

Untersuchungen zu alternativen Herstellungsprozessen von Quantenpunkt-Solarzellen

Dissertation

zur Erlangung des
Doktorgrades
an der Fakultät für Mathematik,
Informatik und Naturwissenschaften
im Fachbereich Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Alexander Gräfe

Hamburg 2015

Die Disputation fand am 05.06.2015 um 13.00 im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg statt.

Die Druckfreigabe für diese Arbeit wurde am 08.06.2015 durch das Studienbüro der Universität Hamburg erteilt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Horst Weller
2. Gutachter: Prof. Dr. C. Klinke

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2011 bis Februar 2015 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. Weller am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg erstellt.

Abkürzungen:

AFM	Rasterkraftmikroskop (<i>atomic force microscope</i>)
AM	Luftmasse (<i>air mass</i>)
BDT	Benzoldithiol
CIGS	Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (<i>copper indium gallium diselenide</i>)
CIS	Kupfer-Indium-Selenid (<i>copper indium selenide</i>)
demin.	demineralisiert
DLS	Dynamische Lichtstreuung (<i>dynamic light scattering</i>)
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDT	Ethandithiol
Eff.	Effizienz
FF	Füllfaktor
FTO	Mit Fluor dotiertes Zinnoxid (<i>fluorine doped tin oxide</i>)
IR	Infrarot
ITO	Indiumzinnoxid (<i>indium tin oxide</i>)
konz.	konzentriert
LED	Leuchtdiode (<i>light-emitting diode</i>)
LB	Leitungsband
MEG	Mehrfachexzitonenerzeugung (<i>multiple exciton generation</i>)
MPA	Mercaptopropionsäure (<i>Mercaptopropionic acid</i>)
mpp	Punkt an dem eine Solarzelle mit maximaler Leistung betrieben werden kann (<i>maximum power point</i>).

NIR	Nahes Infrarot
OC	Offene Schaltung (<i>open circuit</i>)
PANI	Polyanilin
PTFE	Polytetrafluorethylen
QD	Quantenpunkt (<i>quantum dot</i>)
QE	Quantenausbeute (<i>quantum efficiency</i>)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RZB	Relative Zentrifugalbeschleunigung
SA	ausgewählter Bereich (<i>selected area</i>)
SC	Elektrischer Kurzschluss (<i>short circuit</i>)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
UV	Ultraviolett
Vis	Sichtbar (<i>visible</i>)
VB	Valenzband

1 Inhalt:

1.	Einleitung	1
2.	Theoretische Grundlagen.....	4
2.1	Sonnenspektrum.....	4
2.2	Photovoltaik	7
2.3	Lichtabsorption von Halbleitern	9
2.4	Rekombination von Ladungsträgern.....	12
2.5	Ladungstransport.....	14
2.6	Shockley-Queisser-Limit.....	19
2.7	Größenquantisierungseffekt.....	22
2.8	Quantenpunktsolarzellen	26
3.	Ergebnisse und Diskussion	30
3.1	Herstellung von PbS-QD-Solarzellen mithilfe des sequentiellen Rotationsbeschichtungsverfahrens	30
3.1.1	Schottky-QD-Solarzellen.....	31
3.1.2	p-n-QD-Solarzellen	50
3.1.3	Untersuchungen zum Einfluss von atmosphärischen Schwankungen auf den Herstellungsprozess von Schottky-QD-Solarzellen	54
3.2	Herstellung von PbS-QD-Solarzellen mithilfe der elektrochemischen Abscheidung.....	57
3.3	Herstellung von hochleitfähigen PbS-QD-Filmen mithilfe von Tetrazolliganden	69
4.	Zusammenfassung und Ausblick.....	88
	Executive Summary.....	90
5.	Experimentalteil.....	91
5.1	Verwendete Lösungsmittel und Reagenzien	91
5.2	Verwendete Geräte	92
5.2.1	Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinien.....	92
5.2.2	Rasterelektronenmikroskopie.....	92
5.2.3	Transmissionselektronenmikroskopie	93
5.2.4	Rasterkraftmikroskopie.....	94

5.2.5	Absorptionsspektroskopie	95
5.2.6	Dynamische Lichtstreuung.....	96
5.2.7	Thermogravimetrie	96
5.3	Allgemeine Methoden	97
5.3.1	Ätzen der ITO-Substrate.....	97
5.3.2	Ätzen der FTO-Substrate	97
5.3.3	Reinigung der Substrate	98
5.3.4	Reinigung der Partikel	98
5.4	Herstellung von Schottky-QD-Solarzellen.....	98
5.4.1	Beschichtung mit Polyanilin	98
5.4.2	Darstellung der aktiven Schicht.....	99
5.4.3	Darstellung der Aluminiumelektroden.....	99
5.5	Herstellung von p-n-QD-Solarzellen	100
5.5.1	Darstellung der n-dotierten Halbleiterschicht	100
5.5.2	Darstellung der p-dotierten Halbleiterschicht	100
5.5.3	Darstellung der Goldelektroden.....	101
5.6	Herstellung von QD-Solarzellen mithilfe der elektrochemischen Abscheidung.....	101
5.6.1	Ligandenaustausch.....	101
5.6.2	Elektrochemische Abscheidung	102
5.6.3	Darstellung der Aluminiumelektroden.....	102
5.7	Herstellung von QD-Filmen unter dem Einsatz von Tetrazolliganden.....	102
5.7.1	Ligandenaustausch.....	102
5.7.2	Herstellung der Filme	103
6.	Literatur	104
7.	Anhang.....	109
7.1	Sicherheitsinformationen der verwendeten Chemikalien gemäß GHS.....	109
7.2	Gefahren- und Sicherheitshinweise.....	114
7.2.1	Gefahrenhinweise (H-Sätze)	114

7.2.2	Ergänzende Gefahrenhinweise (EUH-Sätze)	118
7.2.3	Sicherheitshinweise (P-Sätze)	119
7.3	Liste der verwendeten KMR-Stoffe.....	126
7.4	Danksagung.....	127
7.5	Lebenslauf	128
7.6	Erklärung.....	130

1. Einleitung

Seit dem Beginn der Industriellen Revolution im späten 18. Jahrhundert ist der Bedarf an fossilen Brennstoffen, zunächst zum Betrieb von Dampfmaschinen und später zur Erzeugung von elektrischer Energie, drastisch gestiegen. Heutzutage bestimmen die Preise von Rohstoffen wie Erdöl, Gas und Kohle, welche hauptsächlich zur Erzeugung von elektrischer Energie verwendet werden, die Weltwirtschaft auf dramatische Weise. Dies wurde während der Ölkrise 1973 und 1979 mehr als deutlich. Diese, durch politische Differenzen bzw. Förderausfälle hervorgerufenen Ölkrise, führten in vielen Industrieländern zur wirtschaftlichen Stagnation und anschließender Inflation. Für Deutschland bedeutete die erste Ölkrise das Ende des „Wirtschaftswunders“.

Die Ölkrise 1973 und 1979 konnten nach der Niederlegung der politischen Differenzen überwunden werden, jedoch zeigten sie deutlich die Abhängigkeit der wirtschaftlichen Leistungsfähigkeit der Industriestaaten von den regelmäßigen Importen der fossilen Brennstoffe. Da ihr Bedarf seit Jahrzehnten exponentiell ansteigt und es sich bei den fossilen Brennstoffen um eine begrenzte Ressource handelt, ist es nur eine Frage der Zeit, bis es erneut zu einer Verknappung kommen wird.

Aber nicht nur die wirtschaftliche Abhängigkeit von Drittstaaten und die damit verbundene Angst vor Lieferengpässen lassen den Wunsch nach einer alternativen Energieerzeugung immer stärker wachsen. Auch die globale Erwärmung, welche seit dem Beginn der Industrialisierung stattfindet, wird von vielen Wissenschaftlern weltweit mit dem Ausstoß von immer größeren Mengen an Kohlenstoffdioxid aus der Verbrennung von fossilen Energieträgern in Verbindung gebracht.^{[1],[2],[3]} So hat sich z.B. 1997 ein Großteil der Staaten der Vereinten Nationen mit der Unterzeichnung des Kyoto-Protokolls^[4] dazu verpflichtet, die Treibhausgasemissionen zu reduzieren, um den anthropogenen Treibhauseffekt zu verlangsamen.

Sowohl aus ökologischen als auch aus ökonomischen Gründen haben sich in den letzten Jahrzehnten immer mehr Staaten dazu entschlossen, bei ihrer Energiewirtschaft verstärkt auf erneuerbare Energieträger zurückzugreifen. Deutschland gilt hierbei als einer der Vorreiter auf diesem Gebiet. Wie in der Abbildung 1.1 zu sehen, hat sich die Stromerzeugung

aus erneuerbaren Energieträgern wie Wind, Wasser, Biomasse oder Photovoltaik in Deutschland in den letzten 10 Jahren mehr als verdreifacht.

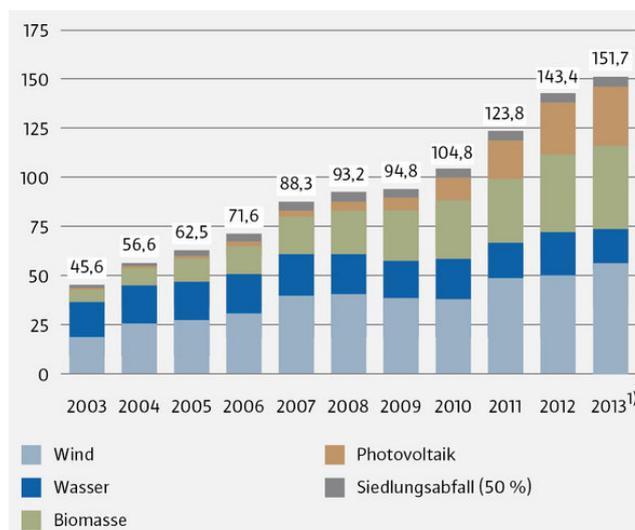


Abbildung 1.1: Stromerzeugung nach Energieträgern in Mrd. kWh.^[5]

Dies führte dazu, dass im Jahr 2013 knapp ein Viertel der in Deutschland benötigten Energie aus erneuerbaren Energieträgern produziert wurde (siehe Abbildung 1.2).

