, je höher der pH-Wert der Lösung ist. Eine solche Verschiebung weist bei unterschiedlichen pH-Werten auch der Verlauf der Anfangsamplitude n_1^0 mit der anliegenden Spannung auf. Die dem Ladungstransport durch das Substrat zugeordnete Geschwindigkeitskonstante k_2 zeigt hingegen keinen Einfluß des pH-Wertes.

Die Verschiebung von k_1 und n_1^0 beträgt etwa -60 mV pro pH-Einheit. Ein ähnlicher Effekt wurde bereits im Zusammenhang mit den cyclovoltammetrischen Untersuchungen als Folge eines zusätzlichen Potentialabfalls an der Teilchenoberfläche interpretiert (vgl. Kapitel 3.5.1). Der Regelkreis des Potentiostaten vermag nur die gesamte Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode einzustellen. Fällt bereits ein Teil der Spannung aufgrund adsorbierter Ionen an der Oberfläche ab, so hat dies einen entsprechenden Einfluß auf das absolute Potential der Zinkoxidelektrode. Gemäß der Nernstschen Gleichung würde in diesem Fall eine Verschiebung um -59,2 mV pro pH-Einheit erwartet werden. Der aus Abb. 114 bestimmte Wert von -60 mV stimmt mit diesem gut überein. Eine ebensolche Verschiebung wird auch in sämtlichen anderen Messungen beobachtet, welche unter potentiostatischer Kontrolle bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt werden. Wird ein oxidischer Halbleiter in eine wäßrige Elektrolytlösung eingetaucht, so ändert sich die Zusammensetzung der Oberfläche: In Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung wird eine bestimmte Menge an Protonen oder Hydroxid-Ionen spezifisch adsorbiert. Der pH-Wert, bei welchem an einem kolloidalen Teilchen gleichviel positive wie negative Ionen adsorbiert sind, wird als "isoelektrischer Punkt" bezeichnet [187]. Bei pH-Werten unterhalb des isoelektrischen Punkts ist die Oberfläche positiv geladen, bei höheren pH-Werten hingegen negativ.

Für makroskopisches Zinkoxid liegt der isoelektrische Punkt bei einem pH-Wert von $9,0 \pm 0,3$ [57]. In der Literatur wird für wäßrige Zinkoxidkolloide ähnlicher Größe ein vergleichbarer Wert von pH $9,3 \pm 0,2$ [41] angegeben. Spanhel und Anderson gehen davon aus, daß die Kolloide bei einem pH-Wert von 8,2 schwach positiv geladen sind [42]. Somit müßten die einzelnen Teilchen der Zinkoxidschicht bei einem pH-Wert von 8 leicht positiv geladen sein, bei einem pH-Wert von 9 neutral und bei höheren pH-Werten eine negative Ladung besitzen.

Bei den zusammengesinterten Kolloiden wird die Potentialbarriere vermutlich von einer isolierenden Schicht an der Oberfläche der Zinkoxidpartikel gebildet. Stünde diese im Gleichgewicht mit der Elektrolytlösung, so würde eine starke Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 vom pH-Wert der Elektrolytlösung zu erwarten sein: Bei höheren pH-Werten müßte der Transport durch die Schicht langsamer sein als bei niedrigeren, da durch die größere negative Ladung an der Oberfläche die Höhe der Potentialbarriere aufgrund der elektrostatischen Abstoßung ebenfalls zunehmen müßte. Dies müßte auch für einen Transportprozeß bei positiven Polarisierungen gelten. Ein solcher Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstante k_1 wird hingegen nicht beobachtet. Somit stellt die Kontaktfläche zwischen zwei Teilchen vermutlich einen reinen Festkörperkontakt dar, wobei die zu überwindende Potentialbarriere nicht signifikant durch die Zusammensetzung der Elektrolytlösung beeinflußt werden kann.

Die Höhe des Potentialwalls wird demzufolge wahrscheinlich in erster Linie von der Beschaffenheit der Korngrenzen zwischen den einzelnen Partikeln bestimmt. Gemäß Gleichung 41 wird mit einer effektiven Masse des Elektrons im Zinkoxid von 0,28 Elektronenmassen [64] für eine Schicht von 1,1 μ m Dicke der multiplikative Faktor vor der Exponentialfunktion zu $4, 1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ errechnet. Für den im Exponenten enthaltenen Ausdruck $\sqrt{2\,m_{\rm e}}/\hbar$ ergibt sich ein Wert von $6,8\cdot 10^{18}~{\rm J}^{-1/2}{\rm m}^{-1}.$ Aus der Geschwindigkeitskonstanten k_1 kann som
it das Produkt $\alpha^2 \ell^2 \Delta U$ bei unterschiedlichen Potentialen berechnet werden. Für die Geschwindigkeitskonstante des Transports durch eine $1,1 \ \mu m$ dicke Zinkoxidschicht, deren Potentialabhängigkeit in Abb. 94 bzw. 99 wiedergegeben ist, ist der Verlauf von $\alpha^2 \ell^2 \Delta U$ mit der anliegenden Spannung in Abb. 115 dargestellt. Bei positiven Polarisierungen besitzt der Ausdruck einen konstanten Wert. Negativ von einem Potential von etwa -200 mV nimmt er annähernd linear mit der anliegenden Spannung ab. Eine Regressionsanalyse dieses Verlaufs bei negativen Potentialen liefert eine Steigung von 49,1 nm² eV/V und einen Schnittpunkt mit der Potentialachse von -430 mV.

Im einfachsten Fall sind sowohl die zu durchtunnelnde Entfernung ℓ als auch das Profil der Barriere (und somit ebenfalls der Faktor α) von der Polarisierung des Zinkoxids unabhängig. Der Einfluß des Potentials auf den Ausdruck $\alpha^2 \ell^2 \Delta U$ beschränkt sich demzufolge auf eine Änderung der effektiven Barrierenhöhe ΔU . Falls zudem die absolute energetische Lage des oberen Randes der Potentialbarriere von der Polarisierung unabhängig ist (also für den Fall eines "extrinsischen"



ABBILDUNG 115: Aus der Geschwindigkeitskonstante k_1 gemäß Gleichung 41 bestimmtes Produkt aus der energetischen Höhe der Tunnelbarriere ΔU und den Quadraten der Breite ℓ sowie des Formfaktors α dieser Barriere für eine Zinkoxidschicht mit einer Dicke von 1,1 μ m. Zusätzlich ist die an den linearen Verlauf bei negativen Potentialen angepäßte Regressionsgerade dargestellt.

Potentialwalls), würde ein linearer Verlauf der effektiven Barrierenhöhe mit dem Elektrodenpotential erwartet werden, welcher eine Steigung von 1 eV/V besäße. Nach diesem einfachen Modell ergäbe sich aus der Steigung der Regressionsgeraden bei negativen Polarisierungen für das Produkt $\alpha \ell$ ein Wert von 7,0 nm. Bei einem rechteckigen Potentialverlauf für die Barriere ($\alpha = 2$) bedeutet dies, daß die Entfernung, welche ein Elektron in einem Tunnelprozeß überwinden muß, ungefähr 3,5 nm beträgt. Wenn der Ursprung dieser Barriere ausschließlich in Zuständen an der Teilchenoberfläche bestehen würde, so wäre eine um etwa eine Größenordnung kleinere Tunnelentfernung zu erwarten (im Bereich einiger Ångström). Somit durchtunneln die Elektronen nicht nur eine dünne Grenzschicht an der Partikeloberfläche. Der dem Transport zugrundeliegende Tunnelprozeß ereignet sich vielmehr zwischen elektronischen Zuständen, welche sich innerhalb der Partikel befinden.

Die quantenmechanische Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines freien Elektrons im Leitungsband ist in der Mitte eines Teilchens am größten. Bei Polarisierungen positiv vom kritischen Potential kann das Elektron gemäß Gleichung 9 aufgrund des schwach parabolischen Bandverlaufs dort auch einen energetisch günstigen Zustand einnehmen. Innerhalb eines Teilchens ist also die Elektronendichte in der Nähe des Zentrums am höchsten. Gleichzeitig nimmt aber die Wahrscheinlichkeit eines Tunnelvorgangs mit der Entfernung ab. Die Kombination dieser beiden gegenläufigen Effekte könnte zu einer effektiven Breite der Barriere von etwa einem Teilchenradius führen, da bei diesem Abstand das Produkt aus Elektronendichte und Tunnelwahrscheinlichkeit maximal ist. Der Schnittpunkt der in Abb. 115 dargestellten Regressionsgeraden mit der Potentialachse befindet sich bei dem Elektrodenpotential, bei welchem die Höhe der Potentialbarriere 0 mV beträgt. Bei dieser Polarisierung werden im Zinkoxid also Zustände besetzt, welche dieselbe Energie besitzen wie der obere Rand der Potentialbarriere. Der für die 1,1 μ m dicke Zinkoxidschicht bestimmte Wert von -430 mV stimmt ungefähr mit dem kritischen Potential überein, welches aus den cyclovoltammetrischen Untersuchungen derselben Schicht resultiert. Negativ von dieser Polarisierung erfolgt in der Zinkoxidschicht ein schneller Transport über leitungsbandnahe Zustände, bei positiveren Potentialen können die Ladungsträger nur über einen Tunnelmechanismus durch die Probe hindurchgelangen.

Bei einem Potential von etwa -180 mV erfolgt in Abb. 115 ein Übergang von dem bei negativeren Polarisierungen auftretenden linearen Anstieg zu einem bei positiveren Potentialen konstanten Verlauf des Ausdrucks $\alpha^2 \ell^2 \Delta U$ mit der anliegenden Spannung. Dieser Wert stimmt mit dem Potential überein, bei welchem in den transienten wie in den stationären Photostromexperimenten eine Änderung in den Meßkurven auftritt. Entsprechend dem einfachen Modell wird demzufolge bei Potentialen positiv von -180 mV die effektive Höhe der Tunnelbarriere nicht vom Potential der Elektrode beeinflußt. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß die tiefsten leitungsbandnahen Zustände, über welche in positiven polarisierten Elektroden die Elektronen durch die Zinkoxidschicht wandern, bei einem Potential von -180 mV über den Rückkontakt aufgefüllt werden. Diese Niveaus liegen also etwa 250 meV unterhalb von den Zuständen, über welche bei negativen Polarisierungen ein schneller Transport erfolgt.

Es sei darauf hingewiesen, daß es sich hierbei um eine relativ einfache Vorstellung handelt, die auf zunächst willkürlichen Annahmen beruht. Es wären genausogut komplexere Modelle denkbar, welche beispielsweise zusätzlich eine potentialabhängige Änderung der Tunneldistanz ℓ berücksichtigen könnten, wie sie etwa für einen "klassischen" Halbleiter infolge der potentialabhängigen Ausdehnung der Raumladungszone erwartet werden würde. Da sich die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente entsprechend dem einfachen Ansatz erklären lassen, besteht vom physikalischen Standpunkt aus jedoch keine Notwendigkeit zu einem komplexeren Modell.

Abhängigkeit von der Sintertemperatur: Durch das Sintern der porösen Zinkoxidelektroden kann auf die mittlere Teilchengröße Einfluß genommen werden. In Abb. 116 ist die Potentialabhängigkeit der aus den transienten Photoströmen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k_1 für Elektroden gleicher Dicke wiedergegeben, welche bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert wurden. Für die bei 100 °C, 200 °C und 300 °C getemperten Proben ist der Verlauf bei positiven Polarisierungen von der anliegenden Spannung unabhängig. Zu negativen Potentialen hin steigt die Geschwindigkeitskonstante an. Die Abweichung vom potentialunabhängigen Verhalten setzt bei um so positiveren Polarisierungen ein, je höher die Sintertemperatur war. Für die bei 400 °C und 500 °C getemperten Zinkoxidschichten ist aufgrund des extrem langsamen Anstiegs des Photostroms bei positiven Potentialen (etwa in der Größenordnung des Abklingens) das Verhältnis



ABBILDUNG 116: Potentialabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 für den Transport durch eine 1,1 µm dicke Zinkoxidschicht von Elektroden, welche bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert wurden. Die pro Laserpuls emittierte Energie betrug 30 µJ/cm². (Sintertemperaturen: 100 °C (Δ), 200 °C (\Box), 300 °C (\odot), 400 °C (\diamond) und 500 °C (\bigtriangledown)).

vom eigentlichen Signal zum Rauschen sehr klein. Die bei positiven Potentialen aufgenommenen Photoströme können deshalb nicht über eine rechnergestützte Parameteranpassung von Gleichung 27 ausgewertet werden. Aus diesem Grund kann die Geschwindigkeitskonstante für diese Proben nur in einem engen Potentialbereich bestimmt werden. Die Konstanten beider Proben steigen zu negativen Potentialen hin kontinuierlich an. Der Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten k_1 für die bei 500 °C gesinterte Probe ist hierbei gegenüber dem der bei 400 °C getemperten Schicht zu positiven Potentialen hin verschoben.

Der Transportvorgang durch die Zinkoxidschicht wird als Abfolge vieler einzelner Tunnelprozesse interpretiert. Gemäß Gleichung 41 kann eine Änderung der anliegenden Spannung nur dann Auswirkungen auf die Geschwindigkeitskonstante k_1 besitzen, wenn die energetische Höhe oder die räumliche Ausdehnung der Potentialbarriere von der Polarisierung der Elektrode abhängig ist. Da die Geschwindigkeitskonstante eine effektive Transportgeschwindigkeit widerspiegelt, welche sich aus vielen einzelnen Teilprozessen zusammensetzt, besteht zudem noch die Möglichkeit, daß nur einzelne Vorgänge davon durch das Elektrodenpotential verändert werden.

Für die drei Proben mit den niedrigsten Sintertemperaturen wird bei positiven Polarisierungen kein Einfluß der Sintertemperatur auf die Geschwindigkeit des Ladungstransports beobachtet. Dies zeigt, daß sich im Verlauf des Temperns bei niedrigen Temperaturen die energetische Position der Zustände, welche die angeregten Elektronen auf ihrem Weg durch den nanoporösen Halbleiter besetzen, nicht wesentlich ändert und somit auch nicht die effektive Höhe der Potentialbarriere.

Die Geschwindigkeitskonstanten der bei 400 °C und 500 °C getemperten Proben sind nur in einem kleinen Potentialbereich aus den Photoströmen einer parametrisierten Anpassung zugänglich. Aus diesem Grund lassen sich allenfalls Vermutungen darüber äußern, ob die Geschwindigkeitskonstanten dieser beiden Elektroden bei positiven Potentialen ebenfalls einen potentialunabhängigen Verlauf besitzen. Falls dies zuträfe, müßte dort der Ladungstransport um einige Größenordnungen langsamer ablaufen als ein Transport durch die bei niedrigeren Temperaturen getemperten Proben. Die Elektronen werden vermutlich über die Zustände mit der niedrigsten Energie durch die Schicht transportiert, welche von leitungsbandnahen Niveaus aus befüllt werden können. Wie die Auswertung der potentialabhängigen Absorptionsspektren gezeigt hat, werden solche niederenergetischen Zustände während des Sinterns bei hohen Temperaturen in das System durch ein Teilchenwachstum eingebracht (vgl. Abschnitt 3.6.1). Für Ladungsträger in diesen tiefen Energieniveaus wäre die effektive Tunnelbarriere deutlich höher als für Elektronen in Zuständen, welche dichter am Leitungsband liegen, was einen langsamen Transport bei positiven Polarisierungen zur Folge hätte.