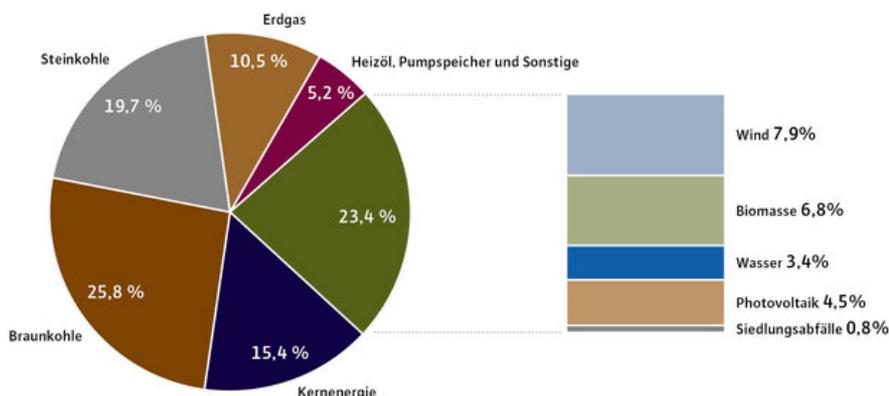


Abbildung 1.2: Bruttostromerzeugung nach Energieträgern 2013 in Deutschland (insg. 6,29 Mrd. kWh).^[5]

Nach Wind und Biomasse stellt die Photovoltaik den drittstärksten Beitrag der erneuerbaren Energieträger. Sie durchlief in den letzten Jahren die größten Wachstumsraten. Am Markt haben sich bis auf einige Spezialgebiete, in denen auch Tandem- oder Dünnschichtsolarzellen eingesetzt werden, auf Silizium basierende Solarzellen durchgesetzt.

Am häufigsten werden dabei polykristalline Zellen mit einem Wirkungsgrad von ca. 16 % eingesetzt.

Im Bereich der Photovoltaik haben die Quantenpunkt (QD; *quantum dot*) Solarzellen in den letzten zehn Jahren die größten Effizienzsteigerungen durchlaufen. Wurden vor weniger als zehn Jahren noch Effizienzen von unter 1% beschrieben, liefern heutige Solarzellen zertifiziert bis zu 8,6 % (siehe Abbildung 1.3).^[6]

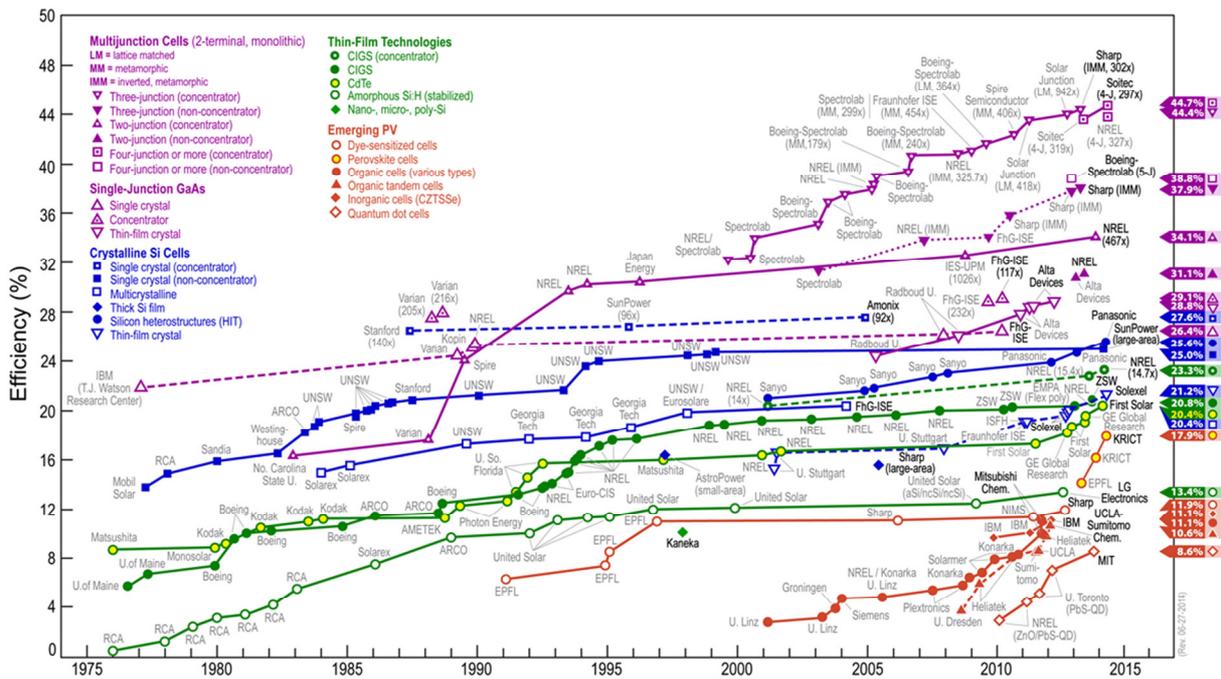


Abbildung 1.3: Effizienzentwicklung von verschiedenen Solarzelltypen der letzten 40 Jahre.^[6]

Nahezu alle in den vergangenen Jahren beschriebenen Effizienzsteigerungen von QD-Solarzellen wurden unter der Verwendung von PbS-Nanopartikeln erreicht.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung und Optimierung von PbS-QD-Solarzellen. Hierbei wird der Schwerpunkt auf der Herstellung der PbS-Schichten liegen. Die Herausforderung liegt dabei in der Herstellung einer ausreichend dicken Schicht mit relativ geringen Widerständen, um die entstehenden Ladungsträger ohne große Rekombinationsverluste an die Elektroden ableiten zu können.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Sonnenspektrum

Die Sonne bildet den Kern unseres Sonnensystems und vereint mit ihrer Masse von $1,989 \times 10^{30} \text{ kg}^{[7]}$ rund 99,86 % der Gesamtmasse des Sonnensystems in sich. Ihr Durchmesser beträgt dabei etwa 1,4 Millionen $\text{km}^{[7]}$ und ist somit 109 mal größer als der Erddurchmesser. Die Hauptbestandteile der Sonne sind mit 91,0 % Wasserstoff und 8,9 % Helium.^{[7], [8]} Aufgrund der enormen Masse der Sonne und dem damit verbunden hohem Druck im Sonnenkern kommt es im Inneren der Sonne ständig zu Kernfusionsreaktionen von Wasserstoffmolekülen. Hierbei entsteht eine Massendifferenz Δm welche aufgrund der von Einstein stammenden Masse-Energie-Äquivalenzformel (1) in Form von Energie abgestrahlt wird.^[9]

$$E = \Delta m \cdot c^2 \quad (1)$$

Diese sogenannte Fusionsleistung der Sonne beträgt $3,846 \times 10^{26} \text{ W}^{[7]}$ und wird hauptsächlich als elektromagnetische Strahlung abgegeben. Die von der Sonne abgegebene Leistung macht demnach pro Sekunde etwa das 20.000 Fache der seit Beginn der Industriellen Revolution verbrauchten Primärenergie aus.^[10]

Das Spektrum der durch die Sonne emittierten elektromagnetischen Strahlung wird durch die Temperatur der Sonne auf der Oberfläche bestimmt. Da die Sonne eine Oberflächentemperatur von $5762 \text{ K}^{[11]}$ besitzt, kann ihr Spektrum durch das Spektrum eines idealen schwarzen Körpers bei dieser Temperatur angenähert werden. In der Abbildung 2.1 sind sowohl die idealisierte spektrale Bestrahlungsstärke eines schwarzen Körpers als auch die tatsächliche extraterrestrische Sonnenstrahlung zu sehen. Beim Durchtritt der Sonnenstrahlung durch die Erdatmosphäre kommt es neben einer teilweisen Reflexion der Strahlung auch zur Absorption an z.B. Wasser-, Sauerstoff- oder Kohlenstoffdioxidmolekülen. Dies führt zu dem in Abbildung 2.1 abgebildeten Spektrum der terrestrischen Sonnenstrahlung.

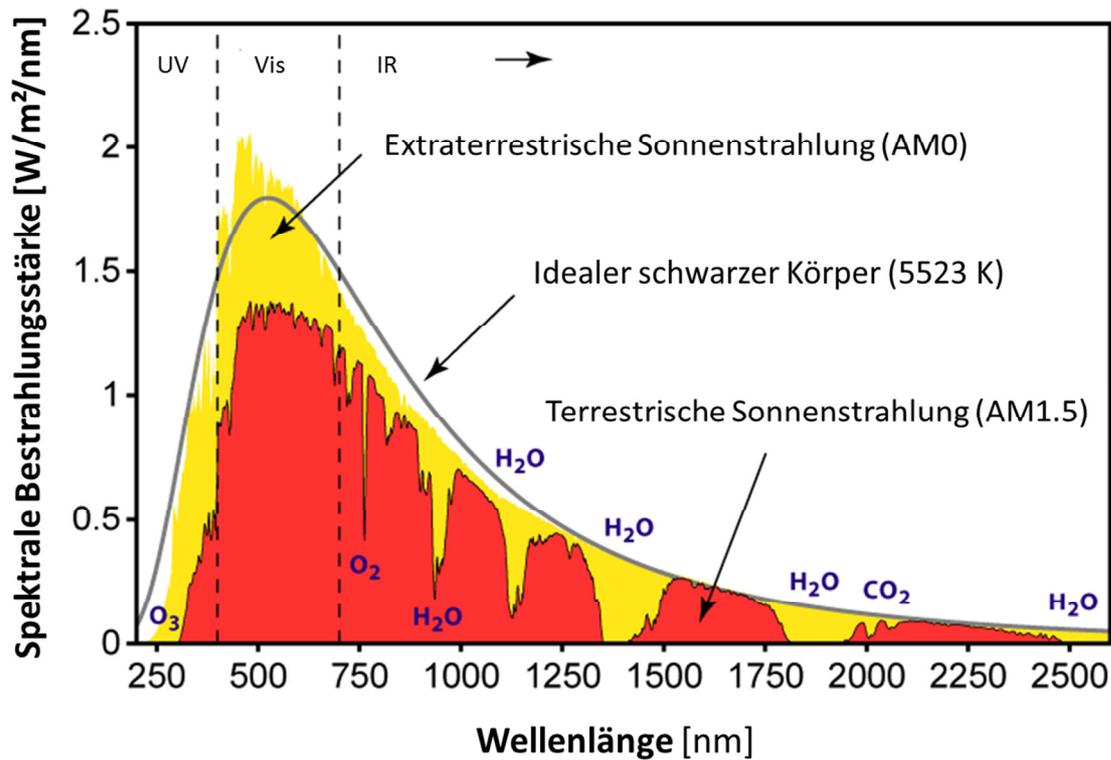


Abbildung 2.1: Spektren eines idealen schwarzen Körpers, der extraterrestrischen und der terrestrischen Sonnenstrahlung.^[12]

Auf der Erdoberfläche besitzt die Sonnenstrahlung ein Spektrum, das sich in einem Wellenlängenbereich zwischen etwa 280 nm und 2500 nm erstreckt. Die größte Intensität erreicht das Sonnenspektrum im Bereich des sichtbaren Lichtes von etwa 400 nm bis 730 nm.

Da sowohl die Intensität als auch die spektrale Zusammensetzung der Sonnenstrahlung von der Weglänge durch die Atmosphäre abhängen, muss diese für eine genaue Angabe des Spektrums klar definiert sein. Hierzu bedient man sich dem relativen Maß der Luftmasse *AM* (*air mass*):

$$AM = \frac{l}{l_0} \quad (2)$$

Die Weglänge l gibt hierbei den Weg des Lichts durch die Atmosphäre an und l_0 die minimal mögliche Weglänge bei senkrechter Sonneneinstrahlung (8,4 km). Es ergibt sich demnach für die Luftmasse der extraterrestrischen Sonnenstrahlung ein Wert von *AM0* und für den Fall einer senkrechten Sonneneinstrahlung einen Wert von *AM1,0* (siehe Abbildung 2.2).^[11]

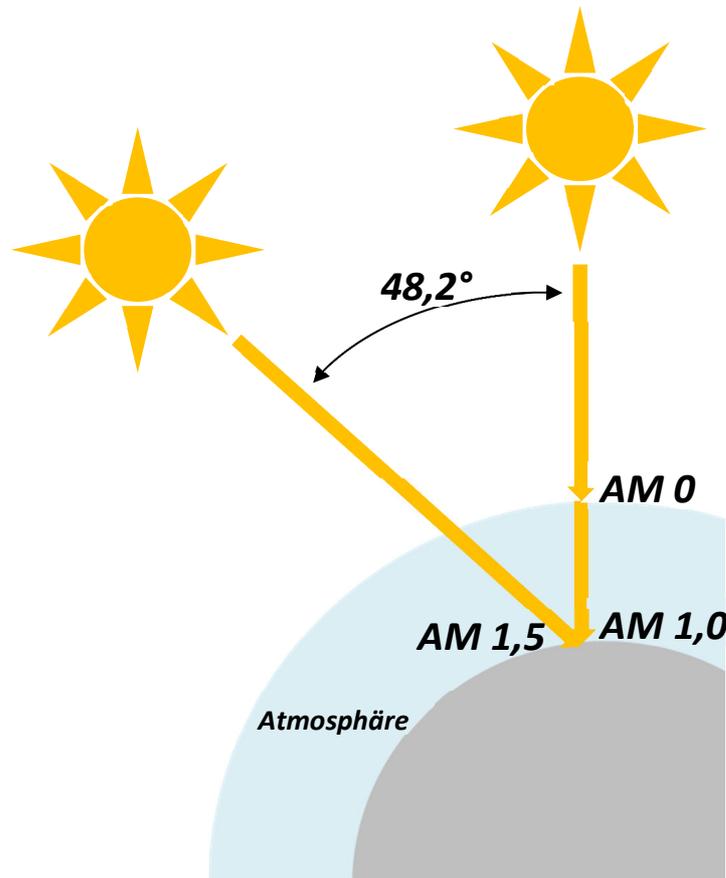


Abbildung 2.2: Verdeutlichung der Luftmasseneinteilung.^[13]

Um bei der Charakterisierung von Solarzellen auf ein weltweit einheitliches Sonnenspektrum zurückgreifen zu können, hat man sich weitestgehend auf das *AM1,5*-Spektrum geeinigt. Dieses gibt die Intensität der Sonnenstrahlung bei einem Zenitwinkel von $48,2^\circ$ auf der Erdoberfläche wieder. Hierbei kann des Weiteren zwischen einem globalen *AM1,5g*-Spektrum, welches im Gegensatz zum direkten *AM1,5d*-Spektrum die Streu- und Absorptionsprozesse in der Atmosphäre berücksichtigt, unterschieden werden. Das *AM1,5g*-Spektrum liefert eine Bestrahlungsstärke von 1 kW/m^2 und bildet in der folgenden Arbeit die Grundlage zur Charakterisierung der Solarzellen.^[11]

2.2 Photovoltaik

Der Begriff der Photovoltaik steht für die direkte Umwandlung von absorbierte Lichtenergie in elektrische Energie. Die im Licht enthaltene Energie E kann durch die folgende Formel beschrieben werden:

$$E = h \cdot \frac{c_0}{\lambda} \quad (3)$$

mit: h = Plancksches Wirkungsquantum
 c_0 = Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
 λ = Wellenlänge des Lichts

Eine funktionsfähige Solarzelle stellt eine Spannungsquelle dar. Die Spannung ist hierbei am größten, wenn die Elektroden der Zelle nicht verbunden sind. Dieser Punkt wird als Leerlaufspannung (U_{oc} ; *open circuit voltage*) bezeichnet. Sobald die Elektroden über einen Leiter verbunden werden, setzt ein Stromfluss ein. Bei abnehmendem Widerstand des verbindenden Leiters kommt es dabei zu einem Anstieg der Stromstärke und einer Verringerung der Spannung. Der Punkt, an dem die Spannung gleich null ist, liefert die höchste Stromstärke und wird als Kurzschlussstrom (I_{sc} ; *short circuit current*) bezeichnet. Die abgegebene elektrische Leistung der Solarzelle (P_{El}) ist sowohl an der Leerlaufspannung als auch beim Kurzschlussstrom gleich null. Auf der Strom-Spannungs-Kennlinie existiert ein Punkt, an dem das Produkt aus Stromstärke und Spannung maximal wird (*mpp*; *maximum power point*), somit ist hier auch die Leistung der Solarzelle maximal ($P_{El_{max}}$) (Abbildung 2.3).^[14]

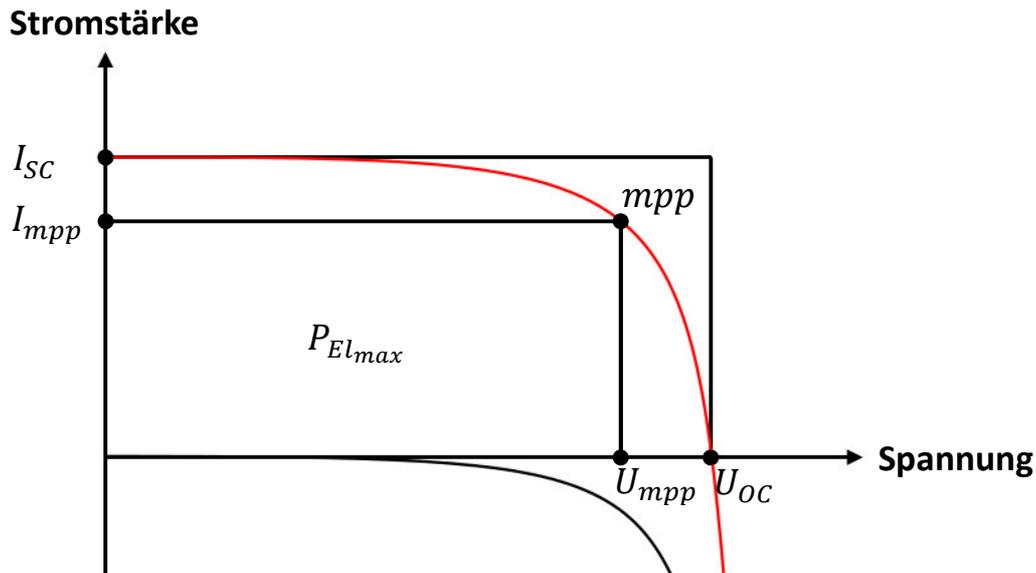


Abbildung 2.3: Typische Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle im beleuchteten (rot) und im unbeleuchteten Zustand (schwarz) und ihre charakteristischen Größen.

Die Effizienz (η) einer Solarzelle ist als der Quotient aus der maximalen elektrischen Leistung ($P_{El_{max}}$) und der einfallenden Lichtleistung (P_{Li}) definiert:

$$\eta = \frac{P_{El_{max}}}{P_{Li}} = \frac{I_{mpp} \cdot U_{mpp}}{P_{Li}} = \frac{I_{sc} \cdot U_{oc} \cdot FF}{P_{Li}} \quad (4)$$

$$\text{mit: } FF = \frac{I_{mpp} \cdot U_{mpp}}{I_{sc} \cdot U_{oc}} = \text{Füllfaktor}$$

Der Füllfaktor gibt das Verhältnis von tatsächlich erzielbarer Leistung der Solarzelle zu dem Produkt aus I_{sc} und U_{oc} wieder. Je kleiner der Wert des Füllfaktors ist, desto größer sind demnach die Leistungsverluste durch vorliegende Innenwiderstände.^[15]

Die Abbildung 2.3 zeigt des Weiteren den charakteristischen Strom-Spannungs-Verlauf einer unbeleuchteten Solarzelle (schwarz). Bei der Vermessung einer Solarzelle gibt erst der Unterschied zwischen der Dunkelkennlinie und der unter Beleuchtung aufgenommenen Kennlinie die Stärke des photovoltaischen Effekts wieder.

Dabei ergibt sich die Dunkelkennlinie in der Regel aus der parallelen Verschiebung der beleuchteten Kennlinie durch den Nullpunkt. Bei einer ausgeprägten Raumladungszone (siehe Abschnitt 2.5) kommt es durch die auftretende Sperrwirkung erst bei hohen Spannungen zu einem Ladungstransport.

2.3 Lichtabsorption von Halbleitern

Um die im Sonnenspektrum enthaltene Energie mithilfe von Solarzellen in elektrische Energie umzuwandeln, muss die Lichtenergie zunächst dafür genutzt werden, Ladungen zu erzeugen. Dies geschieht in den meisten Fällen durch den Einsatz von Halbleitern als aktives Material in einer Solarzelle. Durch die Absorption von Photonen können hier Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt werden. Hierbei entsteht sowohl ein freies Elektron im Leitungsband als auch eine positive Ladung im Valenzband. Dieses gebundene Elektron-Loch-Paar stellt einen elementaren Anregungszustand dar und wird als Exziton bezeichnet.^[16] Unterschieden werden sie in die frei im Kristall beweglichen Mott-Wannier-Exzitonen^[17] und die an einen Gitterplatz lokalisierten Frenkel-Exzitonen^[18].