Zu negativen Potentialen hin nimmt die Geschwindigkeitskonstante k_1 für alle Proben zu. Bei diesen Polarisierungen werden leitungsbandnahe Zustände und Haftstellen im Zinkoxid über den Rückkontakt mit Elektronen befüllt. Wandern nun photogenerierte Elektronen durch die Schicht, bewegen sich diese über die unbesetzten Zustände. Bei negativen Potentialen liegen diese freien Zustände bei einer höheren Energie als im Falle positiverer Polarisierungen. Als Folge davon nimmt die Höhe der zu durchtunnelnden Potentialbarriere ab und der effektive Transport durch das System wird schneller.

Für die unter unterschiedlichen Bedingungen getemperten Elektroden erfolgt der Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten k_1 bei um so positiveren Polarisierungen, je höheren Temperaturen der Film während des Sinterprozesses ausgesetzt war. Diese Verschiebung zu positiven Potentialen geht mit einer Zunahme der Partikelgröße beim Sintern einher. Das Teilchenwachstum seinerseits resultiert infolge der geringeren Größenquantisierung in einer Abnahme der Bandlückenenergie des Halbleiters. Eine Verringerung der Energie des Leitungsbandes hat wiederum zur Folge, daß elektronische Zustände bei positiveren Elektrodenpotentialen aufgefüllt werden können, also eine Verschiebung in Richtung positiver Polarisierungen. Somit ist ein Zusammenhang zwischen der Veränderung der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und der Abnahme der Größenquantisierung wahrscheinlich. Ein solcher Einfluß auf den Ladungstransport kann nach Gleichung 41 nur über die Änderung der Höhe bzw. der Ausdehnung der Potentialbarriere beschrieben werden.

Aus diesen Geschwindigkeitskonstanten k_1 können gemäß Gleichung 41 Informationen über die Tunnelbarriere gewonnen werden. Da die Schichtdicke für die untersuchten Proben ungefähr gleich groß war, kann mit Hilfe der bereits aus den Meßdaten bestimmten teilchengrößenunabhängigen Parameter – einem Vorfaktor von 4, $1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ und einem exponentiellen Faktor von 6, $8 \cdot 10^{18} \text{ J}^{-1/2} \text{m}^{-1}$ (vgl. S. 218) – das Produkt $\alpha^2 \ell^2 \Delta U$ für die bei unterschiedlichen Temperaturen



ABBILDUNG 117: Aus der Geschwindigkeitskonstante k_1 gemäß Gleichung 41 bestimmtes Produkt aus der energetischen Höhe der Tunnelbarriere ΔU und den Quadraten der Breite ℓ sowie des Formfaktors α dieser Barriere für Zinkoxidschichten mit einer Dicke von 1,1 μ m, welche bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert wurden. (Sintertemperaturen: 100 °C (Δ), 200 °C (\Box), 300 °C (\odot), 400 °C (\diamond) und 500 °C (\bigtriangledown)).

gesinterten Schichten errechnet werden. Der Verlauf dieser Größe mit dem Elektrodenpotential ist für die fünf Proben in Abb. 117 wiedergegeben. Der Ausdruck $\alpha^2 \ell^2 \Delta U$ ist bei den bei 100 °C, 200 °C und 300 °C gesinterten Filmen bei positiven Polarisierungen konstant und nimmt negativ von einem bestimmten Potential $\phi_{\rm U}$ mit der anliegenden Spannung linear ab. Für die auf 400 °C und 500 °C erhitzten Elektroden kann die Geschwindigkeitskonstante nur in einem begrenzten Potentialbereich aus den Photostromtransienten bestimmt werden. Die hieraus errechneten Werte von $\alpha^2 \ell^2 \Delta U$ zeigen eine konstante Abnahme mit der negativen Polarisierung.

Mit der Annahme eines rechteckigen Potentialverlaufs der Barriere (d. h. für $\alpha = 2$) kann aus dem bei negativen Potentialen linearen Verlauf der in Abb. 117 dargestellten Kurven die Breite ℓ der Tunnelbarriere sowie das Potential $\phi_{\rm B}$ bestimmt werden, bei welchem die effektive Höhe der Potentialbarriere auf 0 eV abgesunken ist und die Elektronen somit schnell durch die Halbleiterschicht hindurchgelangen können. In Tabelle 6 sind für die bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterten Proben das jeweils der oberen Kante der Barriere entsprechende Potential $\phi_{\rm B}$ und das Potential $\phi_{\rm U}$ der Zustände mit der niedrigsten Energie aufgelistet, über welche bei positiven Polarisierungen ein Ladungstransport erfolgt. Zum Vergleich sind die aus dem linearen Verlauf der Cyclovoltammogramme ermittelten kritischen Potentiale $\phi_{\rm CV}$ aus Tabelle 3 aufgeführt.

Alle Potentiale in Tabelle 6 liegen um so negativer, je niedriger die Sintertemperatur war. Die Änderung mit der Temperatur fällt für das Potential des obe-

Sintertemperatur [°C]	$\phi_{\rm B} \; [{\rm mV}]$	$\phi_{\rm U} \; [{\rm mV}]$	$\phi_{\rm CV} \; [{\rm mV}]$
100	-722	-411	-528
200	-653	-374	-524
300	-515	-270	-508
400	-398		(-382)
500	-315		-488

TABELLE 6: Aus dem Verlauf der in Abb. 117 dargestellten Kurven für unterschiedlich hoch getemperte Zinkoxidfilme ermitteltes Potential der oberen Kante der Potentialbarriere $\phi_{\rm B}$ und dem Potential $\phi_{\rm U}$ der Zustände, über welche bei positiven Polarisierungen ein Ladungstransport erfolgt. Zusätzlich ist die aus den Cyclovoltammogrammen dieser Proben bestimmten kritischen Potentiale $\phi_{\rm CV}$ angegeben (vgl. Tabelle 3).

ren Randes der Barriere stärker aus als die Änderung des kritischen Potentials aus den cyclovoltammetrischen Untersuchungen; eine direkte Entsprechung dieser beiden Größen ist demnach nicht gegeben. Der Unterschied zwischen diesen beiden Potentialen kann damit erklärt werden, daß das aus den cyclovoltammetrischen Strom-Spannungs-Kurven bestimmte kritische Potential die Verteilung der Zustände im nanokristallinen Film beschreibt, während der Wert des Potentials $\phi_{\rm B}$ die Höhe der Tunnelbarriere wiedergibt.

In Tabelle 7 ist die zu durchtunnelnde Strecke ℓ im Vergleich zum geometrischen Teilchendurchmesser aufgeführt, welcher in einer statistischen Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen dieser Proben erhalten wurde (vgl. Abb. 24).

Hierbei stellt ℓ eine untere Grenze für die Tunneldistanz dar, da der Faktor α für andere Barrierenprofile kleiner als der angenommene Wert von 2 im Falle eines rechteckigen Potentialwalls ist (für eine Barriere mit einem dreieckigen Potentialverlauf 4/3, für eine Coulomb-Barriere kleiner als 4/3 [186]), woraus sich größere Entfernungen ergeben würden. Die Ausdehnung der Potentialbarriere nimmt im Unterschied zum Teilchenradius nur geringfügig mit der Sintertemperatur zu. Dies zeigt, daß die Breite des Potentialwalls nicht vom Teilchen-Teilchen-Abstand bestimmt wird.

Bei einkristallinen n-Halbleitern bildet sich an der Phasengrenze eine Raumladungszone aus, in welcher das Potential der Bandzustände gegenüber dem im Innern des Halbleiters ansteigt. Wenngleich im Zusammenhang mit der Diskussion der Ergebnisse aus den chronoamperometrischen Untersuchungen bereits festgestellt wurde, daß ein solcher Potentialabfall in nanometergroßen Zinkoxidteilchen wesentlich kleiner ausfällt als bei makroskopischen Halbleitern, so weisen die Kolloide dennoch einen parabolischen Verlauf der Valenz- und Leitungsbandkante entlang des Teilchendurchmessers auf. Für den Fall, daß die Tunnelbarriere ausschließlich die Folge einer solchen Verschiebung der Bänder zum Rand eines

Sintertemperatur [°C]	$\ell \text{ [nm]}$	$d_{\rm TEM} \ [{\rm nm}]$
100	3,3	$5,\!6$
200	3,4	—
300	3,3	$5,\!8$
400	3,8	9,0
500	3,9	33,1

TABELLE 7: Aus der Steigung des linearen Verlaufs bei negativen Polarisierungen der in Abb. 117 dargestellten Kurven ermittelte Dicke ℓ der Potentialbarriere für Elektroden, die bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert wurden. Zum Vergleich sind die elektronenmikroskopisch bestimmten, mittleren Teilchendurchmesser $d_{\rm TEM}$ dieser Proben ebenfalls aufgeführt.

Teilchens hin wäre, müßte dieser Potentialabfall der effektiven Höhe der Tunnelbarriere entsprechen, also der Differenz von $\phi_{\rm B}$ und $\phi_{\rm U}$ aus Tabelle 6. Für die bei 100 °C getemperte Probe ergibt sich diese Potentialdifferenz zu 311 mV. Mit der Annahme, daß sich beim Ladungstransport maximal ein angeregtes Elektron auf einem Teilchen befindet, kann die Dichte $N_{\rm e}$ der freien Elektronen für ein Partikel mit einem Radius $r_{\rm P}$ von 2,8 nm nach $N_{\rm e} = 3/(4 \pi r_{\rm P}^{-3})$ abgeschätzt werden zu $1, 1 \cdot 10^{19}$ cm⁻³. Für ein n-Halbleiterteilchen, welches ein Elektron trägt, errechnet sich nach Gleichung 4 mit einer Dielektrizitätskonstante von $3,75 \varepsilon_0$ [64] die Ausdehnung einer solchen hypothetischen Raumladungszone zu 3,3 nm. Dieser Wert ist größer als der Teilchenradius, weshalb sich keine vollständige Raumladungszone in dem Zinkoxidteilchen ausbilden kann. Anstelle von Gleichung 4 muß demzufolge Gleichung 9 angewendet werden. Hiernach ergibt sich der maximale Potentialabfall in einem Partikel mit einem Radius von 2,8 nm und einer Elektronendichte von $1, 1 \cdot 10^{19}$ cm⁻³ zu 70 mV. Der Potentialabfall an der Teilchenoberfläche kann also nicht allein die Tunnelbarriere darstellen. Deshalb müssen die Elektronen im Innern eines Partikels entweder in tieferen Haftstellen vorliegen, wodurch die effektive Barrierenhöhe für diese Ladungsträger größer ausfällt, oder aber es trägt noch ein zusätzlicher Faktor an der Grenzfläche zwischen zwei Teilchen zur effektiven Höhe des Potentialwalls bei.

Bei letzterem könnte es sich beispielsweise um Gitterversetzungen handeln, welche aus einer unterschiedlichen räumlichen Orientierung der Kristallgitter benachbarter Zinkoxidpartikel resultieren. Außerdem könnten dort Fremdionen wie etwa Acetat vorhanden sein, welche aufgrund ihrer negativen Ladung eine Coulomb-Abstoßung auf die Elektronen ausüben und somit das elektrostatische Potential dieser Ladungsträger an der Grenzfläche erhöhen.

In diesem Fall wäre zu erwarten, daß die effektive Barrierenhöhe der bei Temperaturen oberhalb von 300 °C gesinterten Elektroden einen signifikant anderen Verlauf mit der anliegenden Spannung besitzen, da bei diesen Schichten das Acetat oxidativ abgespalten ist und somit nicht mehr zur Tunnelbarriere beiträgt; das Potential $\phi_{\rm B}$ der oberen Kante der Potentialbarriere müßte demzufolge zu

positiveren Potentialen hin verschoben sein. Da die in solchen Filmen vorliegenden Partikel zudem auch groß genug sind, so daß sich innerhalb der Teilchen eine vollständige Raumladungsschicht ausbilden kann, liegt die Vermutung nahe, daß in solchen Filmen zudem die Höhe der Potentialbarriere auch bei positiveren Potentialen von der anliegenden Spannung abhängig ist. Wie Abb. 117 zeigt, trifft dies bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben auch zu.

Einen vergleichbaren Einfluß der Zustände an der Teilchenoberfläche lassen auch Experimente vermuten, bei welchen eine Zinkoxidelektrode in 10 %
iger Wasserstoffperoxidlösung angeätzt wurde. Die Anfangsamplituden und Geschwindigkeitskonstanten k_1 der nach dem Ätzvorg
ang aufgenommenen Photostromtransienten sind um etwa eine Größenordnung kleiner als diejenigen der zeitaufgelösten Photoströme vor dem Ätzen. Da die vor und nach dem Ätzprozeß aufgenommenen Absorptionsspektren des Films identisch sind, kann für den langsameren Transport durch die Schicht keine Abnahme der Teilchengröße oder der Schichtdicke des Films infolge des Ätzprozesses verantwortlich sein.

Eine alternative Erklärung für die beobachtete Änderung des Ladungstransports durch das Ätzen könnte jedoch auch darin bestehen, daß die Wasserstoffperoxidmoleküle an der Oberfläche der Zinkoxidteilchen stark adsorbiert vorliegen und als Elektronenfänger dienen. Da dieser Reaktionsweg der Elektronen mit einem Ladungstransport durch die Schicht in Konkurrenz stünde, wären Auswirkungen auf die Quantenausbeute und die Kinetik des Photostroms zu erwarten. Diese Möglichkeit kann allerdings ausgeschlossen werden, da bei Anwesenheit von molekularem Sauerstoff in der Elektrolytlösung, welcher ebenfalls einen Elektronenfänger darstellt [41], keine Auswirkungen auf die Form der Photostromtransienten beobachten werden. Vielmehr ist es wahrscheinlich, daß durch das Ätzen mit Wasserstoffperoxid die molekulare Beschaffenheit der Grenzfläche beeinflußt wird, wodurch die Höhe der Potentialbarriere zunimmt und so ein Ladungsaustausch zwischen zwei benachbarten Teilchen erschwert wird. Somit kann angenommen werden, daß der Potentialwall (unter anderem) auf extrinsische Zustände an der Grenzfläche zurückzuführen ist.

Falls die Elektronen hingegen im Teilcheninnern in tiefen Haftstellen lokalisiert vorliegen, so müßten sich diese Zustände für die bei 300 °C getemperten Proben etwa 250 meV unterhalb der oberen Grenze des Potentialwalls befinden (entsprechend einem Potential von -270 mV vs Ag/AgCl/3 MNaCl). Die energetische Position dieser Haftstellen stimmt somit gut mit dem Potential überein, bei welchem in den Impedanzmessungen für das Konstante-Phase-Element ein zusätzlicher ohmscher Anteil beobachtet wurde (vgl. Abbildung 53). Im Rahmen der Interpretation der Impedanzspektren wurde dieser auf ein Befüllen tiefer Haftstellen mit Elektronen zurückgeführt.

Sowohl der zusätzliche Beitrag zur Potentialbarriere aufgrund einer Änderung der Teilchenoberfläche als auch tiefe elektronische Haftstellen im Innern der Zinkoxidteilchen können jeweils die experimentell bestimmte Höhe der Potentialbarriere erklären. Da aufgrund der Ergebnisse der optischen und elektrochemischen Untersuchungen vermutlich beide Arten von Zuständen in den Zinkoxidteilchen exi-



ABBILDUNG 118: Schematische Darstellung des Tunnelprozesses für zwei Proben mit den unterschiedlichen Teilchendurchmessern d_1 und d_2 . Wiedergegeben ist jeweils der radiale Verlauf der unbesetzten elektronischen Zustände mit der niedrigsten Energie innerhalb eines Teilchens sowie der Verlauf des Potentialwalls am Rand der Partikel. Die effektive, räumliche Ausdehnung der Potentialbarriere wird durch ℓ_1 und ℓ_2 beschrieben, die Energie der oberen Kante des Walls durch $E_{\rm P}.$

stieren, werden die tatsächlichen Verhältnisse an der Grenzfläche sinnvollerweise mit einer Kombination dieser beiden Effekte beschrieben.