Wieviel Energie benötigt wird, um Exzitonen in einem Halbleiter zu erzeugen, hängt in erster Linie von der Größe der Bandlücke ab. So benötigt man bei einer immer größer werdenden Bandlücke auch Photonen mit steigender Energie, um die Bandlücke zu überwinden. Bei großen Bandlücken entstehen demnach nur Exzitonen mit einem hohen Anregungszustand. Jedoch kann in Bezug auf das Sonnenspektrum nur noch ein geringer Teil des Lichtes absorbiert werden, da ein großer Teil des Spektrums nicht mehr genug Energie besitzt, um die Bandlücke zu überwinden.

Ein weiterer Faktor, der bei der Bildung von Exzitonen eine Rolle spielt, ist durch den Impuls- und Energieerhaltungssatz gegeben. Er besagt, dass sowohl der Impuls als auch die Energie eines isolierten Systems erhalten bleiben muss. Da Photonen eine recht hohe Energie, aber nur einen sehr geringen Impuls besitzen, der bei der Absorption vom Kristallgitter aufgenommen wird, nimmt bei der Absorption von Photonen zwar die Energie zu, der Impuls bleibt jedoch praktisch unverändert. Dieses Phänomen tritt bei der Lichtabsorption von Halbleitern mit direkten Bandlücken auf. Bei ihnen liegen die Bandkanten des Leitungs- und des Valenzbandes im Impulsraum senkrecht übereinander (siehe Abb. 2.4 A). Hier kann also ein Elektron vom Valenzband ohne eine Änderung des Impulses direkt in das Leitungsband angeregt werden. Beispiele für direkte Halbleiter sind unter anderem GaAs, GaInP, CdTe, Cu(InGa)Se₂ oder PbS.^[11]

Im Falle eines indirekten Halbleiters ist dies nicht so einfach möglich. Hier liegen die Bandkanten des Leitungs- und des Valenzbandes im Impulsraum versetzt voneinander.

Deshalb kommt eine Anregung nur dann zustande, wenn gleichzeitig ein Impulsbeitrag anderweitig aufgenommen oder abgegeben wird. Hierzu können Gitterschwingungen in Form von Quasiteilchen, den sogenannten Phononen, absorbiert oder emittiert werden (siehe Abb. 2.4 B). Zwar sind bei indirekten Halbleitern oft auch direkte Übergänge möglich, jedoch führt dies zu einem vergrößerten Energiebedarf. So ist in dem Fall von Silizium für einen indirekten Übergang mindestens eine Energie von 1,1 eV und für einen direkten Übergang mindestens eine Energie von 3,4 eV nötig.^[11] Dies führt dazu, dass für eine Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband eines indirekten Halbleiters meist sowohl Photon- als auch Phononenübergänge gleichzeitig stattfinden müssen.

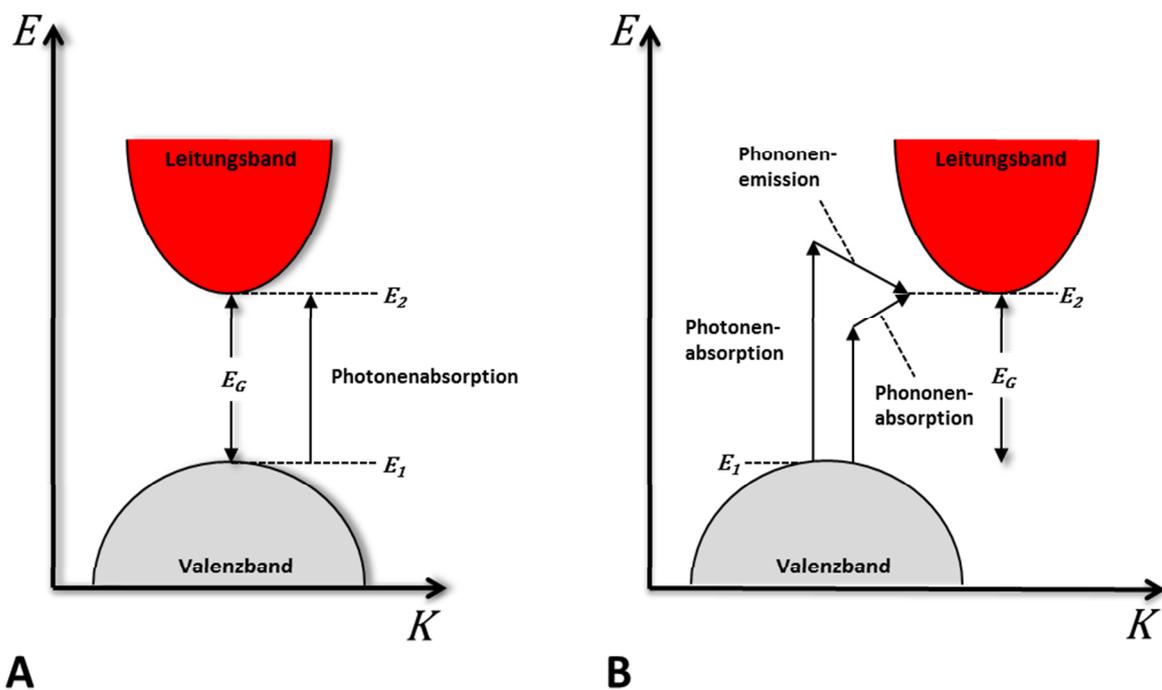


Abbildung 2.4: Bandstruktur eines direkten (A) und eines indirekten (B) Halbleiters.^[11]

Diese Prozesse haben einen Einfluss auf den Absorptionskoeffizienten. So ist er bei indirekten Halbleitern nicht nur von den Zustandsdichten der verfügbaren Elektronen im Valenzband und der freien Stellen im Leitungsband abhängig, sondern auch von der Verfügbarkeit von Phononen. Dies führt dazu, dass direkte Halbleiter im Vergleich zu indirekten Halbleitern der gleichen Bandlücke sehr viel höhere Absorptionskoeffizienten aufweisen.^[11]

Neben diesen Absorptionsprozessen gibt es noch eine Reihe weniger wahrscheinliche Prozesse, wie die Anregung eines Elektrons im Leitungsband in ein noch höheres Niveau, die Absorption unter Einwirkung eines elektrischen Feldes (Franz-Keldysh-Effekt), die Anregung eines Elektrons auf ein innerhalb der Bandlücke lokalisiertes Niveau oder die Absorption unter der Bedingung einer großen Anzahl von Ladungen im Leitungsband und/oder einer großen Anzahl an Fehlstellen im Valenzband, wie es bei hochdotierten Halbleitern der Fall sein kann. Der resultierende Absorptionskoeffizient ergibt sich hierbei aus der Summe der Absorptionskoeffizienten der einzelnen Prozesse.^[11]

In Bezug auf Solarzellen stellt der Absorptionskoeffizient eine wichtige Kenngröße für die Auswahl der geeigneten Halbleitermaterialien dar. Je höher der Absorptionskoeffizient eines Materials ist, desto geringere Schichtdicken werden benötigt, um einen Großteil des einfallenden Lichtes zu absorbieren.

Eine geringe Schichtdicke vereinfacht dabei den Ladungstransport (siehe Abschnitt 2.5) der erzeugten Ladungen zu den Elektroden. Auch die Anzahl der möglichen Rekombinationen (siehe Abschnitt 2.4) im Kristall kann durch eine geringere Schichtdicke gesenkt werden.

Der bisher am häufigsten im Solarzellenbau verwendete Halbleiter ist Silizium. Da dies jedoch ein indirekter Halbleiter ist, kommen hier, um eine ausreichend starke Absorption sicherzustellen, Schichtdicken von mehreren 100 μm zum Einsatz. Um dabei befriedigende Leitfähigkeit der Siliziumschicht zu gewährleisten, müssen hochkristalline Materialien verwendet werden, was wiederum zu hohen Kosten bei der Herstellung von Silizium-Solarzellen führt.

Durch den Einsatz von direkten Halbleitern wie PbS kann die Schichtdicke der aktiven Schicht von Solarzellen auf wenige 100 nm reduziert werden, ohne dabei Verluste im Bereich der Absorption hervorzurufen.^[19]

2.4 Rekombination von Ladungsträgern

Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, können durch Lichtabsorption Ladungen in einem Halbleiter vom Valenzband in das Leitungsband angeregt werden. Dies führt dazu, dass sich das System nicht mehr im thermischen Gleichgewicht befindet. Da jedes System jedoch den Zustand des thermischen Gleichgewichts anstrebt, kommt es zu Rekombinationsprozessen, bei denen sich jeweils ein Elektron aus dem Leitungsband und ein positives Loch aus dem Valenzband gegenseitig eliminieren. Die drei häufigsten Rekombinationsprozesse im Bereich der Photovoltaik sind die Störstellen- und Oberflächenrekombination (A), die strahlende Rekombination (B) und die Auger-Rekombination (C), welche schematisch in der Abbildung 2.5 dargestellt sind.^[11]

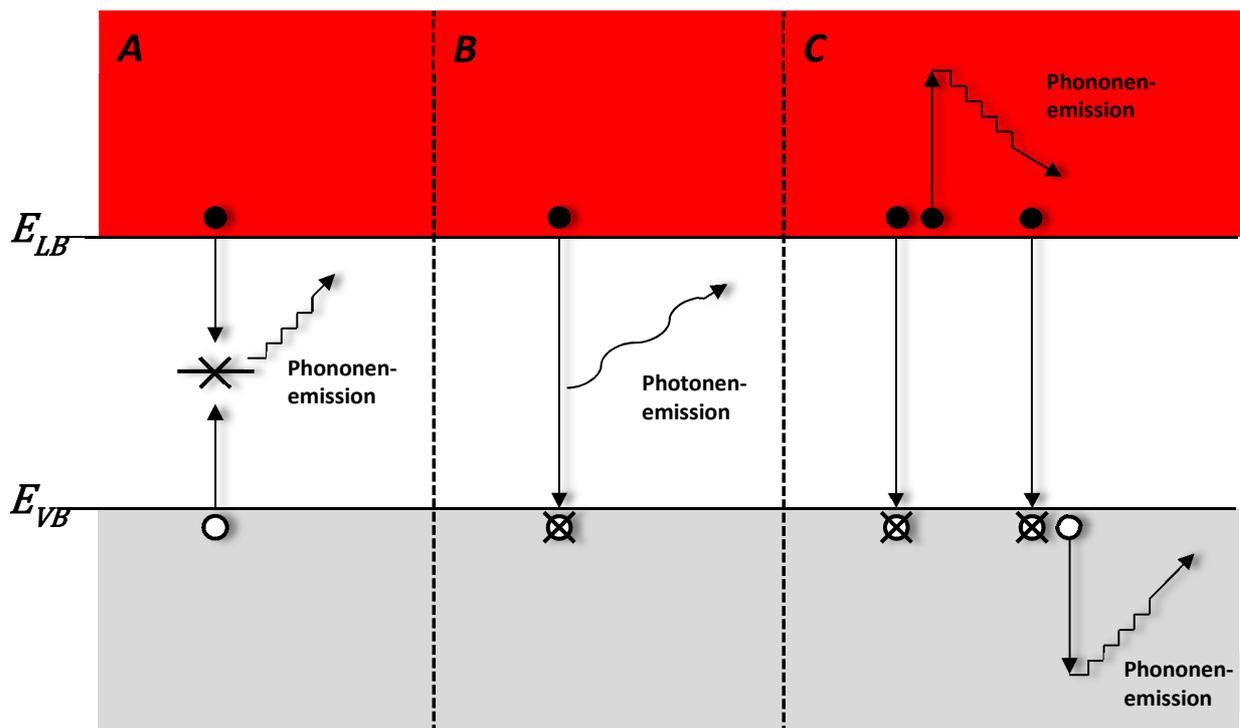


Abbildung 2.5: Die drei häufigsten Rekombinationsprozesse in Halbleitern. **A:** Störstellen- und Oberflächenrekombination; **B:** Strahlende Rekombination; **C:** Auger-Rekombination.^[11]

Im Fall der Störstellen- und Oberflächenrekombination (A) kommt es durch Fremdatome oder Fehlstellen im Kristall zu erlaubten Energieniveaus innerhalb der Bandlücke eines

Halbleiters. Mithilfe dieser Energieniveaus können Ladungen strahlungsfrei rekombinieren. Hierbei wird die Energie in Form von Gitterschwingungen (Phononen) an den Kristall abgegeben. Je mehr Fremdatome oder Fehlstellen in einem Kristall enthalten sind, desto häufiger kommt es zu dieser Art der Rekombination. Besonders häufig treten Fehlstellen dabei an Ober- oder Kontaktflächen eines Materials auf.^[11]

Die strahlende Rekombination (B) benötigt hingegen keine zusätzlichen Energieniveaus innerhalb der Bandlücke. Hierbei rekombiniert ein Elektron aus dem Leitungsband direkt mit einem Loch aus dem Valenzband unter Aussendung eines niederenergetischen Photons. Somit stellt diese Variante der Rekombination das direkte Gegenstück zur Ladungserzeugung dar. Diese Form der Rekombination findet vermehrt in direkten Halbleitern statt, da bei indirekten Halbleitern neben der Emission des Photons gleichzeitig Phononenübergänge stattfinden müssen (siehe Abschnitt 2.3).^[11]

Bei der Auger-Rekombination (C) kommt es ähnlich der strahlenden Rekombination zu einer direkten Eliminierung eines Elektrons aus dem Leitungsband mit einem positiven Loch aus dem Valenzband. Die dabei freigesetzte Energie wird hier jedoch nicht durch ein emittiertes Photon abgegeben, sondern an ein anderes Elektron im Leitungsband bzw. ein positives Loch im Valenzband abgegeben. Diese werden dadurch auf ein höheres Niveau innerhalb des Leitungs- bzw. Valenzbandes angehoben, von dem sie thermisch auf das Energieniveau der jeweiligen Bandkante relaxieren.^{[11], [20]}

2.5 Ladungstransport

Sobald es innerhalb eines Halbleiters zur Ladungstrennung gekommen ist, verhält sich das freie Elektronen bzw. Loch ähnlich einem freien Partikel der entsprechenden Ladung mit einer effektiven Masse von m_n^* bzw. m_p^* . Dies hat zur Folge, dass die Ladungen bei Anwesenheit eines elektrischen Feldes entsprechend ihrer Ladung einer Bewegung in Richtung (positive Löcher) bzw. entgegen der Richtung (Elektronen) des Feldes unterliegen (siehe Abb. 2.6). Hierbei kommt es zu einer Verschiebung der Bänder nach oben entlang des elektrischen Feldes. Das elektrische Feld kann dabei sowohl durch eine angelegte externe Spannung als auch über die Raumladungszone einer Solarzelle generiert werden.^[11]

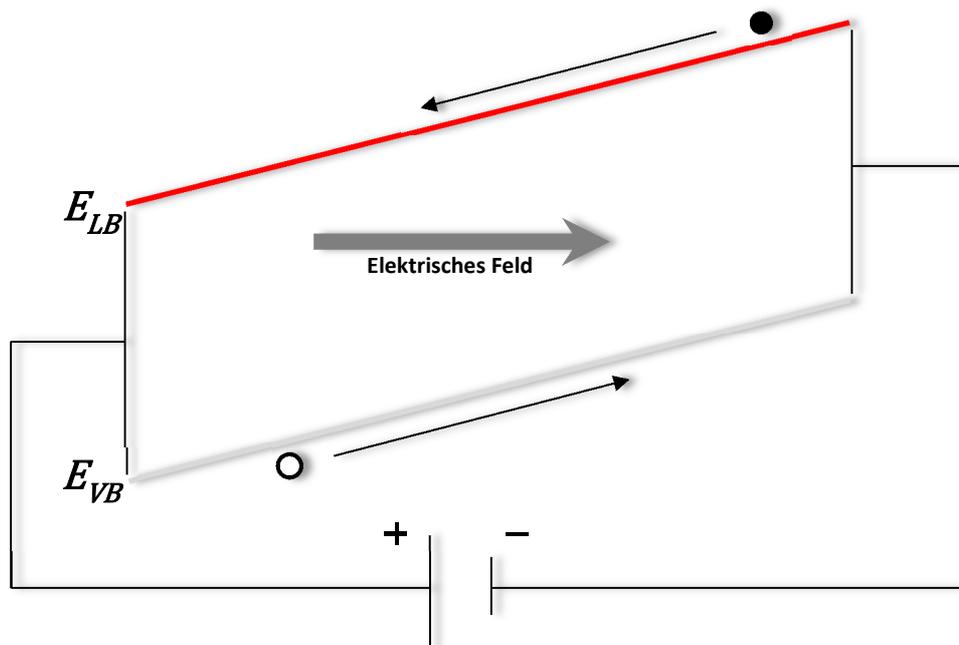


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Konzepts der Ionenbeweglichkeit in Halbleitern. Das elektrische Feld kann sowohl durch eine angelegte externe Spannung als auch über die Raumladungszone einer Solarzelle generiert werden.^[11]

Die Elektronen bewegen sich wie in der Abbildung 2.6 zu sehen innerhalb des Leitungsbandes und die positiven Löcher innerhalb des Valenzbandes des Halbleiters. Die Geschwindigkeit (v_D) mit der sich die Ladungen bewegen, hängt dabei in erster Linie von der Beweglichkeit der Ladungen (μ) und der Stärke des angelegten Feldes (E) ab:

$$v_D = \mu \cdot E \quad (5)$$

Die Beweglichkeit der Ladungen (μ) hängt weiterhin von der Fermi-Geschwindigkeit und der mittleren freien Weglänge ab. So kommt es während der Wanderung der Ladungen durch das Kristallgitter ständig zu Kollisionen zwischen den Ladungsträgern, den Kristallatomen, eventuellen Fremdatomen, Fehlstellen oder anderen Ladungsträgern. Dies führt dazu, dass die Ladungsträger auf ihrem Weg ständigen Streuprozessen ausgesetzt sind.

Dieser Bewegung der Ladungsträger im elektrischen Feld steht die Diffusion von Ladungen aus einem Bereich mit einer erhöhten Konzentration in einen Bereich mit geringerer Konzentration entgegen. Können die durch das elektrische Feld in Bewegung versetzten Ladungen nicht über einen angelegten Stromkreis abgeleitet werden, kommt es zu einer erhöhten Konzentration von Ladungen am einen Ende des Halbleiters. Aufgrund der thermischen Energie und der damit verbundenen ungerichteten Zufallsbewegung (Diffusion) von Partikeln kommt es nun statistisch zu einer Wanderung von Partikeln aus dem höher konzentrierten Bereich in Bereiche mit einer geringeren Konzentration. Befindet sich der Kristall im thermischen Gleichgewicht, gleichen sich der Diffusionsstrom und der Strom der Ladungen, welcher durch das elektrische Feld hervorgerufen wird, aus und es findet kein Nettotransport von Ladungen mehr statt.^[11]

Um die photogenerierten Ladungen in den Bändern voneinander zu separieren, werden Halbleiterkristalle eingesetzt, welche einen p-dotierten und eine n-dotierten Bereich aufweisen. Sobald diese zwei Bereiche aufeinander treffen, kommt es zu einer Wanderung der Elektronen aus dem n-dotierten in den p-dotierten Bereich und der positiven Ladungen vom p-dotierten in den n-dotierten Bereich bis ein Ausgleich der beiden Fermi-Niveaus (E_F) stattgefunden hat. Dieses Verhalten resultiert in einem elektrischen Feld zwischen den unterschiedlich dotierten Halbleitern. Diese Raumladungszone führt zu einer Trennung der durch die Beleuchtung erzeugten Ladungen, indem die Elektronen in den n-dotierten und die positiven Ladungen in den p-dotierten Bereich des Halbleiters abgeführt werden (siehe Abb. 2.7).^[14]