In Abb. 118 ist der räumliche Verlauf der unbesetzten elektronischen Zustände mit der geringsten Energie für zwei Systeme aus unterschiedlich großen Teilchen schematisch dargestellt. Im oberen Teil und in der Mitte ist der Tunnelprozeß für kleine Kolloide mit einem Durchmesser d_1 von einigen Nanometern wiedergegeben. Bei so kleinen Partikeln kann sich eine vollständige Raumladungszone nicht ausbilden und das Potential des Leitungsbandniveaus nimmt zum Rand hin parabolisch zu. Zusätzlich befinden sich an der Grenzfläche noch Zustände, welche die Höhe der Potentialbarriere $E_{\rm P}$ bestimmen. Das linke Teilchen, welches ein zusätzliches Elektron trägt, besitzt aufgrund der höheren Elektronendichte einen weniger stark gekrümmten Potentialverlauf als das rechte Teilchen, wobei sich die Bandverbiegung beider Partikel im Verlauf des Elektronenaustauschs ändert.

Wegen der niedrigeren Energie der Zustände in der Mitte des Teilchens ist das Elektron auf dem linken Teilchen in den tiefen Haftstellen im Innern lokalisiert. Die Tunneldistanz ℓ_1 durch die Potentialbarriere ist somit etwas kleiner als der Teilchendurchmesser. (Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, daß sich für andere Barrierenformen größere Werte für ℓ ergeben!) Bei negativeren Polarisierungen der Elektrode nimmt zwar die Bandverbiegung und dadurch auch die effektive Höhe der Potentialbarriere ab, die generelle Form des Potentialverlaufs innerhalb eines Teilchens ändert sich jedoch nicht, weshalb die zu durchtunnelnde Entfernung von der anliegenden Spannung unabhängig ist.

Der untere Teil von Abb. 118 stellt den Tunnelprozeß in größeren Zinkoxidteilchen dar (d. h. bei Proben, welche bei Temperaturen oberhalb von 400 °C gesintert wurden). Die Kolloide besitzen Teilchendurchmesser d_2 von mehr als 10 nm, weshalb sich eine vollständige Raumladungszone ausbilden kann. Die Ausdehnung einer solchen Raumladungsschicht beträgt einige Nanometer. Den zusätzlichen Elektronen steht innerhalb der Partikel ein größeres Volumen zur Verfügung, in welchem sie energetisch günstige Zustände einnehmen können (gleichzeitig wird für die größeren Partikel die auf ein Teilchen bezogene Elektronendichte aber auch höher sein als bei den kleineren Kolloiden). Die Breite der Potentialbarriere ℓ_2 wird auch bei diesen Elektroden von der Bandverbiegung zum Rand der Teilchen hin bestimmt. Da die Dicke der Raumladungsschicht ungefähr so groß ist wie der Teilchenradius bei der Probe mit den kleineren Kolloiden, ändert sich für die bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterten Proben die Tunneldistanz nur geringfügig.

In Abb. 115 und in Abb. 117 sind jeweils Daten für eine bei 300 °C getemperte Zinkoxidschicht von 1,1 μ m Dicke dargestellt. Ein Vergleich der aus den beiden Diagrammen errechneten Werte für den Potentialwall zeigt, daß die Dicke der Barriere für beide Proben etwa gleich groß ist, daß die absolute Lage der Zustände jedoch um etwa 90 meV verschoben ist. Aufgrund der negativeren Potentiale kann somit vermutet werden, daß die Probe, aus deren Photoströmen die in Abb. 117 wiedergegebene Kurve bestimmt wurden, einen größeren mittleren Teilchendurchmesser besitzt als die andere Elektrode. Da beide Filme unter vergleichbaren Bedingungen getempert wurden, muß der Unterschied in der Teilchengröße auf die Präparation der kolloidalen Lösungen zurückzuführen sein. Wie schon weiter oben angeführt, sollten somit nur Elektroden miteinander verglichen werden, die aus denselben Suspensionen hergestellt wurden.

In Abb. 119 ist der Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten k_2 mit der anliegenden Spannung für Zinkoxidschichten gleicher Dicke dargestellt, welche bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert wurden. Diese Geschwindigkeitskonstante beschreibt die Geschwindigkeit eines langsamen Transports der Elektronen durch das ITO-Substrat. Für die bei 100 °C getemperte Probe ist diese bei Polarisierungen positiv von -300 mV vom Potential unabhängig. Negativ von diesem Wert wird der Transport durch die ITO-Schicht um so schneller, je negativer die anliegende Spannung ist. Bei allen anderen Proben ist die Geschwindigkeitskonstante über den untersuchten Potentialbereich konstant. Der Elektronentransport der



ABBILDUNG 119: Potentialabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_2 für den Transport durch das ITO-Substrat unter einer 1,1 μ m dicke Zinkoxidelektrode, welche bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert wurde. Die pro Laserpuls emittierte Energie betrug 30 μ J/cm². (Sintertemperaturen: 100 °C (Δ), 200 °C (\Box), 300 °C (\odot), 400 °C (\diamond) und 500 °C (\bigtriangledown)).

bei 100 °C, 200 °C und 300 °C getemperten Schichten weist Geschwindigkeitskonstanten in der Größenordnung von 1000 s⁻¹ auf, wohingegen die Wanderung der Ladungsträger durch die beiden bei höheren Temperaturen gesinterten Elektroden deutlich langsamer abläuft.

Durch das Sintern bei Temperaturen oberhalb von 300 °C verringert sich somit die Geschwindigkeitskonstante auf ein Fünftel ihres ursprünglichen Wertes. In der Literatur ist für ITO-Elektroden ein starker Einfluß der Sinterbedingungen auf die Leitfähigkeit beschrieben, welcher zudem noch von dem Herstellungsverfahren und einer Vorbehandlung der ITO-Schicht abhängig ist (s. [109] und darin zitierte Literaturstellen). Als Ursache für die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_2 von der Sintertemperatur ist somit eine Abnahme der Leitfähigkeit während des Heizens auf Temperaturen oberhalb von 300 °C wahrscheinlich.

Für das Ansteigen der Geschwindigkeitskonstanten der bei 100 °C getemperten Probe zu negativen Potentialen hin auf das Vierfache ihres Wertes bei positiven Polarisierungen kann mit dem im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen keine Erklärung gefunden werden. In der Literatur wird eine Vielzahl an unterschiedlichen Mechanismen für einen Ladungstransport durch das ITO-Substrat vorgeschlagen [109]. Die vorliegenden Informationen über diesen Vorgang sind jedoch zu gering, um einen Rückschluß auf den in diesem Fall vorliegenden Transportprozeß ziehen zu können.

In Abb. 120 ist der Verlauf der Anfangsamplitude n_1^0 für Zinkoxidschichten gleicher Dicke dargestellt, welche bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert wurden. Die Amplituden der bei 100 °C, 200 °C und bei 300 °C getemperten Proben



ABBILDUNG 120: Potentialabhängigkeit der Anfangsamplitude n_1^0 für Zinkoxidelektrode mit einer Dicke von 1,1 μ m, welche bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert wurden. Die pro Laserpuls emittierte Energie betrug 30 μ J/cm². (Sintertemperaturen: 100 °C (Δ), 200 °C (\Box), 300 °C (\odot), 400 °C (\diamond) und 500 °C (∇)). Zusätzlich ist die aus den integrierten Photoströmen bestimmte Ladungsmenge für die bei 400 °C (\times) und bei 500 °C (+) getemperten Proben dargestellt.

weisen eine ähnliche Abhängigkeit von der anliegenden Spannung auf: Bei positiven Polarisierungen ist die Amplitude konstant und für alle drei Proben etwa gleich groß. Zu negativen Potentialen hin nimmt die Anfangsamplitude jeweils einen maximalen Wert an und sinkt bei noch negativeren Polarisierungen auf Null ab. Das Maximum ist um so ausgeprägter, je höher die Sintertemperatur war. Die Abnahme der Amplitude im negativen Potentialbereich setzt bei um so positiveren Potentialen ein, je höher die Sintertemperatur der Elektrode war.

Die Photoströme der bei 400 °C und 500 °C gesinterten Zinkoxidfilme steigen bei positiven Potentialen nur langsam an und klingen noch langsamer wieder ab. Aufgrund des ungünstigen Verhältnisses vom eigentlichen Signal zum Rauschen konnte für diese zeitaufgelösten Photoströme keine physikalisch vertretbare Anpassung der Parameter von Gleichung 27 an die Meßdaten durchgeführt werden. Um in diesem Potentialbereich dennoch Informationen über den Verlauf der geflossenen Ladung mit der Polarisierung zu erhalten, ist die durch Integration der entsprechenden Photoströme erhaltene Ladungsmenge in Abb. 120 ebenfalls dargestellt.

Die Anfangsamplituden der bei 400 °C und 500 °C getemperten Proben zeigen zu negativen Potentialen hin eine Abnahme der Amplitude auf einen Wert von 0 C/cm². Diese setzt für die auf 500 °C erhitzte Schicht bei einer positiveren Polarisierung ein als bei dem auf 400 °C geheizten Film. Die maximale Anfangsamplitude der bei 500 °C getemperten Elektrode ist ein wenig größer als die der bei 300 °C gesinterten Probe, wohingegen der auf 400 °C erhitzte Film eine deut-

lich höhere, maximale Quantenausbeute besitzt. Da die bei 400 °C getemperten Elektroden jedoch auch bei anderen elektrochemischen Untersuchungen ein jeweils abweichendes Verhalten an den Tag legen, muß die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß auch bei dieser Probe durch eine unvollständige Oxidation adsorbierter organischer Verbindungen zusätzliche Zustände in das System eingebracht wurden. Diese würden dann vermutlich an der Teilchenoberfläche liegen und könnten eine Rekombination der Elektronen mit den Löchern erschweren, was ein Ansteigen des Photostroms zur Folge hätte.

Zu positiven Potentialen hin nimmt die Anfangsamplitude für alle Zinkoxidschichten ab. Dies wird als Folge eines Einfangens der Elektronen in tiefe Haftstellen interpretiert. Da ein Teil dieser Ladungsträger dennoch über einen langsameren Transportkanal zum Rückkontakt gelangt, stellt die integrale Ladung eine obere Grenze für die Anfangsamplitude dar. Aufgrund des Verlaufs der insgesamt geflossenen Ladung mit der anliegenden Spannung erscheint es somit wahrscheinlich, daß für die beiden, bei höheren Temperaturen gesinterten Filme die Abnahme der Amplitude bei positiven Potentialen größer ausfällt als bei den Proben, welche auf niedrigere Temperaturen erhitzt wurden. Ebenso wie die im negativen Potentialbereich ist auch die Abnahme bei positiver Polarisierung zu um so positiveren Potentialen verschoben, je höheren Temperaturen die Elektroden ausgesetzt waren.

Im Wesentlichen treten somit bei der Potentialabhängigkeit der Anfangsamplitude während des Temperns drei Veränderungen auf: Je höher die Sintertemperatur war, desto stärker sind die Kurven in Richtung positiver Potentiale verschoben. Gleichzeitig wird die Abnahme der Amplitude bei positiven Potentialen größer und die Photostrom-Quantenausbeute nimmt geringfügig zu. Letzteres wird ebenfalls bei den stationären Photoströmen beobachtet. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde dies als Folge eines bevorzugten Transports über größere Partikel erklärt. Ebenfalls kann die Ursache der höheren Quantenausbeute eine Verschiebung der tiefen Haftstellen zu positiveren Potentialen hin sein. Ist diese Verschiebung stärker als eine Verschiebung der bandnahen Zustände, so würde daraus für den Photostrom eine höhere Quantenausbeute resultieren. Eine solche energetische Absenkung von Haftstellen bei Temperaturen oberhalb von 300 °C ist bereits im Zusammenhang mit den Fluoreszenzspektren diskutiert worden. Als Ursache dafür wurde eine oxidative Abspaltung negativ geladener Acetatgruppen an der Partikeloberfläche vermutet. Diese könnte die Energie benachbarter elektronischer Niveaus aufgrund der verminderten Coulomb-Abstoßung verringern. Die Verschiebung der Anfangsamplitude mit der Sintertemperatur zu positiven Potentialen hin wurde ebenfalls schon im Rahmen der anderen elektrochemischen Untersuchungen diskutiert. Infolge des Teilchenwachstums nimmt der Einfluß der Größenquantisierung ab, wodurch auch die Energie der elektronischen Zustände im System abnimmt.

Mit der Sintertemperatur nimmt gleichzeitig die Anzahl der Ladungsträger zu, welche bei positiven Polarisierungen in tiefe Haftstelle gelangen und so nicht mehr zum Ladungstransport gemäß dem exponentiellen Modell beitragen. Es werden somit durch das Heizen zusätzliche Zustände in das System eingebracht, wobei deren Anzahl für diejenigen Proben am größten ist, welche auf Temperaturen oberhalb von 300 °C erhitzt wurden. Wie die größenabbildenden Untersuchungsmethoden gezeigt haben, wachsen die Zinkoxidteilchen bei diesen Temperaturen stark an. Durch dieses Wachstum können sich natürlich auch kristallographische Gitterstörungen in den Partikeln wie etwa Fehlstellen oder Versetzungen bilden. Solche Fehlordnungen können Haftstellen für die Elektronen darstellen. Entsprechend diesem Bild würde die Anzahl dieser Zustände um so größer sein, je schneller das Wachstum vonstatten geht und somit je größer die Temperaturen sind, welchen die Elektrode im Verlauf des Sinterns ausgesetzt ist. Da vermutet wird, daß die Anzahl dieser Zustände ebenfalls durch ein Ätzen mit Wasserstoffperoxid beeinflußt werden kann, handelt es sich bei diesen wahrscheinlich um Fehlstellen an der Teilchenoberfläche.

In der Literatur existieren verschiedene Modelle, um die Zeitabhängigkeit von Photoströmen und Photopotentialen bei Halbleiterelektroden zu beschreiben. Alle diese Vorstellungen gehen von einem der drei folgenden Ansätze aus:

- Der zeitliche Verlauf des Signals wird auf ein Ersatzschaltbild des Systems zurückgeführt, dessen Elemente von der jeweils anliegenden Spannung abhängen können.
- Der transiente Photostrom beruht auf einem Gradienten des elektrochemischen Potentials der Elektronen im Halbleiter, deren Transport als diffusiver Vorgang beschrieben wird.
- Beim Ladungsträgertransport durch die Elektrode handelt es sich um einen stochastischen Prozeß, dessen Geschwindigkeit von der Geometrie der Probe auf molekularer Ebene oder aber von einer Verteilung der elektronischen Zustände bestimmt wird.

Bei der Interpretation des Photostroms unter Zuhilfenahme eines Ersatzschaltbildes wird für dieses im einfachsten Fall nur die Kapazität des Halbleiters und der Gesamtwiderstand des Systems benötigt [188]. Letzterer setzt sich als Summe der Einzelwiderstände von den Elektroden, der Meßelektronik und gegebenenfalls des Elektrolyten zusammen. Der Photostrom folgt somit dem zeitlichen Verlauf der Entladung eines Kondensators über einen Widerstand. Komplexere Modelle unterscheiden zwischen der Doppelschichtkapazität und der Raumladungskapazität und berücksichtigen phänomenologisch Konkurrenzprozesse wie einen Ladungstransfer in den Elektrolyten oder eine Rekombination der Elektronen mit den Löchern [189, 190]. Mit Hilfe solcher Ersatzschaltbilder können kinetische Informationen wie etwa die Geschwindigkeit einer Stromverdopplungsreaktionen gewonnen werden [191]. Willig setzte das von Wilson und Mitarbeitern entwickelte Modell erfolgreich ein, um die transienten Photopotentiale verschiedener Elektrodenmaterialien qualitativ zu deuten [192]. Die elektrochemischen Untersuchungen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten, partikulären Zinkoxidfilme ergeben keine Hinweise auf eine Reduktion des Elektrolyten bei negativen Elektrodenpotentialen, weshalb eine mit dem Transport konkurrierende Reaktion der photogenerierten Elektronen im Mikrosekundenbereich unwahrscheinlich ist. Ebenfalls kann in diesem Zeitfenster eine Rekombination der Elektronen mit den Löchern ausgeschlossen werden. Eine solche ist nach maximal 10 μ s abgeschlossen und muß somit bei der kinetischen Analyse der transienten Photoströme nicht mehr berücksichtigt werden [38, 134]. Demzufolge beschränkt sich das Ersatzschaltbild einer porösen Zinkoxidelektrode auf die Reihenschaltung eines Widerstands und eines Kondensators. Zu negativen Polarisierungen hin nimmt die Gesamtkapazität der Probe zu, was eine größere RC-Zeitkonstante zur Folge hat. Genau dieses Verhalten wird bei den in Abschnitt 3.5.2 wiedergegebenen chronoamperometrischen Strom-Zeit-Kurven auch beobachtet (vgl. Abb. 36). Im Gegensatz zu einem solchen hypothetischen Photostrom, dessen zeitlicher Verlauf durch ein RC-Verhalten bestimmt wäre, nimmt die experimentell bestimmte Geschwindigkeit des Ladungstransports bei den transienten Photoströmen jedoch zu. Eine Interpretation des Elektronentransports im Rahmen eines Modells, welches den zeitlichen Verlaufs der Photostromtransienten mittels eines Ersatzschaltbildes erklärt, ist für die porösen Zinkoxidfilme folglich unzutreffend.

Der größte Teil der Veröffentlichungen, welche die Auswertung transienter Photoströme zum Thema haben, interpretiert diese als Folge eines diffusiven Prozesses von üblicherweise nur einer Ladungsträgerart. Treibende Kraft eines solchen Transports ist ein Potentialgradient für die Elektronen über die Dicke der Schicht. Dieser liegt für einen 1 μ m dicken Film etwa in der Größenordnung von 250 V/cm [193]. Ist ein räumlicher Unterschied im chemischen Potential die treibende Kraft, so handelt es sich bei der Diffusion um einen reinen Konzentrationseffekt, wohingegen im Falle des elektrochemischen Potentials zusätzlich eine elektrostatische Abstoßung der Ladungsträger untereinander berücksichtigt wird.

Der einfachste Ansatz beschreibt einen transienten Photostrom nach dem zweiten Fickschen Gesetz. Durch Lösen der eindimensionalen Diffusionsgleichung mit den entsprechenden Randbedingungen ergeben sich zeitabhängige Konzentrationsprofile für die angeregten Elektronen, deren zeitliche Änderung am Ort des Rückkontakts den Photostrom darstellt. Die Differentialgleichung wird dabei – je nach Komplexität der verwendeten Randbedingungen – entweder analytisch [173] oder aber numerisch gelöst [172]. Sämtliche Vorgänge, in denen Ladungsträger angeregt werden oder rekombinieren, sind bereits vor dem eigentlichen Ladungstransport abgeschlossen. Das Resultat dieser Prozesse muß somit durch geeignete Anfangsbedingungen modelliert werden. Eine Rekombination während des Transports kann mit diesem einfachen Modell nicht beschrieben werden.

Müssen solche Abläufe berücksichtigt werden, so wird anstelle der Fickschen Diffusionsgleichung die Kontinuitätsgleichung angesetzt und gelöst. In diese gehen sämtliche Prozesse ein, welche die Elektronenkonzentration im System verändern, also auch die Erzeugung im Laserblitz, eine mögliche Rekombination oder ein Ladungstransport im elektrischen Feld [194]. Auch für diese Differentialgleichung kann bei geeigneten Randbedingungen die Lösung auf numerischem Wege erfolgen [195] oder explizit berechnet werden [196]. Mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung können auch komplexere Vorgänge dargestellt werden, wodurch Informationen über den Mechanismus eines Ladungstransports gewonnen werden können. Beispielsweise konnten Schwarzburg und Willig so für polykristalline Titandioxidfilme den zeitlichen Verlauf des Photostroms qualitativ erklären, wenn zusätzlich (mindestens) zwei unterschiedliche Arten von Haftstellen im Halbleiter am Transportprozeß beteiligt sind [197].

Die chronoamperometrischen Untersuchungen zeigen, daß beim Stromfluß durch eine mit nanometergroßen Zinkoxidkolloiden belegte ITO-Elektrode im Unterschied zum Substrat das Zinkoxid selber nicht meßbar zum Gesamtwiderstand der elektrochemischen Zelle beiträgt. Die Leitfähigkeit des ITO-Films ist somit geringer als die der Zinkoxidschicht und muß folglich auch den größeren Einfluß auf den zeitlichen Verlauf eines transienten Photostroms besitzen. Wäre es experimentell möglich, den Stromfluß direkt an der Grenzfläche zwischen dem Zinkoxid und dem Substrat zu messen, so würde es ausreichen, eine einzige Diffusionsgleichung mit geeigneten Randbedingungen für den Ladungstransports durch die Schicht aufzustellen und zu lösen, um so einen analytischen Ausdruck für die Zeitabhängigkeit des Photostromtransienten zu erhalten. Dieses Verfahren hätte zudem den Vorteil, daß das Konzentrationsprofil für die Elektronen innerhalb des Films zu jedem beliebigen Zeitpunkt errechnet werden könnte. Eine solche Messung ist jedoch nicht durchführbar, da immer nur der Strom beobachtet werden kann, welcher durch die Eingänge des Potentiostaten fließt. Bevor die Elektronen also den Rückkontakt erreichen, müssen sie durch die Zinkoxidschicht und den ITO-Film gelangen, weshalb die Zeitabhängigkeit des Stromes immer den Transport durch beide Medien widerspiegeln muß. Im günstigsten Fall – etwa bei Verwendung eines sehr gut leitenden Substrats wie metallischen Filmen – kann die Geschwindigkeit eines Ladungstransports durch das Substrat vernachlässigt werden, und das Problem reduziert sich auf die einfache Diffusionsgleichung. Diese leitfähigen Substrate gestatten es aufgrund ihrer hohen Absorption zumeist jedoch nicht, an denselben Proben die Absorptionseigenschaften der nanokristallinen Halbleiterschichten zu bestimmen.

Im Rahmen eines rein diffusiven Modells müßte dieser Sachverhalt zwangsläufig durch zwei Diffusionsgleichungen repräsentiert werden: Eine Differentialgleichung beschreibt den Transport durch die poröse Schicht und eine zweite den durch das Substrat, wobei beide Gleichungen über den zeitlichen Konzentrationsverlauf an der Grenze zwischen den beiden Phasen miteinander gekoppelt sind. Das Lösen zweier, voneinander abhängiger Differentialgleichungen ist ein mathematisch anspruchsvolles Problem, und es stellt sich die Frage, ob eine allgemeine analytische Lösung überhaupt existiert, welche ohne vereinfachende Näherungen auskommt. Von Titandioxid ist bekannt, daß es eine große Anzahl an Haftstellen besitzt, weshalb ein Ladungstransport durch dieses Material von der Geschwindigkeit abhängt, mit welcher die Elektronen in diese Zustände hinein- und aus diesen wieder herausgelangen können [198]. Wenn der vom Einfangen der Ladungsträger bestimmte Transport durch den oxidischen Halbleiter deutlich langsamer abläuft als der durch das Substrat, so kann letzterer vernachlässigt werden. Für diesen Fall reicht eine Diffusionsgleichung aus, um die Zeitabhängigkeit des Photostroms zu beschreiben.

Bei Zinkoxid hingegen ist der Transport nicht in erster Linie von der Kinetik einer Haftstellenbesetzung abhängig, weshalb strenggenommen zwei gekoppelte Diffusionsgleichungen angesetzt werden müßten. (Dies gilt natürlich nur für die transienten Photoströme, im Falle der stationären Messungen kann das einfachere Modell mit geeigneten Randbedingungen ausreichend sein.) Wird jedoch bei einer Auswertung der Photostrommessungen nur der Anstieg der Transienten berücksichtigt, so ist es durchaus möglich, mit dem einfacheren Diffusionsmodell zu Ergebnissen zu gelangen, welche mit denen des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Modells konsistent sind. Soweit bekannt, existiert in der Literatur ein solcher Ansatz bis jetzt noch nicht.

Transiente Photoströme und Photoleitfähigkeiten in polykristallinen und amorphen Halbleitern werden häufig im Rahmen des dispersiven Transports eines Ladungsträgerpakets diskutiert. In dem von Scher und Montroll eingeführten statistischen Transportmodell erfolgt die Bewegung der Elektronen durch einen unregelmäßig angeordneten Festkörper als Hüpfprozeß [199], wobei die Zeit zwischen zwei einzelnen Hüpfereignissen mit einer Wartezeit-Verteilung $\psi(t)$ beschrieben wird. Aufgrund dieser Verteilungsfunktion bewegen sich nicht alle Ladungsträger mit derselben Geschwindigkeit durch die Probe, ein Teil der Elektronen unterliegt einer langen Wartezeit und gelangt dadurch wesentlich später zum Rückkontakt. Als Folge davon ist auch lange nach der Belichtung noch ein Stromsignal meßbar, dessen Zeitabhängigkeit durch $t^{-1-\beta}$ beschrieben wird. Der Parameter β liegt zwischen 0 und 1 und ist ein Maß für den ungeordneten Charakter der Bewegung. Ein rein diffusiver Prozeß kann nach dieser Vorstellung als Sonderfall dieses Transports verstanden werden, bei welchem die Verteilungsfunktion der Wartezeiten die Form einer Poisson-Verteilung $\psi(t) = \tilde{\tau}^{-1} e^{-1/\tilde{\tau}}$ annimmt ($\tilde{\tau}$ entspricht hier einer dimensionslosen Zeit) [181].

Bässler und Mitarbeitern gelang es, das Modell von Scher und Montroll zu spezifizieren, indem sie die phänomenologische Wartezeit auf ein mehrfaches Einfangen der Ladungsträger in Haftstellen zurückführten, wobei die Energie dieser Zustände bzw. der Abstand zueinander einer Gaußverteilung unterliegen [200].

Der Nachteil all dieser Methoden besteht darin, daß eine analytische Beschreibung der Zeitabhängigkeit des Meßsignals aufgrund der statistischen Natur des zugrundeliegenden Transportprozesses nur für bestimmte Grenzfälle gefunden werden kann, beispielsweise für eine Migration von Elektronen in einer semiinfiniten Probe [201]. Üblicherweise werden bei einer Auswertung die für den Transport relevanten Parameter aus den transienten Signalen abgeschätzt und mit diesen dann numerische Monte-Carlo-Simulationsrechnungen durchgeführt, deren Ergebnisse mit den Messungen verglichen werden können [202]. So wurde dieses Modell erfolgreich eingesetzt, um den transienten Photostrom poröser, nanokristalliner Titandioxidelektroden qualitativ zu beschreiben [181]. Für einen genau definierten Parametersatz kann somit nach mehreren Simulationen der Einfluß eines dieser Parameter auf das resultierende Signal untersucht werden. Aufgrund des stochastischen Charakters dieses Transportmodells ist jedoch eine systematische Abhängigkeit zwischen einem Parameter und dem transienten Signal nicht zugänglich, da bei einer solchen Simulation Ursache und Wirkung in komplexer Weise voneinander abhängen.

Es kann davon ausgegangen werden, daß auch im Falle nanoporöser Zinkoxidelektroden eine räumliche Aufweitung des Ladungsträgerpakets aufgrund eines dispersiven Transports eintritt. Dennoch wird im Gegensatz zu Titandioxid bei den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Photostromtransienten von Zinkoxidschichten keine Abhängigkeit des Photostroms für lange Zeiten entsprechend $t^{-1-\beta}$ beobachtet. Der Unterschied zwischen den beiden partikulären Elektrodenmaterialien kann mit dem gegenüber Titandioxid schnelleren Transport durch Zinkoxidfilme erklärt werden [175]: Da die Anzahl tiefer Haftstellen im Titandioxid wesentlich größer ist als im Zinkoxid, wo hauptsächlich leitungsbandnahe Zustände vorliegen, ist der Transport durch das Titandioxid stark von der Geschwindigkeit abhängig, mit welcher Elektronen in diese Haftstellen hinein und wieder heraus gelangen können [176]. Als Folge dieses Einfangens erfährt das Elektronenpaket im Titandioxid eine stärkere dispersive Aufweitung, weshalb der Ladungsträgertransport der Zeitabhängigkeit des statistischen Modells folgt. Bei den Zinkoxidelektroden ist die räumliche Dispersion nur gering, die Elektronen wandern also quasi gemeinsam durch die Schicht. Gegebenenfalls könnte für Zinkoxidschichten von mehr als 3 μ m Dicke bei positiven Polarisierungen ein solcher dispersiver Transport auftreten. Für solche Schichtdicken wird erwartet, daß der Ladungstransport durch das System nicht mehr entsprechend dem einfachen Modell abläuft, sondern von einem Einfangen in Haftstellen dominiert wird (vgl. Abb. 96).

Zusammenfassung: Der Ladungstransport durch die gesamte Elektrode kann in drei unterschiedliche Einzelprozesse aufgeteilt werden: die sehr schnell ablaufende Bewegung der Elektronen durch den beleuchteten Teil der kolloidalen Zinkoxidschicht, der etwas langsamere Transport durch den unbeleuchteten Teil der partikulären Filme und die Bewegung durch das ITO-Substrat, welche die Geschwindigkeit des Abklingens des transienten Photostroms bestimmt und den langsamsten Prozeß im Ladungstransport durch die Elektrode darstellt. Die ersten beiden Teilvorgänge lassen sich hingegen experimentell nicht voneinander trennen und treten bei den transienten Photoströmen als effektiver Transport durch das gesamte Zinkoxid in Erscheinung, welcher auch für das schnelle Ansteigen des zeitaufgelösten Photostroms verantwortlich ist.

Der Transport durch das ITO-Substrat kann als Entladevorgang der Kapazität des ITO-Films über den Gesamtwiderstand der Meßzelle gedeutet werden. Für den Transport durch das Zinkoxid wird bei negativen Polarisierungen ebenfalls ein solcher RC-Anteil im Photostrom beobachtet, jedoch erreicht über diesen Transportkanal nur ein Bruchteil der insgesamt geflossenen Ladung den Rückkontakt. Der größte Teil der transportierten Elektronen durchquert die Schicht in einem diffusiven Prozeß, welcher nach dem statistischen Irrflug-Modell beschrieben werden kann. Der daraus errechnete effektive Diffusionskoeffizient stimmt gut mit denen anderer nanokristalliner Elektrodenmaterialien überein. Der zeitliche Verlauf der bei niedrigen Leitsalzkonzentrationen gemessenen Photoströme läßt einen ambipolaren Diffusionsprozeß vermuten, bei welchem positive Ladungsträger im Porenelektrolyten mit den Elektronen zusammen die Schicht durchwandern. Bei höheren Leitsalzkonzentrationen ist dieser Vorgang jedoch nicht von Bedeutung. Unter Berücksichtigung des effektiven Diffusionskoeffizienten wird ein quantitatives Modell vorgeschlagen, welches den Mechanismus des Ladungstransports zu beschreiben vermag. Die Elektronen gelangen gemäß dieses Ansatzes in Tunnelprozessen durch die Potentialbarrieren an den Korngrenzen der Teilchen hindurch. Die Höhe dieser Tunnelbarrieren ist von Fehlstellen an der Grenzfläche zwischen zwei Partikeln, von einem radialen Potentialabfall innerhalb eines Teilchens sowie gegebenenfalls von tiefen elektronischen Haftstellen abhängig.