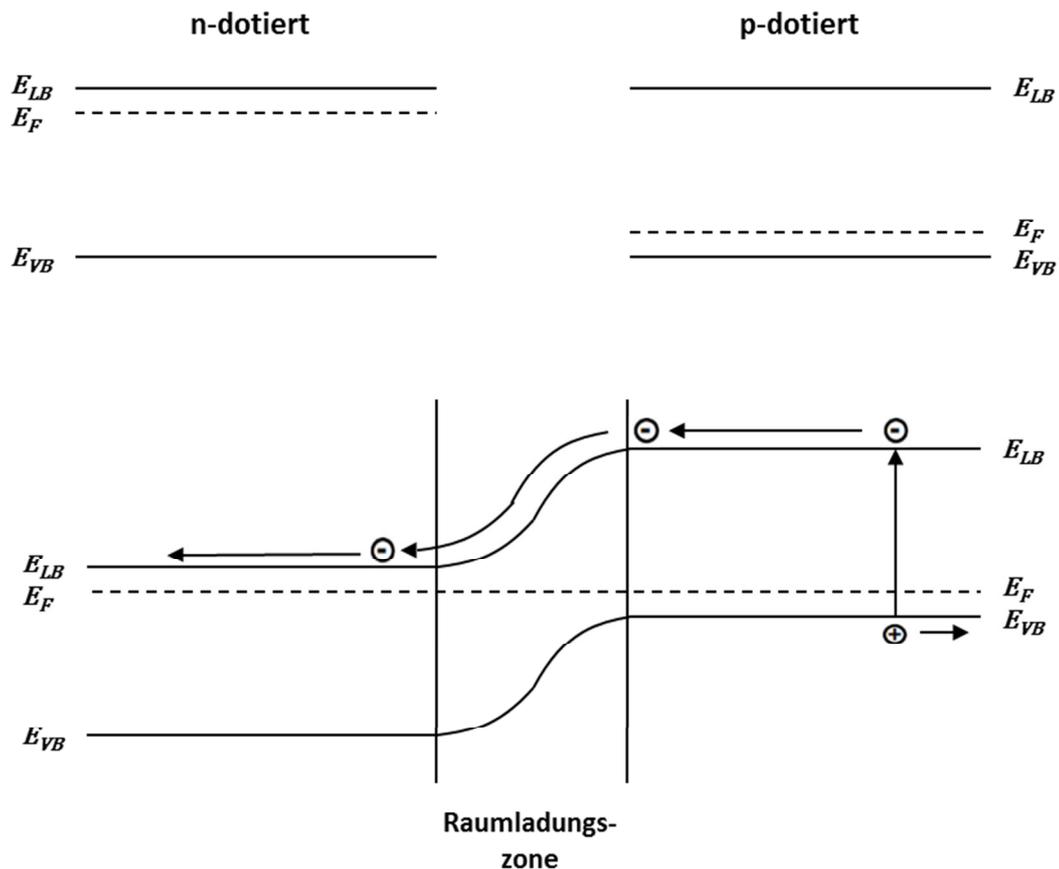


Abbildung 2.7: Energieschema und Ladungstransfer einer Solarzelle mit p-n-Übergang.^[19]

Ein Beispiel für eine Solarzelle, welche den p-n-Übergang zur Ladungstrennung nutzt, ist die heute weit verbreitete und großtechnisch hergestellte p-n-Solarzelle aus Silizium. Dieser Typ Solarzelle wurde 1954 von den damaligen Mitarbeitern der Firma Bell Laboratories D.M. Chapin, C.S. Fuller und P.L. Pearson^[15] vorgestellt.

Bei der Herstellung von Solarzellen aus kristallinem Silizium (Bandlücke: $\Delta E = 1,1 \text{ eV}$) muss Silizium mit einem hohen Reinheitsgrad und einer großen Kristallinität eingesetzt werden, da es sonst zu einer vermehrten Rekombination der Ladungen im Kristall kommt. Die Reinigung des Siliziums kann dabei durch verschiedene Schmelzverfahren realisiert werden, welche sehr energieintensiv sind und somit hohe Kosten verursachen. Zur Dotierung des Siliziums wird hauptsächlich Bor (p-Dotierung) und Phosphor (n-Dotierung) verwendet.^[15] Solarzellen aus kristallinem Silizium können heute im Labor mit einer Effizienz von bis zu 25,0 %^[21] hergestellt werden. Selbst großtechnisch hergestellte polykristalline Si-Solarzellen erreichen noch einen Wirkungsgrad von bis zu 18,5 % (Q-Cells: 60 serial cells^[21]).

Neben dem p-n-Übergang gibt es im Bereich der Photovoltaik noch weitere Möglichkeiten eine Raumladungszone zu generieren. Der wahrscheinlich einfachste Aufbau ist dabei der Schottky-Kontakt^[22] zwischen einem dotierten Halbleitermaterial und einem Metall mit dazu passenden Fermi-Niveau (siehe Abb. 2.8). Auch hier kommt es beim Kontakt der beiden Materialien zu einem Ausgleich der beiden Fermi-Niveaus und der damit verbundenen Wanderung von Ladungsträgern. In dem in Abbildung 2.8 B gewählten Beispiel wandern Elektronen aus dem Metall in den p-dotierten Halbleiter und das Leitungs- bzw. das Valenzband biegen sich in Richtung des Metalls nach unten. Sobald sich die Fermi-Niveaus angeglichen haben, ist die Raumladungszone komplett ausgebildet und die kontaktierten Materialien befinden sich in einem Gleichgewichtszustand.

Wenn Ladungsträger durch z.B. Beleuchtung im Halbleiter generiert werden, kommt es zu einer Elektronenwanderung entlang der Leitungsbandkante in das Metall. Diese Anreicherung von Elektronen im Metall hat nun einen Anstieg des Fermi-Niveaus im Metall und ein Abfallen des Fermi-Niveaus im Halbleiter zur Folge (siehe Abb. 2.8 C). Die entstehende Energiedifferenz ΔV zwischen den Fermi-Niveaus zeigt die messbare Spannung der Solarzelle zu dem Zeitpunkt der Beleuchtung an.^[19] Die im Valenzband verbliebenen positiven Löcher werden im Fall einer Solarzelle über die verbundene Elektrode direkt aus dem Halbleiter abgeführt.

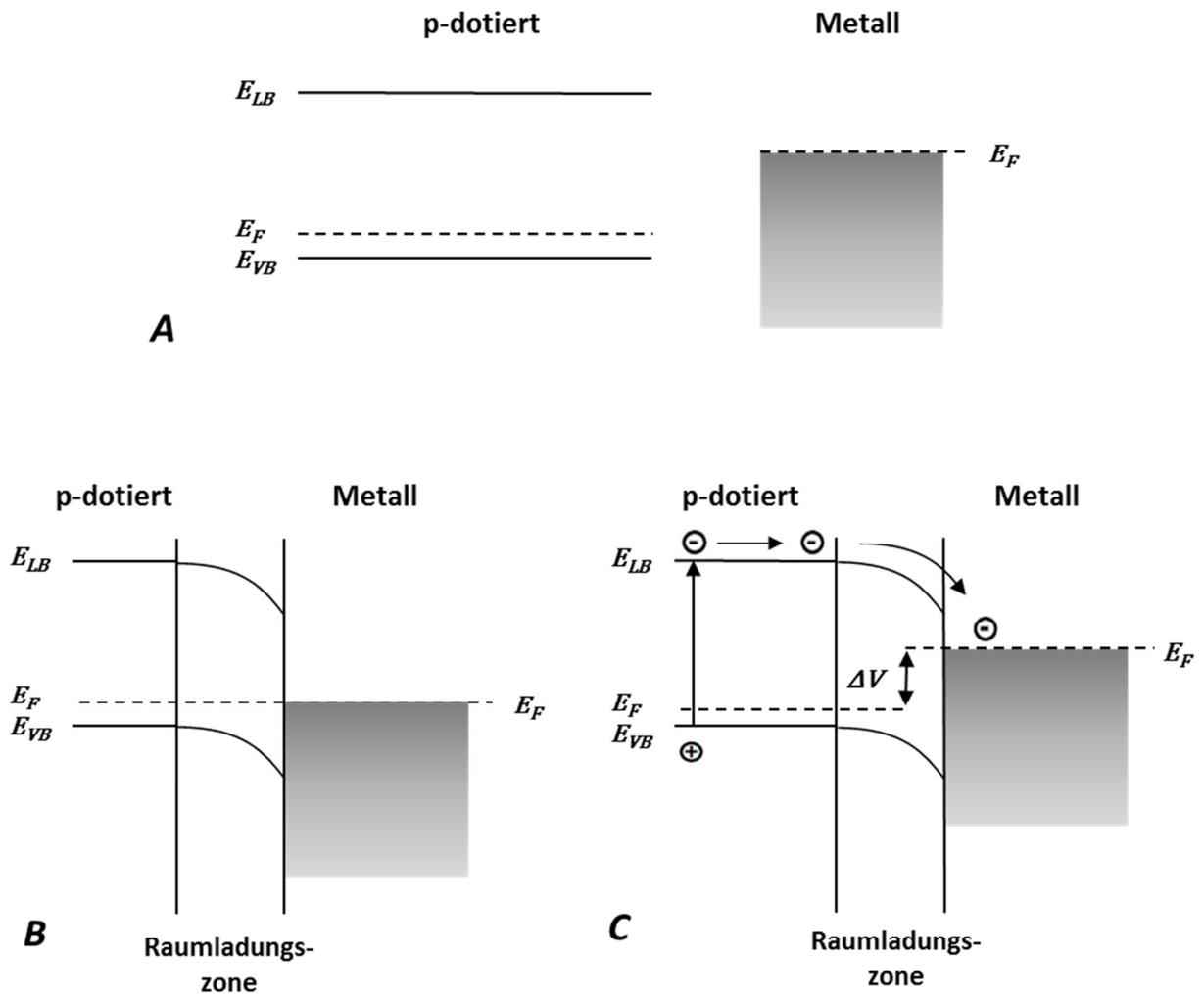


Abbildung 2.8: Energieschema und Elektronenwanderung einer Solarzelle mit Schottky-Übergang. **A:** Energieschema der einzelnen Materialien; **B:** Energieschema nach Kontaktierung im thermischen Gleichgewicht; **C:** Ladungstransfer einer beleuchteten Solarzelle.^[19]

Im Gegensatz zum Bereich der Halbleiterdioden konnten sich Schottky-Übergänge im Bereich der Photovoltaik bisher großtechnisch nicht gegen die auf einem p-n-Übergang basierenden Solarzellen durchsetzen. Dies liegt an den im Allgemeinen geringeren Spannungen einer Schottky-Solarzelle im Vergleich zu einer p-n-Solarzelle. Im Bereich der Forschung haben Schottky-Solarzellen aufgrund ihres einfachen Aufbaus jedoch eine gewisse Bedeutung erlangt. Besonders bei der Einführung neuer Materialien ist es von Vorteil, die Anzahl der Grenzflächen und somit die Anzahl der Variablen in einem System möglichst gering zu halten und gleichzeitig die prinzipielle Machbarkeit zeigen zu können.

2.6 Shockley-Queisser-Limit

In den Abschnitten 2.3 bis 2.5 wurden die physikalischen Grundlagen dargestellt, welche bei Solarzellen zu einer Ladungserzeugung und Trennung bzw. zu ihrer Rekombination führen können. Um den Einfluss dieser Prozesse auf den Wirkungsgrad einer Solarzelle besser einschätzen zu können, haben William Shockley und Hans J. Queisser^[23] Berechnungen über die maximal möglichen Effizienzen einer Solarzelle bei unterschiedlichen Bandlücken der Halbleitermaterialien durchgeführt. Für ihre Berechnungen gingen sie neben der Berücksichtigung von thermodynamischen Verlusten davon aus, dass ein Photon mit einer größeren Energie als der Bandlücke nur ein Elektron-Loch-Paar erzeugt und die überschüssige Energie in Form von Wärme an den Kristall abgegeben wird. Sowohl Verluste durch Reflexion als auch durch innere Widerstände wurden nicht bei den Berechnungen berücksichtigt.

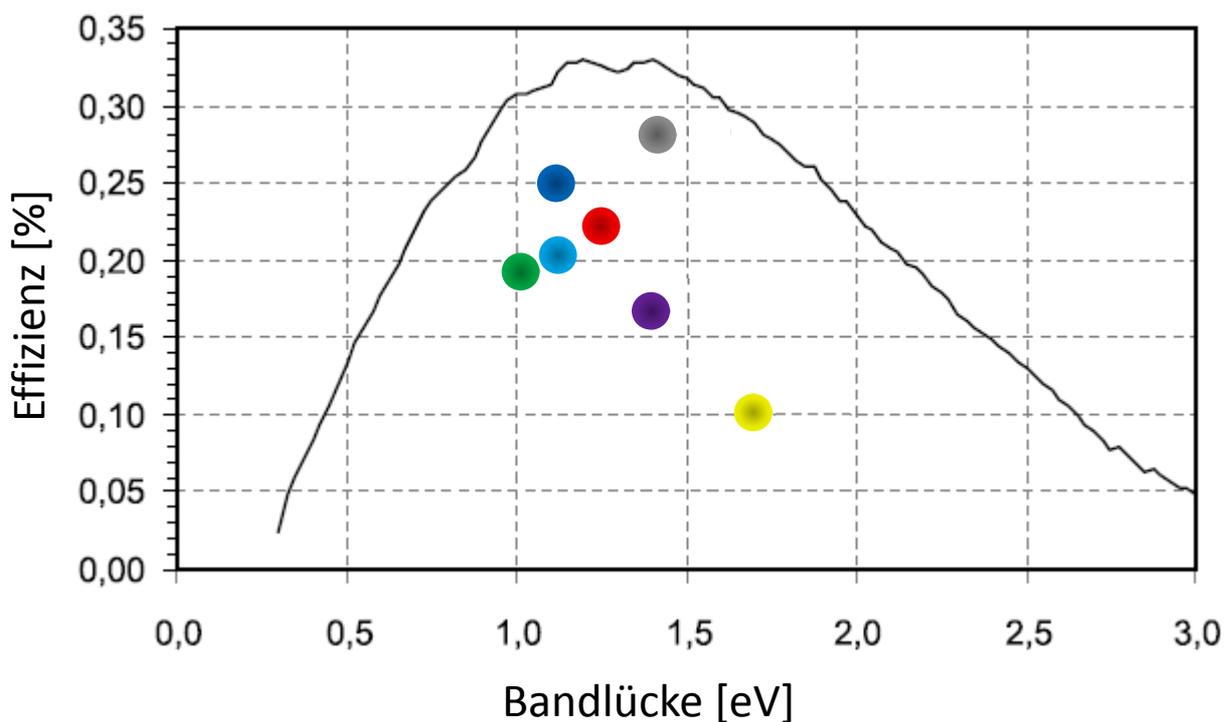


Abbildung 2.9: Die mithilfe des Shockley-Queisser-Modells berechnete maximal mögliche Effizienz einer Solarzelle mit einem p-n-Übergang in Abhängigkeit der Bandlücke des Halbleiters bei einer Bestrahlung durch einen idealen schwarzen Körper mit 6000 K. Die farbigen Markierungen zeigen erreichte Effizienzen von Solarzellen aus unterschiedlichen Halbleitermaterialien (vgl. Tab. 2.1).^[24]

Der in Abbildung 2.9 zu sehende Graph zeigt mit 33,7 % ein Maximum bei einer Bandlückenenergie von 1,4 eV. Sowohl in dem Bereich höherer als auch geringerer Bandlücken kommt es zu einem starken Abfall der theoretisch möglichen Effizienzen. Bei Solarzellen aus einem Material mit einer kleinen Bandlücke kommt es durch die höhere Absorption zu einer großen Anzahl an Ladungsträgern im System. Dies resultiert in einer relativ großen Stromstärke. Da die Energie der einzelnen Elektronen jedoch sehr gering ist, kann eine derartige Solarzelle keine hohen Spannungen generieren. Die Leistung der Zelle (vgl. Abschnitt 2.2) ist somit sehr gering. Für den Fall einer Solarzelle mit einem Halbleiter einer großen Bandlücke kommt es dementsprechend zu hohen Spannungen, aber nur zu niedrigen Stromstärken. Auch hier ist die resultierende Leistung gering. Bei der Wahl der geeigneten Halbleitermaterialien kommt es also stark auf die Größe der Bandlücke an, da nur der Kompromiss aus einer großen Anzahl Elektronen mit einer relativ hohen Energie zu guten Effizienzen führt.

In der Tabelle 2.1 sind die in Abbildung 2.9 gezeigten Beispiele unterschiedlicher Solarzellen nochmal mit ihren Effizienzen und zugehörigen Bandlücken zusammengefasst. Es ist zu beachten, dass es sich hierbei nur um Solarzellen mit einem p-n-Übergang handelt.

Tabelle 2.1: Bisher erreichte Effizienzen von Solarzellen aus unterschiedlichen Halbleitermaterialien mit ihren entsprechenden Bandlücken (vgl. Abb. 2.9).^[15]

Markierung	Material	Effizienz	Bandlücke
●	Galliumarsenid	28,1 %	1,42 eV
●	Mono-Silizium	25,0 %	1,12 eV
●	Indiumphosphid	22,1 %	1,25 eV
●	Poly-Silizium	20,4 %	1,12 eV
●	Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid	19,4 %	1,02 eV
●	Cadmiumtellurid	16,7 %	1,40 eV
●	Amorphes Silizium	10,1 %	1,70 eV

Ein Vergleich der theoretisch maximal möglichen Effizienz mit den bereits realisierten Effizienzen zeigt, dass das mögliche Optimierungspotenzial für diese Art von Solarzellen sehr begrenzt ist. Um das Shockley-Queisser-Limit zu überwinden, bedienen sich moderne Solarzellenkonzepte unterschiedlicher Hilfsmittel.

Die bisher einzige Methode, Solarzellen mit einer höheren Effizienz als 33,7 % herzustellen, ist die Verwendung von mehreren p-n-Übergängen innerhalb einer Solarzelle. Mithilfe dieser Tandemzellen konnten schon Solarzellen mit Effizienzen von 38,8 % bzw. 44,7 % unter der Bestrahlung eines normalem bzw. konzentriertem Sonnenspektrums hergestellt werden.^[15]

Eine weitere theoretische Möglichkeit das Shockley-Queisser-Limit zu überwinden wäre es, aus einem absorbierten Photon mit einem Vielfachen der Energie der Bandlücke mehrere Exzitonen zu generieren. Auf das Phänomen der Mehrfachexzitonenerzeugung (MEG; *multiple exciton generation*) wird unter Abschnitt 2.8 eingegangen.

2.7 Größenquantisierungseffekt

Im Abschnitt 2.6 wurde die Abhängigkeit der maximal möglichen Effizienz von der Bandlücke des eingesetzten Materials diskutiert. Da die höchsten Effizienzen mit Halbleitermaterialien erzielt werden, welche eine Bandlücke von 1,1 eV bis 1,4 eV besitzen, wäre es ein großer Vorteil, die Größe der Bandlücke von Halbleitern gezielt variieren zu können, um verschiedene Materialien in Bezug auf ihren Einsatz in der Photovoltaik hin zu optimieren. Mithilfe des Größenquantisierungseffekts ist genau das möglich. Hiermit können durch die Herstellung von Nanopartikeln die Bandlücken von z.B. direkten Halbleitern wie Bleiselenid oder Bleisulfid, welche als Festkörper eine zu kleine Bandlücke für den Einsatz in der Photovoltaik aufweisen, so weit vergrößert werden, bis sie im optimalen Bereich liegen. Zur Erklärung dieses Phänomens kommen hauptsächlich zwei unterschiedliche Modelle zum Einsatz.