Die Quantenausbeute des transienten Photostroms fällt deutlich niedriger aus als unter stationären Anregungsbedingungen. Zu negativen Potentialen hin nimmt zwar die Geschwindigkeit des Ladungstransports durch die Zinkoxidschicht zu. jedoch nimmt gleichzeitig die treibende Kraft für diesen Prozeß ab, wodurch die Lebensdauer der Elektronen im Film ansteigt, diese dort mit den Löchern rekombinieren können und somit der Stromfluß am Rückkontakt zum Erliegen kommt. Zusätzlich können die Elektronen auf ihrem Weg durch die Schicht in tiefe Haftstellen eingefangen werden, aus welchen sie nur langsam wieder herausgelangen können und somit zur schnelleren Komponente des Photostroms nicht mehr beitragen. Diese Haftstellen sind jedoch im nanokristallinen Film nur in geringer Anzahl vorhanden und stellen vermutlich extrinsische Zustände dar. Im Unterschied zu den stationären Photostromexperimenten ist eine Stromvervielfachung in Anwesenheit von Ethanol im Elektrolyten deutlich kleiner als Zwei und entspricht somit dem klassischen Modell einer Stromverdopplung, was damit erklärt wird, daß bei den stationären Photostromexperimenten aufgrund einer Anreicherung der Löcher im beleuchteten Teil der Elektrode die in einem Elektrolyten ohne Lochfänger gemessene Photostrom-Quantenausbeute und somit auch der Bezugswert für die Vervielfachung niedriger ausfällt. Eine Reaktion der Elektronen mit den Bestandteilen des Elektrolyten wird nicht beobachtet.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Ladungsträgertransport innerhalb von Elektroden aus nanometergroßen Zinkoxidteilchen untersucht. Die auf naßchemischem Weg in Lösung präparierten Zinkoxidkolloide besitzen eine Wurtzit-Struktur. Zur Herstellung der Elektroden werden die konzentrierten Suspensionen auf leitfähigen Indium-Zinn-Oxid-Substraten in einem Belackungsprozeß als nanoporöser Film abgeschieden, welcher nur vereinzelt unregelmäßige Strukturen wie etwa Risse aufweist. Die Halbleiterteilchen liegen in einer solchen Schicht in Form einer dichten Kugelpackung mit zufälliger Anordnung vor, wobei die einzelnen Partikel elektronisch voneinander getrennt sind. Die Oberfläche der Kolloide ist von einer großen Anzahl adsorbierter Lithium-Ionen sowie von Acetat-Ionen bedeckt.

Bei Verwendung einer solchen Elektrode in einer elektrochemischen Zelle kann mit Hilfe eines Potentiostaten das Potential der Schicht in Bezug auf eine Referenzelektrode eingestellt werden. Aufgrund des guten elektrischen Kontakts zwischen dem Substrat und dem Zinkoxid wird so auf die Besetzung der elektronischen Zustände im kolloidalen Film Einfluß genommen. Bei einer Polarisierung negativ von einem jeweils charakteristischen Potential erfolgt eine kapazitive Aufladung der Helmholtz-Doppelschicht, es werden Elektronen im Zinkoxid reversibel gespeichert. Die Zinkoxidschicht verhält sich in diesem Fall wie eine ideal polarisierbare Elektrode. Der Widerstand der gesamten Elektrode wird dabei ausschließlich vom Widerstand der ITO-Schicht bestimmt, der Widerstand über den Zinkoxidfilm ist vernachlässigbar gering. Ein Spannungsabfall über die Fläche des Substrats oder die Dicke des Zinkoxidfilms wird nicht festgestellt.

Bei positiven Polarisierungen wird die Kapazität der Elektrode ausschließlich von der des Substrats bestimmt, welches aufgrund der porösen Natur des Films mit dem Elektrolyten in Kontakt steht. Bei negativen Potentialen dominiert hingegen die hohe Kapazität des kolloidalen Halbleiterfilms. Die Abhängigkeit der elektrochemischen Eigenschaften einer solchen Probe vom pH-Wert des Elektrolyten folgte bei sämtlichen durchgeführten Messungen einem durch die Nernstsche Gleichung beschriebenen Verhalten.

In Übereinstimmung mit dem Größenquantisierungseffekt erfährt die Bandlücke der nanometergroßen Zinkoxidkolloide eine energetische Aufweitung, welche um so größer ist, je kleiner die einzelnen Partikel sind. Aufgrund der kleinen Abmessungen der einzelnen Teilchen kann sich im Gegensatz zu makroskopischen Halbleitern innerhalb der Zinkoxidpartikel keine vollständige Raumladungszone ausbilden. Dennoch tritt bei positiven Polarisierungen vermutlich ein geringfügiger radialer Potentialabfall innerhalb eines Teilchens auf, welcher einen parabolischen Verlauf der Valenz- und Leitungsbandkante zur Folge hat.

Neben den Valenz- und Leitungsbandzuständen existieren in den Kolloiden auch bandnahe, flache Haftstellen für die Elektronen und Löcher, wobei eine deutliche Unterscheidung dieser beiden Zustände schwierig ist. Die energetische Verteilung dieser bandnahen Energieniveaus relativ zur Kante des jeweiligen Bandes ist von der Größe der Partikel unabhängig. In cyclovoltammetrischen Untersuchungen und in Absorptionsmessungen werden sogenannte "kritische" Potentiale gefunden, die kennzeichnend für eine Polarisierung der Elektrode sind, bei welcher über den Rückkontakt leitungsbandnahe Zustände im Zinkoxid aufgefüllt werden. Gemäß den Auswirkungen des Größenquantisierungseffekts zeigen sich diese kritischen Potentiale von der Teilchengröße abhängig.

Werden bei negativen Polarisierungen elektronische Zustände in der Schicht aufgefüllt, so werden nicht alle Elektronen reversibel in der Elektrode gespeichert, sondern ein kleiner Teil geht scheinbar verloren. Dieser frequenzabhängige Stromdurchtritt in den Elektrolyten läuft über leitungsbandnahe, flache Haftstellen ab und geht sehr langsam vonstatten.

Zusätzlich zu den bandnahen Haftstellen gibt es in den Kolloiden auch tiefe Haftstellen für beide Ladungsträgerarten. Die Haftstellen für die Löcher besitzen eine Energie, welche um 1,1 eV höher liegt als die obere Kante des Valenzbandes. Diese Zustände sind bei strahlenden und strahlungslosen Rekombinationsprozessen von Bedeutung, welche an der Teilchenoberfläche ablaufen.

Hinweise auf die Existenz von tiefen Haftstellen für die Elektronen wurden mit allen elektrochemischen Methoden gefunden. Diese Zustände werden bei einem Potential um -300 mV (in Bezug auf eine Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode gemessen) über den Rückkontakt mit Elektronen besetzt. Das Auffüllen der an der Teilchenoberfläche vermuteten Zustände läuft relativ langsam ab. Die Konzentration dieser tiefen Haftstellen ist gering, kann jedoch durch ein Sintern der Elektrode bei Temperaturen von mehr als 400 °C vergrößert werden. Diese Zustände sind an einem Ladungsdurchtritt der Elektronen in den Elektrolyten beteiligt, welcher zu einem kapazitiven Speichervorgang innerhalb der Schicht in Konkurrenz steht.

Zusätzlich zu diesen Haftstellen wird aufgrund des Fluoreszenzverhaltens der nanokristallinen Filme die Existenz von sogenannten "dunklen" Haftstellen für die Elektronen postuliert, welche ebenfalls in der Nähe des Leitungsbandes vorliegen und für strahlungslose Rekombinationsprozesse von Bedeutung sind. Das Auffüllen dieser Zustände über das Leitungsband muß jedoch ein relativ langsamer Vorgang sein. Eventuell handelt es sich bei diesen Zuständen um an der Teilchenoberfläche adsorbiertes Acetat.

Durch Erhitzen der Elektrode auf Temperaturen um 100 °C wird an der Teilchenoberfläche adsorbiertes Wasser abgespalten (bzw. Zinkhydroxid an der Oberfläche zu Zinkoxid konvertiert). Beim Sintern des Zinkoxidfilms auf Temperaturen oberhalb von 300 °C tritt ein Wachstum der Teilchen ein, welches um so stärker ausfällt, je größer die zur Belackung eingesetzten Kolloide waren und je höheren Temperaturen diese Schichten im Verlauf des Temperns ausgesetzt waren. Oberhalb von 300 °C wird darüberhinaus eine oxidative Abspaltung des an der Partikeloberfläche adsorbierten Acetats beobachtet, welche jedoch nicht quantitativ ist. Wurde eine Probe auf eine Temperatur von 400 °C erhitzt, so wies diese Elektrode in den elektrochemischen Untersuchungen nicht reproduzierbare Eigenschaften auf, welche von denen der bei anderen Temperaturen gesinterten Schichten in signifikanter Weise abwichen. Dieses Verhalten wird auf den bei diesen Temperaturen ablaufenden unvollständigen Oxidationsprozeß zurückgeführt, in dessen Verlauf vermutlich einerseits die elektrochemisch aktive Oberfläche der Kolloide durch organische Abbauprodukte verringert wird, andererseits aber auch eine Vielzahl flacher und tiefer elektronischer Haftstellen in die Schicht eingebracht werden.

Bei der Bestrahlung mit UV-Licht werden innerhalb der Zinkoxidprobe Ladungsträgerpaare erzeugt. Die Elektronen können dabei durch den oxidischen Film hindurch zum Rückkontakt gelangen und dort als meßbarer Stromfluß nachgewiesen werden. Das nanokristalline Zinkoxid verhielt sich bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wie ein n-Halbleiter. Die treibende Kraft eines solchen Elektronentransports durch eine beleuchtete Zinkoxidschicht ist ein Gradient des elektrochemischen Potentials der in leitungsbandnahen Zuständen befindlichen Elektronen über die Dicke des kolloidalen Films. Wenngleich zu negativen Polarisierungen hin die Geschwindigkeit eines diffusiven Ladungsträgertransports durch die Schicht zunimmt, so verringert sich gleichzeitig die treibende Kraft für diesen Vorgang, weshalb die schnelle räumliche Trennung von Elektronen und Löchern im beleuchteten Teil der Elektrode an Effizienz verliert. Unter diesen Bedingungen rekombinieren die Ladungsträgerpaare nichtstrahlend oder in Form von Fluoreszenz miteinander. Diese Rekombinationsprozesse stehen somit in Konkurrenz zu einem Ladungstransport durch den Film.

Wird eine Elektrolytlösung verwendet, welche Alkohol enthält, so kann ein größerer Photostrom beobachtet werden als bei einem rein wäßrigen Elektrolyten, wobei die Vervielfachung in den stationären Experimenten deutlich größer ausfällt als bei den transienten Untersuchungen. Der Unterschied wird damit erklärt, daß in Abwesenheit eines geeigneten Lochfängers bei kontinuierlicher Anregung die stationäre Konzentration der Löcher im beleuchteten Teil der Elektrode deutlich größer ist, weshalb pro Zeiteinheit mehr Ladungsträgerpaare miteinander rekombinieren und somit im stationären Fall die Photostrom-Quantenausbeute niedriger ausfällt als bei transienter Anregung. Des weiteren wird im Zusammenhang mit den unter Beleuchtung durchgeführten, elektrochemischen Messungen ein elektrostatisches Verschließen der Porenöffnungen an der äußeren Oberseite des Films diskutiert. Der Ladungsträgertransport durch die Schicht stellt sich im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen also als kinetisch-diffusiver Prozeß dar, auf welchen die Oberfläche der Teilchen einen großen Einfluß ausübt.

Der Transport der Elektronen durch eine beleuchtete Elektrode besteht aus drei unterschiedlichen Teilprozessen: Dem Transport durch den beleuchteten Teil des Zinkoxids, dem durch den unbeleuchteten Teil und dem durch das ITO-Substrat. Die Kinetik von letzterem weist diesen Vorgang als Entladen der Doppelschichtkapazität des Indium-Zinn-Oxids über den Flächenwiderstand des Substrats aus. Die beiden Prozesse, welche mit dem Transport durch das Zinkoxid in Zusammenhang stehen, sind nicht voneinander zu trennen, weshalb die Bewegung der Ladungsträger durch die gesamte Zinkoxidschicht als ein Ablauf betrachtet werden muß. Dieser Vorgang findet hauptsächlich über leitungsbandnahe Zustände statt, über tiefe Haftstellen gelangt nur ein geringer Prozentsatz der Ladungsträger zum Rückkontakt. Unter Berücksichtigung des statistischen Irrflug-Modells gelingt es, den Transport durch das kolloidale Zinkoxid als diffusiven Prozeß zu identifizieren, welcher bei niedrigen Leitsalzkonzentrationen einen Einfluß des Porenelektrolyten aufweist. Es wird eine quantitative Interpretation des effektiven Diffusionskoeffizienten geliefert, welche den Mechanismus des zugrundeliegenden Ladungstransports als multiples Tunneln erklärt. In jedem einzelnen Tunnelprozeß überwinden die Elektronen dabei die Potentialbarriere, welche an der Korngrenze zweier benachbarter Partikel existiert und deren Höhe sowie Ausdehnung von unterschiedlichen, sowohl intrinsischen als auch extrinsischen Faktoren abhängig ist.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten experimentellen Ergebnisse führen zu einem besseren Verständnis des Ladungsträgertransports durch partikuläre Elektroden. Mit Hilfe dieser Erkenntnisse können bestehende Konzepte zur Herstellung von Elektroden optimiert werden, welche für viele aktuelle Anwendungen wie etwa photovoltaische Zellen oder elektrochrome Anzeigefelder von großem Interesse sind.

Literatur

- [1] Kilby, J. S.: Patentschrift US 3,138,743.
- [2] Sietmann, R. *c*'t **2000**, *25*, 119.
- [3] Grohs, G. c't **2000**, 24, 274.
- [4] Weller, H. Angew. Chem. **1993**, 105, 43.
- [5] Weller, H. Adv. Mater. **1993**, 5, 88.
- [6] Alivisatos, A. P. Science **1996**, 271, 933.
- [7] Eychmüller, A. J. Phys. Chem. B 2000, 104, 6514.
- [8] Yu, P. Y.; Cardona, M.: Fundamentals of Semiconductors. Springer-Verlag, Berlin, 1999 (2. Auflage), S. 266.
- [9] Brus, L. J. Phys. Chem. **1986**, 90, 2555.
- [10] Schooss, D.; Mews, A.; Eychmüller, A.; Weller, H. Phys. Rev. B 1994, 49, 17072.
- [11] Alivisatos, A. P. J. Phys. Chem. **1996**, 100, 13226.
- [12] Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. J. Am. Chem. Soc 1993, 115, 8706.
- [13] Vossmeyer, T.; Katsikas, L.; Giersig, M.; Popovic, I.; Diesner, K.; Chemseddine, A.; Eychmüller, A.; Weller, H. J. Phys. Chem. 1994, 98, 7665.
- [14] Rogach, A. L.; Katsikas, L.; Kornowski, A.; Su, D.; Eychmüller, A.; Weller, H. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1996, 100, 1772.
- [15] Eychmüller, A.; Rogach, A. L. Pure Appl. Chem. 2000, 72, 179.
- [16] Reed, M. A. Spektrum der Wissenschaft 1993, 3, 52.
- [17] Kirk, W. P.; Reed, M. A. (Hrsg.): Nanostructures and Mesoscopic Systems. Academic Press, Inc., San Diego, 1992.
- [18] Mann, S.; Shenton, W.; Li, M.; Connolly, S.; Fitzmaurice, D. Adv. Mater. 2000, 12, 147.
- [19] Klein, D. L.; Roth, R.; Lim, A. K. L.; Alivisatos, A. P.; McEuen, P. L. *Nature* 1997, 389, 699.
- [20] Amlani, I.; Orlov, A. O.; Toth, G.; Bernstein, G. H.; Lent, C. S.; Snider, G. L. Science 1999, 284, 289.
- [21] Colvin, V. L.; Schlamp, M. C.; Alivisatos, A. P. Nature **1994**, 370, 354.

- [22] Dabbousi, B. O.; Bawendi, M. G.; Onitsuka, O.; Rubner, M. F. Appl. Phys. Lett. 1995, 66, 1316.
- [23] Gaponik, N. P.; Talapin, D. V.; Rogach, A. L. Phys. Chem. Chem. Phys. 1999, 1, 1787.
- [24] Tang, S.-F.; Lin, S.-Y.; Lee, S.-C. Appl. Phys. Lett. 2001, 78, 2428.
- [25] Kershaw, S. V.; Burt, M.; Harrison, M.; Rogach, A.; Weller, H.; Eychmüller, A. Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 1694.
- [26] Klimov, V. I.; Mikhailovsky, A. A.; Xu, S.; Malko, A.; Hollingsworth, J. A.; Leatherdale, C. A.; Eisler, H.-J.; Bawendi, M. G. Science 2000, 290, 314.
- [27] Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. Chem. Rev. 1995, 95, 69.
- [28] Yoo, D. J.; Tamaki, J.; Park, S. J.; Miura, N.; Yamazoe, N. J. Electrochem. Soc. 1995, 142, L105.
- [29] O'Regan, B.; Grätzel, M. Nature 1991, 353, 737.
- [30] Hodes, G.; Howell, I. D. J.; Peter, L. M. J. Electrochem. Soc. 1992, 139, 3136.
- [31] Vogel, R.; Hoyer, P.; Weller, H. J. Phys. Chem. 1994, 98, 3183.
- [32] Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Chem. Rev. 1995, 95, 49.
- [33] Yu, P. Y.; Cardona, M.: Fundamentals of Semiconductors. Springer-Verlag, Berlin, 1999 (2. Auflage), S. 149.
- [34] Södergren, S.; Hagfeldt, A.; Olsson, J.; Lindquist, S.-E. J. Phys. Chem. 1994, 98, 5552.
- [35] Wahl, A.; Augustynski, J. J. Phys. Chem. B 1998, 102, 7820.
- [36] Poznyak, S. K.; Kokorin, A. I.; Kulak, A. I. J. Electroanal. Chem. 1998, 442, 99.
- [37] Hotchandani, S.; Kamat, P. V. J. Electrochem. Soc. 1992, 139, 1630.
- [38] Hoyer, P.; Eichberger, R.; Weller, H. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1993, 97, 630.
- [39] Rensmo, H.; Keis, K.; Lindström, H.; Södergren, S.; Solbrand, A.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.-E.; Wang, L. N.; Muhammed, M. J. Phys. Chem. B 1997, 101, 2598.
- [40] Bedja, I.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. J. Phys. Chem. 1994, 98, 4133.
- [41] Bahnemann, D. W.; Kormann, C.; Hoffmann, M. R. J. Phys. Chem. 1987, 91, 3789.
- [42] Spanhel, L.; Anderson, M. A. J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 2826.
- [43] Hilgendorff, M.; Spanhel, L.; Rothenhäusler, C.; Müller, G. J. Electrochem. Soc. 1998, 145, 3633.
- [44] Polo, Marco: Von Venedig nach China. Horst Erdmann Verlag für Internationalen Kulturaustausch, Tübingen, 1973 (2. Auflage), S. 70.
- [45] Schlecht, P. (verantwortl. Chefredakteur): Walt Disneys Lustiges Taschenbuch, Band 171. Ehapa Verlag GmbH, Leinfelden-Echterdingen, 1992, S. 70.
- [46] Kamat, P. V.; Patrick, B. J. Phys. Chem. 1992, 96, 6829.
- [47] Kaltofen, R. (Hrsg.): *Tabellenbuch Chemie*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1963.
- [48] Ives, D. J. G.; Janz, G. J. (Hrsg.): Reference Electrodes: Theory and Practice. Academic press, New York, 1961, S. 206.
- [49] Weast, R. C. (Hrsg.): CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, Inc., Boca Raton, 1984 (64. Auflage).
- [50] Sze, S. M.: Physics of Semiconductor Devices. John Wiley & Sons, New York, 1981 (2. Auflage), S. 848.
- [51] Liang, W. Y.; Yoffe, A. D. Phys. Rev. Letters 1968, 20, 59.
- [52] Boukamp, B. A. Solid State Ionics **1986**, 20, 317.
- [53] Schmidt, T.; Müller, G.; Spanhel, L. Chem. Mater. 1998, 10, 65.
- [54] Spanhel, L. Habilitationsschrift, Bayerische Julius–Maximilians– Universität Würzburg, 1998.
- [55] Koyama, H.; Saito, Y. Bull. Chem. Soc. Japan 1954, 27, 112.
- [56] Meulenkamp, E. A. J. Phys. Chem. B 1998, 102, 5566.
- [57] Parks, G. A. Chem. Rev. 1965, 65, 177.
- [58] Spanhel, L.; Haase, M.; Weller, H.; Henglein, A. J. Am. Chem. Soc 1987, 109, 5649.
- [59] Resch, U.; Eychmüller, A.; Haase, M.; Weller, H. Langmuir 1992, 8, 2215.
- [60] Wong, E. M.; Bonevich, J. E.; Searson, P. C. J. Phys. Chem. B 1998, 102, 7770.
- [61] Lifshitz, I. M.; Slyozov, V. V. Phys. Chem. Solids 1961, 19, 35.

- [62] Wagner, C. Z. Electrochem. **1961**, 65, 581.
- [63] Bornside, D. E.; Macosko, C. W.; Scriven, L. E. J. Imaging. Tech. 1987, 13, 122.
- [64] Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology, Band 17b New Series, Group III. Springer-Verlag, Berlin, 1982, S. 35ff.
- [65] Hench, L. L.; West, J. K. Chem. Rev. 1990, 90, 33.
- [66] Hoyer, P. Dissertation, Technische Universität Berlin, 1993.
- [67] Ohara, P. C.; Heath, J. R.; Gelbart, W. M. Angew. Chem. 1997, 109, 1120.
- [68] Voßmeyer, T.; Chung, S.-W.; Gelbart, W. M.; Heath, J. R. Adv. Mater. 1998, 10(4), 351.
- [69] Micic, O. I.; Zhang, Y.; Cromack, K. R.; Trifunac, A. D.; Thurnauer, M. C. J. Phys. Chem. 1993, 97, 7277.
- [70] Sakohara, S.; Tickanen, L. D.; Anderson, M. A. J. Phys. Chem. 1992, 96, 11086.
- [71] Rennert, P. (Hrsg.): Physik. VEB Bibliographisches Intitut Leipzig, 1986.
- [72] Wilson, J. C.: Röntgenstrahl-Pulverdiffraktometrie: Mathematische Theorie. Philips, Hamburg, 1965.
- [73] Dabbousi, B. O.; Rodriguez-Viejo, J.; Mikulec, F. V.; Heine, J. R.; Mattoussi, H.; Ober, R.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. J. Phys. Chem. B 1997, 101, 9463.
- [74] Liu, L.-C.; Risbud, S. H. J. Appl. Phys. 1990, 68, 28.
- [75] Kabalnov, A. S.; Shchukin, E. D. Adv. Coll. Interfac. Sci. 1992, 38, 69.
- [76] Bockris, J. O'M.; Khan, S. U. M.: Surface Electrochemistry. Plenum Press, New York, 1993, S. 499.
- [77] Posey, F. A.; Morozumi, T. J. Electrochem. Soc. 1966, 113, 177.
- [78] Austin, L. G.; Gagnon, E. G. J. Electrochem. Soc. 1973, 120, 251.
- [79] Gagnon, E. G. J. Electrochem. Soc. 1974, 121, 512.
- [80] Bard, A. J.; Faulkner, L. R.: *Electrochemical Methods*. John Wiley & Sons, New York, 1980, S. 219.
- [81] Hoyer, P.; Weller, H. J. Phys. Chem. **1995**, 99, 14096.
- [82] Hubbard, A. T.; Anson, F. C. Electroanal. Chem. 1970, 4, 129.

- [83] Bard, A. J.; Parsons, R.; Jordan, J. (Hrsg.): Standard Potentials in Aqueous Solution. Marcel Dekker, Inc., New York, 1985, S. 39ff.
- [84] Zaban, A.; Meier, A.; Gregg, B. A. J. Phys. Chem. B 1997, 101, 7985.
- [85] Meulenkamp, E. A. J. Phys. Chem. B 1999, 103, 7831.
- [86] Bard, A. J.; Parsons, R.; Jordan, J. (Hrsg.): Standard Potentials in Aqueous Solution. Marcel Dekker, Inc., New York, 1985, S. 49ff.
- [87] Divisek, J.; Kastening, B. J. Electroanal. Chem. 1975, 65, 603.
- [88] Blok, L.; De Bruyn, P. L. J. Colloid Interfac. Sci. 1970, 32, 518.
- [89] Lohmann, F. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1966, 70, 428.
- [90] Gerischer, H.; Kolb, D. M.; Sass, J. K. Adv. Phys. 1978, 27, 437.
- [91] Gerischer, H. Electrochim. Acta 1989, 34, 1005.
- [92] Gerischer, H.; Lübke, M.; Sorg, N. Z. Phys. Chem. Neue Folge 1986, 148, 11.
- [93] Bard, A. J.; Faulkner, L. R.: *Electrochemical Methods*. John Wiley & Sons, New York, 1980, S. 143.
- [94] Press, W. H.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T.; Flannery, B. P.: Numerical Recipes in C. Cambridge University Press, Cambridge, 1992 (2. Auflage), S. 656.
- [95] Lindström, H.; Södergren, S.; Solbrand, A.; Rensmo, H.; Hjelm, J.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.-E. J. Phys. Chem. B 1997, 101, 7710.
- [96] Bard, A. J.; Bocarsly, A. B.; Fan, F R. F.; Walton, E. G.; Wrighton, M. S. J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 3671.
- [97] O'Regan, B.; Grätzel, M.; Fitzmaurice, D. J. Phys. Chem. 1991, 95, 10525.
- [98] Brett, M. J.; Parsons, R. R. Solid State Commun. 1985, 54, 603.
- [99] Major, S.; Banerjee, A.; Chopra, K. L. Thin Solid Films 1985, 125, 1797.
- [100] Pettinger, B.; Schöppel, H.-R.; Yokoyama, T.; Gerischer, H. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1974, 78, 1024.
- [101] Sze, S. M.: Physics of Semiconductor Devices. John Wiley & Sons, New York, 1981 (2. Auflage), S. 17.
- [102] Rössler, U. Phys. Rev. 1969, 184, 733.
- [103] Kobayashi, K.; Takata, M.; Okamoto, S.; Aikawa, Y.; Sukigara, M. Chem. Phys. Letters 1983, 96, 366.

- [104] Bard, A. J.; Faulkner, L. R.: *Electrochemical Methods*. John Wiley & Sons, New York, 1980, S. 630.
- [105] Memming, R.: Conway, B. E.; Bockris, J. O'M; Yeager, E.; Khan S. U. M ans White, R. E. (Hrsg.), *Kinetics and Mechanisms of Electrode Processes*, Band 7 der Reihe *The Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. Plenum Press, New York, 1983, S. 529.
- [106] Albery, W. J.; Bartlett, P. N. J. Electrochem. Soc. 1984, 131, 315.
- [107] Sze, S. M.: Physics of Semiconductor Devices. John Wiley & Sons, New York, 1981 (2. Auflage), S. 77.
- [108] Viennet, R.; Randin, J.-P.; Raistrick, I. D. J. Electrochem. Soc. 1982, 129, 2451.
- [109] Jarzębski, Z. M. phys. stat. sol. (a) 1982, 71, 13.
- [110] Gabrielli, C.: Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis. Technischer Bericht 004/83, Solartron Instrumentation Group, Farnsborough, 1984.
- [111] Rammelt, U.; Reinhard, G. Electrochim. Acta 1990, 35, 1045.
- [112] Bisquert, J.; Garcia-Belmonte, G.; Fabregat-Santiago, F.; Ferriols, N. S.; Bogdanoff, P.; Pereira, E. C. J. Phys. Chem. B 2000, 104, 2287.
- [113] Goossens, A.; Schoonman, J. J. Electrochem. Soc. 1992, 139, 893.
- [114] Lang, G.; Heusler, K. E. J. Electroanal. Chem. 1998, 457, 257.
- [115] Cole, K. S.; Cole, R. H. J. Chem. Phys. 1941, 9, 341.
- [116] Raistrick, I. D. Electrochim. Acta 1990, 35, 1579.
- [117] Kramer, M.; Tomkiewicz, M. J. Electrochem. Soc. 1984, 73(131), 1283.
- [118] Macdonald, J. R. (Hrsg.): Impedance Spectroscopy. John Wiley & Sons, New York, 1987, S. 79.
- [119] Macdonald, J. R. (Hrsg.): Impedance Spectroscopy. John Wiley & Sons, New York, 1987, S. 39.
- [120] Macdonald, J. R. J. Chem. Phys. **1962**, 36, 345.
- [121] Vogel, H.; Gerthsen, C.: Gerthsen Physik. Springer-Verlag, Berlin, 1997 (19. Auflage), S. 156.
- [122] Adams, G. E.; Baxendale, J. H.; Boag, J. W. Proc. Chem. Soc., London 1963, 8, 241.
- [123] Haase, M.; Weller, H.; Henglein, A. J. Phys. Chem. 1988, 92, 482.

- [124] Redmond, G.; O'Keeffe, A.; Burgess, C.; MacHale, C.; Fitzmaurice, D. J. Phys. Chem. 1993, 97, 11081.
- [125] Efros, A. L.; Rosen, M. Phys. Rev. B 1998, 58, 7120.
- [126] Hoyer, P.; Weller, H. Chem. Phys. Letters 1994, 221, 379.
- [127] Burstein, E. Phys. Rev. 1954, 93, 632.
- [128] Moss, T. S. Proc. Phys. Soc. London 1954, B67, 775.
- [129] Wang, Y.; Suna, A.; McHugh, J.; Hilinski, E. F.; Lucas, P. A.; Johnson, R. D. J. Chem. Phys. 1990, 92, 6927.
- [130] Colvin, V. L.; Cunningham, K. L.; Alivisatos, A. P. J. Chem. Phys. 1994, 101, 7122.
- [131] Hache, F.; Ricard, D.; Flytzanis, C. Appl. Phys. Lett. 1989, 55, 1504.
- [132] Schoenmakers, G. H.; Vanmaekelbergh, D.; Kelly, J. J. J. Phys. Chem. 1996, 100, 3215.
- [133] Shibahara, K.; Kuroda, N.; Nishino, S.; Matsunami, H. Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 1987, 26, 1815.
- [134] van Dijken, A.; Meulenkamp, E. A.; Vanmaekelbergh, D.; Meijerink, A. J. Phys. Chem. B 2000, 104, 1715.
- [135] Chestnoy, N.; Harris, T. D.; Hull, R.; Brus, L. E. J. Phys. Chem. 1986, 90, 3393.
- [136] Anpo, M.; Kubokawa, Y. J. Phys. Chem. 1984, 88, 5556.
- [137] Empedocles, S. A.; Bawendi, M. G. Science 1997, 278, 2114.
- [138] Monticone, S.; Tufeu, R.; Kanaev, A. V. J. Phys. Chem. B 1998, 102, 2854.
- [139] van Dijken, A. Dissertation, Universiteit Utrecht, 1999.
- [140] Vanheusden, K.; Warren, W. L.; Seager, C. H.; Tallant, D. R.; Voigt, J. A.; Gnade, B. E. J. Appl. Phys. 1996, 79, 7983.
- [141] Dingle, R. Phys. Rev. Lett. **1969**, 23, 579.
- [142] Zwingel, D. J. Lumin. 1972, 5, 385.
- [143] Wittry, D. B.; Kyser, D. F. J. Appl. Phys. 1967, 38, 375.
- [144] Petermann, G.; Tributsch, H.; Bogomolni, R. J. Chem. Phys. 1972, 57, 1026.
- [145] Efros, A. L.; Rosen, M.; Kuno, M.; Nirmal M. Norris, D. J.; Bawendi, M. G. Phys. Rev. B. 1996, 54, 4843.

- [146] Kuno, M.; Lee, J. K.; Dabbousi, B. O.; Mikulec, F. V.; Bawendi, M. G. J. Chem. Phys. 1997, 106, 9869.
- [147] Eychmüller, A.; Hässelbarth, A.; Katsikas, L.; Weller, H. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1991, 95, 79.
- [148] Koberling, F.; Mews, A.; Basché, T. Phys. Rev. B 1999, 60, 1921.
- [149] Tench, D. M.; Gerischer, H. J. Electrochem. Soc. 1977, 124, 1612.
- [150] Lilie, J.; Beck, G.; Henglein, A. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1971, 75, 458.
- [151] Morrison, S. R.; Freund, T. J. Chem. Phys. 1967, 47, 1543.
- [152] Li, J.; Peter, L. M. J. Electroanal. Chem. **1985**, 182, 399.
- [153] Fujishima, A.; Kato, T.; Maekawa, E.; Honda, K. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1981, 54, 1671.
- [154] Cardon, F.; Gomes, W. P. J. Electroanal. Chem. 1983, 144, 135.
- [155] Mandelbaum, P. A.; Regazzoni, A. E.; Blesa, M. A.; Bilmes, S. A. J. Phys. Chem. B 1999, 103, 5505.
- [156] Hodes, G.; Albu-Yaron, A. Proc. Electrochem. Soc. 1988, 88-14, 298.
- [157] Gerischer, H.; Hein, F.; Lübke, M.; Meyer, E.; Pettinger, B.; Schöppel, H. R. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1973, 77, 284.
- [158] Gärtner, W. W. Phys. Rev. 1959, 116, 84.
- [159] Butler, M. A. J. Appl. Phys. 1977, 48, 1914.
- [160] Gerischer, H. J. Electrochem. Soc. 1966, 113, 1174.
- [161] Nozik, A. J.; Memming, R. J. Phys. Chem. 1996, 100, 13061.
- [162] Dewald, J. F. in: Hannay, N. B. (Hrsg.), Semiconductors. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1959, S. 727.
- [163] Lohmann, F. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1966, 70, 87.
- [164] Khan, S. U. M.; Bockris, J. O'M. J. Phys. Chem. 1984, 88, 2504.
- [165] Leatherdale, C. A.; Kagan, C. R.; Morgan, N. Y.; Empedocles, S. A.; Kastner, M. A.; Bawendi, M. G. Phys. Rev. B 2000, 62, 2669.
- [166] Alperson, B.; Demange, H.; Rubinstein, I.; Hodes, G. J. Phys. Chem. B 1999, 103, 4943.
- [167] Hagfeldt, A.; Björkstén, U.; Grätzel, M. J. Phys. Chem. 1996, 100, 8045.

- [168] Könenkamp, R.; Henninger, R. Appl. Phys. A 1994, 58, 87.
- [169] Chandrasekaran, K.; Kainthla, R. C.; Bockris, J. O'M. *Electrochim. Acta* 1988, 33, 327.
- [170] Allongue, P.; Cachet, H. J. Electrochem. Soc. 1985, 132, 45.
- [171] Vanmaekelbergh, D; Cardon, F. J. Phys. D: Appl. Phys. 1986, 19, 643.
- [172] Solbrand, A.; Henningsson, A.; Södergren, S.; Lindström, H.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.-E. J. Phys. Chem. B 1999, 103, 1078.
- [173] Solbrand, A.; Lindström, H.; Rensmo, H.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.-E.; Södergren, S. J. Phys. Chem. B 1997, 101, 2514.
- [174] Mauser, H.: Formale Kinetik. Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf, 1974, S. 78.
- [175] de Jongh, P. E.; Meulenkamp, E. A.; Vanmaekelbergh, D.; Kelly, J. J. J. Phys. Chem. B 2000, 104, 7686.
- [176] de Jongh, P. E.; Vanmaekelbergh, D. J. Phys. Chem. B 1997, 101, 2716.
- [177] Sze, S. M.: Physics of Semiconductor Devices. John Wiley & Sons, New York, 1981 (2. Auflage), S. 819.
- [178] Wahl, A.; Engelhardt, R.; Hoyer, P.; Könenkamp, R.: Proceedings of the 9th European Conference of Photovoltaic Science and Technology, Montreux, Oct. 1992. Harwood Academic Publishers, Schweiz, 1993, S. 714.
- [179] Könenkamp, R.; Henninger, R.; Hoyer, P. J. Phys. Chem. 1993, 97, 7328.
- [180] Bockris, J. O'M.; Reddy, A. K. N.: Modern Electrochemistry, Band 1. Plenum Press, New York, 1970, S. 332.
- [181] Nelson, J. Phys. Rev. B 1999, 59, 15374.
- [182] Sze, S. M.: Physics of Semiconductor Devices. John Wiley & Sons, New York, 1981 (2. Auflage), S. 849.
- [183] Kopidakis, N.; Schiff, E. A.; Park, N.-G.; van de Lagemaat, J.; Frank, A. J. J. Phys. Chem. B 2000, 104, 3930.
- [184] Sze, S. M.: Physics of Semiconductor Devices. John Wiley & Sons, New York, 1981 (2. Auflage), S. 87.
- [185] Cardon, F.; Gomes, W. P. Surf. Sci. 1971, 27, 286.
- [186] Vogel, H.; Gerthsen, C.: Gerthsen Physik. Springer-Verlag, Berlin, 1997 (19. Auflage), S. 903.

- [187] Hamann, C. H.; Vielstich, W.: *Elektrochemie*, Band 1. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985 (2. Auflage), S. 167.
- [188] Cook, R. L.; MacDuff, R. C.; Sammells, A. F. J. Electrochem. Soc. 1989, 136, 1468.
- [189] Wilson, R. H.; Sakata, T.; Kawai, T.; Hashimoto, K. J. Electrochem. Soc. 1985, 132, 1082.
- [190] Kenyon, C. N.; Ryba, G. N.; Lewis, N. S. J. Phys. Chem. 1993, 97, 12928.
- [191] Ponomarev, E. A.; Babenko, S. D. J. Electroanal. Chem. 1994, 371, 27.
- [192] Willig, F. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1988, 92, 1312.
- [193] Vanmaekelbergh, D.; de Jongh, P. E. J. Phys. Chem. B 1999, 103, 747.
- [194] Sze, S. M.: Physics of Semiconductor Devices. John Wiley & Sons, New York, 1981 (2. Auflage), S. 51.
- [195] Cao, F.; Oskam, G.; Meyer, G. J.; Searson, P. C. J. Phys. Chem. 1996, 100, 17021.
- [196] Peter, L. M.; Ponomarev, E. A.; Franco, G.; Shaw, N. J. Electrochim. Acta 1999, 45, 549.
- [197] Schwarzburg, K.; Willig, F. Appl. Phys. Lett. 1991, 58, 2520.
- [198] Könenkamp, R. Phys. Rev. B 2000, 61, 11057.
- [199] Scher, H.; Montroll, E. W. Phys. Rev. B 1975, 12, 2455.
- [200] Van der Auweraer, M.; De Schryver, F. C.; Borsenberger, P. M.; Bässler, H. Adv. Mater. 1994, 6, 199.
- [201] Scott, J. C.; Pautmeier, L. T.; Schein, L. B. Phys. Rev. B 1992, 46, 8603.
- [202] Bässler, H. phys. stat. sol. (b) **1993**, 175, 15.

A Verzeichnis der verwendeten Symbole

A	Absorbanz
$A_{\rm G}$	geometrische Fläche der Elektrode
a	Anisotropie-Parameter eines Irrflug-Prozesses
b	Ausdehnung eines Potentialtopfs
C	Kapazität
$C_{\rm B}$	frequenzabhängige Kapazität leitungsbandnaher elektronischer
	Zustände
$C_{\rm CPE}$	frequenzabhängige Kapazität eines Konstante-Phase-Elements
$C_{\rm g}$	frequenzabhängige Gesamtkapazität
$C_{\rm G}$	Gesamtkapazität
$C_{\rm ITO}$	Kapazität des ITO-Substrats
$C_{\rm P}$	parallele Streukapazität
C_{T}	frequenzabhängige Kapazität tiefer elektronischer Haftstellen
$C_{\rm ZnO}$	Gesamtkapazität des kolloidalen Zinkoxidfilms
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum $(3,000 \cdot 10^8 \text{ m/s})$
c_{+}	Konzentration der positiven Ladungsträger bei einer ambipolaren Dif-
I	fusion
c_{-}	Konzentration der negativen Ladungsträger bei einer ambipolaren Dif-
	fusion
D	Diffusionskoeffizient
D_+	ambipolarer Diffusionskoeffizient der positiv geladenen Ladungsträger
D_{\perp}	ambipolarer Diffusionskoeffizient der negativ geladenen Ladungsträger
$D_{\rm a}$	effektiver ambipolarer Diffusionskoeffizient
d	Dicke der Zinkoxidschicht
d_1	Teilchendurchmesser kleiner Teilchen
d_2	Teilchendurchmesser größerer Teilchen
$d_{\rm P}$	Teilchendurchmesser
$d_{\rm RL}$	Dicke der Raumladungszone
d_{TEM}	mittlerer Teilchendurchmesser (aus TEM-Aufnahmen)
E^0	elektrochemisches Standardpotential einer Halbzellenreaktion
ΔE	Energiedifferenz
$E_{\rm B}$	Bandlückenenergie eines Halbleiters
E_{Band}	Maximum der bandkantennahen Fluoreszenz
ΔE_{bleich}	maximale Verschiebung der Absorptionkante/Absorptionsspektren
$E_{\rm F}$	Energie des Ferminiveaus
$E_{\rm F_B}$	Energie der bandkantennahen Fluoreszenz
$E_{\rm F_{H}}$	Energie der Haftstellen-Fluoreszenz
$E_{\rm G}$	Bandlückenenergie des makroskopischen Festkörpers
$\Delta E_{\rm Haft}$	Verschiebung der Haftstellen-Fluoreszenz
$E_{\rm H\pm}$	energetischer Abstand der tiefen Haftstellen von der Valenz- bzw. Lei-
	tungsbandkante

$E_{\rm H+}$	energetischer Abstand der tiefen Loch-Haftstellen von der Valenzband-
(kante des makroskopischen Festkörpers
$E_{\rm H-}$	energetischer Abstand der tiefen Elektronen-Haftstellen von der Lei-
	tungsbandkante des makroskopischen Festkörpers
$E_{\rm Haft}$	Maximum der Haftstellen-Fluoreszenz
$E_{\mathbf{P}}$	Energie der oberen Kante einer Potentialbarriere
E _o	Gesamtquantisierungsenergie
$E_{O_{\perp}}$	Quantisierungsenergie des Valenz- bzw. Leitungsbandes
$E_{Q^{\pm}}$	Quantisierungsenergie des Valenzbandes
$E_{\rm Q}^+$	Quantisierungsenergie des Leitungsbandes
e Q–	Basis des natürlichen Logarithmus (2.718)
e	Elementarladung $(1, 602 \cdot 10^{-19} \text{ C})$
h	Plancksches Wirkungsquantum $(6, 626 \cdot 10^{-34} \text{ Js})$
ħ.	Plancksches Wirkungsquantum, dividiert durch 2π (1,055 · 10 ⁻³⁴ Js)
$\mathfrak{S}()$	Imaginärteil einer komplexen Größe
i	imaginäre Wurzel aus -1
i	Strom
i_{\circ}	Reststrom
\tilde{i}_{CDE}	Wechselstromantwort eines Konstante-Phase-Elements
$i_{\rm D}$	Photostrom
i i	Stromdichte
$J_{\rm D}$	Photonenfluß der Lampe
i _P	Photostromdichte
K	Formfaktor aus der Pulverröntgendiffraktometrie
k	Boltzmann-Konstante $(1, 381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K})$
k_1	effektive Geschwindigkeitskonstante für den Elektronentransport
1	durch die Zinkoxidschicht
k_2	effektive Geschwindigkeitskonstante für den Elektronentransport
2	durch das ITO-Substrat
$k_{\rm B}$	Geschwindigkeitskonstante der bandkantennahen Fluoreszenz
k _D	Geschwindigkeitskonstante des Einfangens von Elektronen in dunkle
D	Haftstellen
$k_{\rm F}$	Geschwindigkeitskonstante des Übertragens von Löchern in den Elek-
1	trolyten
$k_{\rm H}$	Geschwindigkeitskonstante der Haftstellen-Fluoreszenz
k	Geschwindigkeitskonstante des Übertragens von Elektronen auf ein
1	benachbartes Teilchen
$k_{\rm N}$	Geschwindigkeitskonstante der strahlungslosen Rekombination aus
1,	dunklen Haftstellen
k_{T}	Geschwindigkeitskonstante des Einfangens von Löchern in tiefe Haft-
-	stellen
L_{D}	Debye-Länge
l	Breite einer Tunnelbarriere
ℓ_1	Breite einer Tunnelbarriere bei kleinen Partikeln
-	

ℓ_2	Breite einer Tunnelbarriere bei großen Partikeln
$M_{\rm C}$	Anzahl der äquivalenten Minima des Leitungsbandes
m	Molekülmasse eines Fragments in der MAssenspektroskopie
m_0	Ruhemasse des Elektrons $(9, 110 \cdot 10^{-31} \text{ kg})$
m	effektive Masse eines Elektrons
$m_{\rm h}$	effektive Masse eines Loches
N_{Δ}	Avogadro-Konstante $(6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1})$
N	Elektronendichte
n	Parameter (Exponent) der Impedanz eines Konstante-Phase-Elements
n_1	Konzentration der Elektronen an der geometrischen Oberfläche der
Ĩ	Zinkoxidschicht
n_{1}^{0}	Anfangskonzentration der Elektronen in der Zinkoxidschicht unmit-
Ĩ	telbar nach dem Laserpuls
\tilde{n}_1	Konzentration der Elektronen in der Zinkoxidschicht an der Phasen-
Ĩ	grenze zum ITO-Substrat
n_2	Konzentration der Elektronen im ITO-Substrat an der Phasengrenze
-	zur Zinkoxidschicht
n_{2}^{0}	Anfangskonzentration der Elektronen im ITO-Substrat unmittelbar
-	nach dem Laserpuls
\tilde{n}_2	Konzentration der Elektronen im ITO-Substrat direkt an der Zulei-
	tung zum Potentiostaten
OD	Optische Dichte
ΔOD	Änderung der Optischen Dichte
$\Delta \mathrm{OD}_\mathrm{max}$	maximale Änderung der Optischen Dichte
$P_{\rm D}$	Durchtrittswahrscheinlichkeit eines Elektrons durch eine Tunnelbar-
	riere
Q	Ladung
ΔQ	Ladungsdifferenz
R	Widerstand
$R_{\rm B}$	frequenzabhängiger Widerstand leitungsbandnaher elektronischer
	Zustände
$R_{\rm CPE}$	frequenzabhängiger Widerstand eines Konstante-Phase-Elements
$R_{\rm G}$	Gesamtwiderstand
$R_{\rm ITO}$	Widerstand des ITO-Substrats
$R_{\rm L}$	Widerstand der Elektrolytlösung
$R_{\rm P}$	Parallelwiderstand
R_{T}	frequenzabhängiger Widerstand tiefer elektronischer Haftstellen
r	Ortskoordinate (Radius)
r_0	Radius des an Elektronen verarmten Bereichs innerhalb eines Teil-
	chens
$r_{\rm P}$	Radius eines Teilchens
T	Temperatur
t	Zeit
ΔU	effektive Höhe eines Potentialwalls/einer Tunnelbarriere
\tilde{u}	Wechselspannung

A VERZEICHNIS DER VERWENDETEN SYMBOLE

u_0	maximale Amplitude einer Wechselspannung
v	Vorschubgeschwindigkeit des Potentials bei der Cyclovoltammetrie
$\langle x^2 \rangle$	mittlere quadratische Entfernung in einem Irrflug-Prozeß
Y_0	admittanzartiger Parameter der Impedanz eines Konstante-Phase-
	Elements
$Y_{\rm CPE}$	Admittanz eines Konstante-Phase-Elements
Z	Impedanz
$Z_{\rm B}$	Impedanz leitungsbandnaher elektronischer Zustände
$Z_{\rm CPE}$	Impedanz eines Konstante-Phase-Elements
$Z_{\rm G}$	Gesamtimpedanz
Z_{T}	Impedanz tiefer elektronischer Haftstellen
z	spezifische Ladung eines Fragments in der Massenspektroskopie
\tilde{z}	Amplitude einer gedämpften, erzwungenen Schwingung
z_0	zeitunabhängiger Vorfaktor der Amplitude einer gedämpften, erzwun-
U U	genen Schwingung

α	Geometrie-Parameter für eine Tunnelbarriere
β	Parameter; Maß für den ungeordneten Charakter des Hüpfprozesses
$\beta_{1/2}$	Halbwertsbreite eines Röntgenreflexes
ε	relative Dielektrizitätskonstante
ε_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums $(8,854\cdot 10^{-12}~{\rm C}^2/({\rm Jm}))$
ε_{∞}	Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante eines Halbleiters
η_{i}	innere Quantenausbeute des Photostroms
$\eta_{\rm P}$	äußere Quantenausbeute des Photostroms
θ	Glanzwinkel des Röntgenstrahls
λ	Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung
μ	Mobilität
ν	Frequenz der Wechselspannung
ν_0	Frequenzfaktor eines Tunnelprozesses
π	Ludolfsche Zahl (3,142)
σ	Standardabweichung einer Gaußverteilung
au	charakteristische Zeit eines Irrflug-Prozesses
$ ilde{ au}$	dimensionslose Zeit
$ au_0$	Zeit, welche ein Elektron für einen Tunnelprozeß benötigt
φ	Phasenverschiebung einer Schwingung
ϕ	Potential der Arbeitselektrode
ϕ_0	Anfangspotential der Elektrode
$\Delta \phi$	Potentialdifferenz/Potentialänderung
$\phi_{\rm B}$	Potential der oberen Kante einer Potentialbarriere
$\phi_{\rm CV}$	kritisches Potential aus den cyclovoltammetrischen Untersuchungen
$\phi_{\mathbf{k}}$	kritisches Potential
$\phi_{\rm LB}$	Potential der Leitungsbandkante
$\Delta\phi_{\rm RL}$	Potentialabfall in der Raumladungszone
$\Delta \phi_{\rm T}$	Potentialdifferenz zwischen der Teilchenoberfläche und dem Innern
ϕ_{U}	Potential der untersten leitungsbandnahen Zustände, über welche bei
	positiven Polarisierungen ein Photostromtransport erfolgt
ψ	Verteilungsfunktion der Wartezeiten zwischen zwei Hüpfereignissen
ω	Kreisfrequenz der Wechselspannung

B Gefahrenhinweise und Sicherheitsratschläge

Chemikalien	R-Sätze	S-Sätze
Aceton	37/38-41	16-33-3/7-26-36
Borsäure	63-62-36/37/38	45-26-36/37/39-22
1-Butanol	20/21/22	16-26-36
2-Butanol	36/37/38-41	16-26-36
t-Butanol	60-20-37/38-41	16-45-53-36/37/39
N,N-Dimethylformamid	61-20/21-36/38	45-36/37/39-23
Essigsäure	35-21	16-45-26-36/37/39
Ethanol	20/22-36/37/38	7-16-24-45
Extran (MA01 alkalisch)	36/38	26
Formamid	61 - 41 - 37/38	45-26-36/37/39-23
Kalilauge	34-20/21/22	26-27-36/37/39
Kaliumchlorid	36/37/38	26-37/39
Lithiumhydroxid	23-34	45-26-27-36/37/39
Lithiumperchlorat	8-36/37/38	17-26-27-36/37/39
Methanol	23/25-36/38	7-16-24-45-33
Natriumacetat	_	24/25
Natriumchlorid	36/37/38	26-36
Natriumcitrat	_	24/25
Natriumformiat	36/37/38	26-36
Natriumnitrat	8-22-36/37/38	17-26-27-36
Natriumoxalat	34-21/22-63	26-27-36/37/39
Natriumpropionat	21-36/37/38	26-36
Natriumsulfat	36/37/38	26-36
Natronlauge	34	26-27-28-36/37/39
1-Propanol	20/21/22-36/37/38-41	16-3/7-26-36
2-Propanol	36/37/38-41	16-33-26-36
Quecksilber	23/24/25-42/43-36/37/38	45-26-23-36/37/39
Salpetersäure	8-23/24/25-34-14	17-26-27-36/37/39
Salzsäure	34-14	26-27-36/37/39-23
Stickstoff	-	38
Tetrabutylammoniumhydroxid	34-20/21/22	7-45-26-36/37/39
Tetramethylammoniumhydroxid	27-34	16-26-27-36/37/39-45
Wasser	-	24/25
Wasserstoffperoxid	36/37/38	26-36
Zinkacetat	22-36	22-26-36
Zinkbromid	36/37/38	26-36
Zinkchlorid	34	7/8-28-45
Zinknitrat	8-34-20/21/22	17-26-27-36/37/39
Zinkoxid	20-36/37/38	36
Zinkperchlorat	8-34	17-26-27-36/37/39
Zinkpropionat	22-36	22-26-36
Zinksulfat	36/38	25-26

Bezeichnung der besonderen Gefahren (R-Sätze):

- **R8** Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.
- **R14** Reagiert heftig mit Wasser.
- **R20** Gesundheitsschädlich beim Einatmen.
- **R21** Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut.
- R22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
- **R23** Giftig beim Einatmen.
- R27 Sehr giftig bei Berührung mit der Haut.
- ${\bf R34} \quad {\rm Verursacht \ Ver{\" a}tzungen}.$
- **R35** Verursacht schwere Verätzungen.
- **R36** Reizt die Augen.
- R41 Gefahr ernster Augenschäden.
- **R60** Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
- **R61** Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
- **R62** Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
- **R63** Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen.

Kombinationen der R-Sätze:

R20/21	Gesundheitsschädlich
,	beim Einatmen und bei
	Berührung mit der Haut.
R20/21/22	Gesundheitsschädlich
	beim Einatmen, Ver-
	schlucken und Berührung
	mit der Haut.
R20/22	Gesundheitsschädlich
7	beim Einatmen und
	Verschlucken.
R21/22	Gesundheitsschädlich bei
,	Berührung mit der Haut
	und beim Verschlucken.
R23/24/25	Giftig beim Einat-
	men, Verschlucken und
	Berührung mit der Haut.
R23/25	Giftig beim Einatmen
	und Verschlucken.
R36/37/38	Reizt die Augen, At-
	mungsorgane und die
	Haut.
R36/38	Reizt die Augen und die
	Haut.
R37/38	Reizt die Atmungsorgane
	und die Haut.
R42/43	Sensibilisierung durch
	Einatmen und Hautkon-
	takt möglich.

Sicherheitsratschläge (S-Sätze):

- **S7** Behälter dicht geschlossen halten.
- **S16** Von Zündquellen fernhalten Nicht rauchen.
- **S17** Von brennbaren Stoffen fernhalten.
- S22 Staub nicht einatmen.
- S23 Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen.
- S24 Berührung mit der Haut vermeiden.
- S25 Berührung mit den Augen vermeiden.
- S26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
- S27 Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.
- **S28** Bei Berührung mit der Haut sofort waschen mit viel ...(Solvens).
- S33 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen.
- S36 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.
- **S38** Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät anlegen.
- S45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).
- **S53** Exposition vermeiden Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.

Kombination der S-Sätze:

S3/7	Behälter dicht geschlos-
	sen halten und an einem
	kühlen Ort aufbewahren.
S7/8	Behälter trocken und
·	dicht geschlossen halten.
S24/25	Berührung mit den Au-
	gen und der Haut vermei-
	den.
S36/37/39	Bei der Arbeit geeignete
	Schutzkleidung, Schutz-
	handschuhe und Schutz-
	brille/Gesichtsschutz
	tragen.
S37/39	Bei der Arbeit ge-
	eignete Schutzhand-
	schuhe und Schutz-
	brille/Gesichtsschutz
	tragen.

Herrn **Prof. Dr. Horst Weller** möchte ich für die Überlassung des interessanten Themas dieser Arbeit sowie für die angenehmen Arbeitsbedingungen in seiner Arbeitsgruppe danken.

Herrn **Privatdozent Dr. Alexander Eychmüller** gilt mein ganz besonderer Dank für seine fachliche und außerfachliche Betreuung, die kritische Durchsicht der vorliegenden Arbeit sowie seine Bereitschaft, sich für diese Prüfungsarbeit als Mitberichter zur Verfügung zu stellen.

Die Anfertigung der transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen verdanke ich Frau **Ulrike Bloeck** vom Hahn-Meitner-Institut Berlin sowie Frau **Sabine Naused** und Herrn **Andreas Kornowski**. Letzterem sei ebenfalls für seine ständigen kompetenten und hilfreichen Kommentare sowie für die Mitfahrgelegenheit gedankt.

Frau **Joanna Kolny** danke ich für die Messung der Pulverröntgendiffraktogramme, und gleichfalls auch Herrn **Joachim Ludwig** vom Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Hamburg, der die röntgenographischen Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt hat.

Die rasterkraftmikroskopischen Aufnahme wurden von Herrn Martin Winzer am Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg angefertigt. Frau Uta Sazama führte für mich die differentielle Thermoanalyse sowie die thermogravimetrischen Messungen aus. Beiden sei an dieser Stelle dafür gedankt.

Mein Dank gilt auch der unserem Arbeitskreis zur Verfügung stehenden Hälfte von Herrn **Frank Bürli** für seinen Beitrag zum Bau des Potentiostaten und seine Hilfe bei allen Problemen, welche im Zusammenhang mit elektrischen Geräten aufgetaucht sind.

Für die kompetente technische Unterstützung bei der Planung und die stets schnelle Umsetzung dieser Ideen danke ich Herrn **Herbert Moegelin** vom Hahn-Meitner-Institut sowie allen Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Hamburg, insbesondere Herrn **Lothar Ruth** und Herrn **Michael Voigt**.

Bei Herrn **Dr. Patrick Hoyer** bedanke ich mich dafür, daß er mir einerseits persönlich, andererseits durch seine Vorarbeiten auf diesem Forschungsgebiet zu einem Einstieg in den komplexen Themenbereich verholfen hat.

Für die stete Bereitschaft zu teils heftigen, teils anregenden Diskussionen, welche (in fast allen Fällen) die wunderbare Vielfalt der Elektrochemie zum Thema hatten, danke ich Herrn **Dr. Ulf zum Felde** und Herrn **Dr. Matthias Heins**. Letzterem und Frau **Dr. Friederike Weritz** möchte ich außerdem noch für das intensive Korrekturlesen des Manuskripts dieser Arbeit danken.

Den namentlich bislang noch nicht erwähnten jetzigen und ehemaligen Angehörigen meines Arbeitskreises sei für die angenehme Atmosphäre in der Gruppe gedankt, wodurch die Anfertigung dieser Dissertation um ein Vielfaches angenehmer wurde.

Abschließend sei noch sämtlichen Freunden und Verwandten gedankt, insbesondere meinen Eltern und meiner Schwester sowie meiner Freundin **Ulrike Jürgens-Ehlers** und ihren Kindern, welche alle durch ihre Hilfe und Geduld einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit leisteten.

	Volker Noack
	geboren am $24.6.1968$ in Berlin-Charlottenburg
	Waldstraße 24
	22926 Ahrensburg
	Telefon: $0.41.02/31.684$
	Familienstand: Ledig, keine Kinder
Schulische Ausbildung:	
1974–1978	Reinhold-Otto-Grundschule in Berlin-Charlottenburg
1978 - 1987	Evangelisches Gymnasium zum Grauen Kloster in
	Berlin-Wilmersdorf mit dem Abschluß Abitur
Berufliche Ausbildung:	
10/1987 - 12/1992	Studium der Chemie an der Technischen Universität
, , ,	Berlin
10/1989	Diplomvorprüfung
4/1992	Diplomhauptprüfung
12/1992	Fertigstellung der Diplomarbeit in Chemie mit dem
	Titel "Präparation und Charakterisierung nanometer-
	großer Cadmiumsulfidteilchen in Sol-Gel-Glasern" am
	hann-Meitner-Institut Berlin bei Prof. Dr. A. Heng-
4/1990-2/1992	Studium der Ägyptologie an der Freien Universität
4/1550 2/1552	Berlin
Promotion:	
1/1993-12/1994	Beginn der Dissertation am Hahn-Meitner-Institut
1/1000 12/1001	Berlin bei Prof. Dr. H. Weller
1/1995	Wechsel an das Institut für Physikalische Che-
7	mie der Universität Hamburg, dort Fortsetzung der
	Dissertation
bisherige Tätigkeiten:	
9/1987	Maschinenbedienung bei Osram, Berlin
3/1988 - 1/1989	Mitarbeiter des Wachpersonals der Dewag, Berlin
7/1990-4/1992	Hilfsoperator am Schwerionenbeschleuniger VICKSI
	im Hahn-Meitner-Institut Berlin
1/1993 - 12/1995	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Hahn-Meitner-
	Institut Berlin
1/1996-10/1996	Lagerarbeiter für Randstad, Norderstedt
10/1996-4/1999	Maschinenführer in der Forschungs- und Entwick-
	lungsabteilung bei Daramic, Inc., Norderstedt
seit 7/2000	Kautmännischer Angestellter in der Patentabteilung
	von Beiersdorf, Hamburg