Ein Modell bedient sich der Molekülorbitaltheorie. Hier werden die Linearkombinationen von Atomorbitalen (AO) ähnlicher Energie gebildet. Dies führt bei einem Festkörper mit n Atomorbitalen zu n Molekülorbitalen (MO). Bei makroskopischen Festkörpern ist n dabei sehr hoch und es sind keine Energieunterschiede zwischen den einzelnen Molekülorbitalen mehr festzustellen. Diese Molekülorbitale bilden zusammen ein Band. Zwischen den Bändern können dabei Bandlücken entstehen. Bei Nanokristallen ergibt die Linearkombination aufgrund der viel geringeren Anzahl an beteiligten Atomen viel weniger Molekülorbitale. Daraus resultiert ein schmaleres „Band“ mit feststellbaren Unterschieden in den Energieniveaus der entsprechenden Molekülorbitale. Die schmaleren Bänder der Nanokristalle resultieren direkt in eine vergrößerte Bandlücke. Die Abbildung 2.10 zeigt ein vereinfachtes Schema dieses Umstandes. Zu sehen sind in grau die bindenden Orbitale bzw. Bänder und in rot die Antibindenden, die im Festkörper das Valenzband bzw. das Leitungsband darstellen.^[25]

Durch dieses Modell ist es möglich Energieeigenwerte E_n für einzelne elektronische Zustände zu berechnen:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (6)$$

mit: n = Quantenzahl = 1, 2, 3, ...
 h = Planksches Wirkungsquantum
 m = Masse des Teilchens
 L = Kastenlänge

Eine mathematische Herleitung der Energieeigenwerte kann hierbei der Fachliteratur entnommen werden.^[26]

Um die Energieeigenwerte von elektronischen Zuständen in Nanopartikeln beschreiben zu können, muss das Modell auf eine 3D-Kugel erweitert werden. Hierbei wird die Kastenlänge L durch den Durchmesser einer Kugel R ersetzt:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mR^2} \quad (7)$$

Die Analogie der Vergrößerung der Bandlücke bei Halbleitern mit dem Modell des Teilchens im Kasten wird über die bei dem Übergang von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband entstehenden Exzitonen hergestellt. Ein Exziton besteht aus einem positiven Loch im Valenzband und dem entsprechendem Elektron im Leitungsband. Dieses Exziton kann als eine Art Teilchen betrachtet werden, welchem man einen festen Radius zuordnen kann (Exziton-Bohr-Radius). Das Exziton ist im Falle des Teilchens in der 3D-Kugel das Teilchen und die Oberfläche des Kristalls ist die Potentialbarriere. Durch die entstehenden Bindungsenergien eines Exzitons kann ihm ein Energieniveau zugeordnet werden, welches etwas niedriger liegt als das niedrigste Niveau des Leitungsbandes. Wird nun der Kristall immer kleiner und gelangt schließlich in einen nanoskopischen Maßstab, kommt es dazu

dass der Exziton-Bohr-Radius größer als der Kristalldurchmesser wird. Dies führt zu einer Erhöhung der exzitonischen Energie E_{ex} . Da die Bandlückenenergie eines Nanopartikels E_g^* die Summe der Bandlückenenergie des Festkörpers E_g und der exzitonischen Energie darstellt, kommt es somit zu einer Verbreiterung der Bandlücke. Die exzitonische Energie setzt sich hierbei aus einem *Confinement*-Term E_{conf} und einem *Coulomb*-Term E_{coul} , welcher die attraktiven Wechselwirkungen des Elektrons und des positiven Loches wiedergibt, zusammen.

Der Zusammenhang zwischen der Größe des Kristalls und der Größe der Bandlücke ist in der folgenden Brus-Formel beschrieben:

$$E_g^* = E_g + E_{ex} = E_g + E_{conf} - E_{coul} = E_g + \frac{h^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R} \quad (8)$$

- mit: m_e^* = Effektive Masse des Elektrons
 m_h^* = Effektive Masse des positiven Lochs
 ϵ_0 = Dielektrizitätskonstante des Vakuums
 ϵ_r = Dielektrizitätskonstante des Kristalls

Durch den Größenquantisierungseffekt ist es also möglich, die Halbleitereigenschaften und somit auch die photochemischen Eigenschaften von Nanokristallen (z.B. PbS-Nanopartikeln) durch die Wahl der Kristallgröße gezielt zu manipulieren. Dies macht halbleitende Nanokristalle für den Einsatz als Lichtabsorptionsmittel in Solarzellen zu einer interessanten Alternative.^[26]

2.8 Quantenpunktsolarzellen

Wie im vorausgegangenen Kapitel beschrieben, sind Quantenpunkte Partikel aus halbleitenden Materialien, welche eine Größe im Nanometerbereich besitzen. Durch ihre geringe Größe ist die Beweglichkeit von Ladungen (Elektronen bzw. positive Löcher) innerhalb eines Quantenpunktes in allen drei Raumrichtungen eingeschränkt. Unter anderem hieraus ergeben sich physikalische Eigenschaften von Quantenpunkten, welche zum Teil stark von denen ihrer makroskopischen Vertreter abweichen. So können zum Beispiel durch die Variation der Größe oder Form eines Quantenpunktes dessen optische und elektronische Eigenschaften verändert werden (vgl. Abschnitt 2.7).^{[27], [28]}

Quantenpunkte können in verschiedenen Lösungsmitteln stabile kolloidale Lösungen bilden. Hierbei werden die Partikel meist durch organische Liganden stabilisiert. Diese Löslichkeit der Partikel ermöglicht es, elektronische Bauteile wie Solarzellen, Photodetektoren oder Leuchtdioden (LED) auf völlig neue und zum Teil sehr kostengünstige Art und Weise herzustellen.^[27]

Eine sehr einfache und kostengünstige Methode um z.B. die aktive Schicht einer QD-Solarzelle herzustellen, stellt das sequentielle Rotationsbeschichtungsverfahren dar. Hierbei werden halbleitende Nanopartikel mithilfe der Rotationsbeschichtung wiederholt auf ein Substrat aufgebracht. Um die aufgetragenen Schichten zu stabilisieren und ihre physikalischen Eigenschaften zu optimieren, wird zwischen den einzelnen Beschichtungsschritten in den meisten Fällen ein Ligandenaustausch durchgeführt. Hierbei gilt es, durch die Wahl geeigneter Liganden, die einzelnen Partikel so nahe wie möglich in den hergestellten Schichten zu packen, um möglichst homogene Filme zu erhalten. Neben aktuellen Bemühungen Halogene als Liganden zu verwenden,^[29] werden zu diesem Zweck hauptsächlich bifunktionale Moleküle wie Mercaptopropionsäure (MPA) oder Ethandithiol (EDT) verwendet.^{[19], [30]-[32]}

Bei der Herstellung der Partikelschichten gilt es, einige Herausforderungen zu beachten. So wird der Ladungstransport innerhalb der Partikelschicht, welcher hauptsächlich über das Tunneln von Elektronen von Partikel zu Partikel sichergestellt wird,^{[30], [32]} von unterschiedlichen Faktoren beeinflusst. Hierbei können schon unterschiedliche Größenverteilungen der verwendeten Nanopartikel zu einer Verbesserung bzw.

Verschlechterung des Ladungstransportes führen.^{[33], [34]} Auch die Wahl der Liganden, oder die Form der Partikel können einen starken Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Schichten haben.^{[35]-[40]}

So lassen sich z.B. durch den Einsatz unterschiedlicher Liganden gezielt die Dotierungsgrade oder die Stabilitäten der Partikel beeinflussen. Umso instabiler die Partikel dabei gegenüber z.B. der Oxidation durch den in der Umgebungsluft enthaltenen Sauerstoff sind, desto stärker kommt es zur Bildung einer äußeren Oxidschale. Dies hat zur Folge, dass der Grad der p-Dotierung steigt, während der Durchmesser des kristallinen Kernes des Partikels sinkt. Die Erhöhung des Dotierungsgrades wirkt sich dabei bis zu einem gewissen Maße oft positiv auf die Zellperformanz aus, wohingegen eine Oxidschale wahrscheinlich negative Folgen für den Ladungstransport hat.^[30] Eine Oxidation der Oberfläche hat dabei zur Folge, dass die Randbereiche der kristallinen Struktur zerstört werden und es somit zu einem veränderten Absorptionsverhalten der Partikel kommt.

Auch durch die Verwendung unterschiedlicher Partikelformen können die elektronischen Eigenschaften der Schichten beeinflusst werden. So ist z.B. anzunehmen, dass die Verwendung von Stäbchen oder Blättern anstatt sphärischen Partikeln zu einer Ausbildung von gut leitfähigen Pfaden entlang der kristallinen Bereiche führt, was zu einer besseren Leitfähigkeit der Schichten führen kann.^[41] Die Verwendung von Stäbchen oder Blättern würde jedoch die Herstellung von homogenen Schichten erschweren, was wiederum negative Auswirkungen auf die Leitfähigkeiten haben dürfte.

Neben den erwähnten Schwierigkeiten bei der Herstellung von QD-Solarzellen existieren natürlich auch Argumente, welche für die Entwicklung dieses Zelltyps sprechen. Neben der Möglichkeit QD-Solarzellen im Vergleich zur Silizium-Solarzelle wahrscheinlich kostengünstiger herstellen zu können, gibt es auch physikalische Gründe. So ist es z.B. theoretisch möglich mithilfe der Mehrfachexzitonenerzeugung in QD-Solarzellen das Shockley-Queisser-Limit zu überwinden.

Bei der Mehrfachexzitonenerzeugung handelt es sich um einen Mechanismus, der es erlaubt aus der Energie eines absorbierten Photons in einem Halbleiter mehrere Exzitonen zu erzeugen. Voraussetzung hierfür ist, dass die Energie des Photons ein Vielfaches der Bandlückenenergie des Halbleiters beträgt. Gebildete Ladungen, welche mindestens die Bandlückenenergie in sich tragen, können beim Rückfall auf das Niveau der Bandkante so

viel Energie abgeben, dass hierdurch ein neues Exziton generiert wird. Dieser Effekt wurde schon vor über 50 Jahren in Solarzellen mit p-n-Übergängen aus Festkörperhalbleitern wie Silizium, Germanium, Bleisulfid, Bleiselenid, Bleitellurid oder Indiumantimonid^{[42]-[49]} nachgewiesen. Um diesen Effekt in Festkörperhalbleitern nachweisen zu können, mussten die Zellen mit einer extrem energiereichen Strahlung (UV-Strahlung) beleuchtet werden. Trotz der verwendeten UV-Strahlung ließen sich jedoch nur Quantenausbeuten knapp über 100 % (z.B. Silizium: QE = 105 %^[46]) messen. Der Grund hierfür ist, dass der Prozess der Mehrfachexzitonenerzeugung im Festkörper sehr viel länger dauert als die strahlungslose Relaxation der Ladungen auf die Bandkante.^[50, 51]

Aufgrund der sich bildenden diskreten Energieniveaus innerhalb der Energiebänder von halbleitenden Nanopartikeln kommt es hier jedoch zu einer Zunahme der stattfindenden Mehrfachexzitonenerzeugungen. Die Geschwindigkeit der Mehrfachexzitonenerzeugung ist hier mit $<100 \text{ fs}$ ^[50] schneller als die auftretende strahlungslose Relaxation der Ladungen auf die Bandkante. Dies führt dazu, dass eine Bestrahlung der Zellen mit Photonen mit wenigen Vielfachen der Energie der Bandlücke, wie sie z.B. im Sonnenspektrum enthalten sind, zur Erzeugung von messbaren Mehrfachexzitonen ausreicht.^{[51], [52]} In Abbildung 2.12 ist eine schematische Darstellung der Mehrfachexzitonenerzeugung in halbleitenden Nanopartikeln dargestellt.

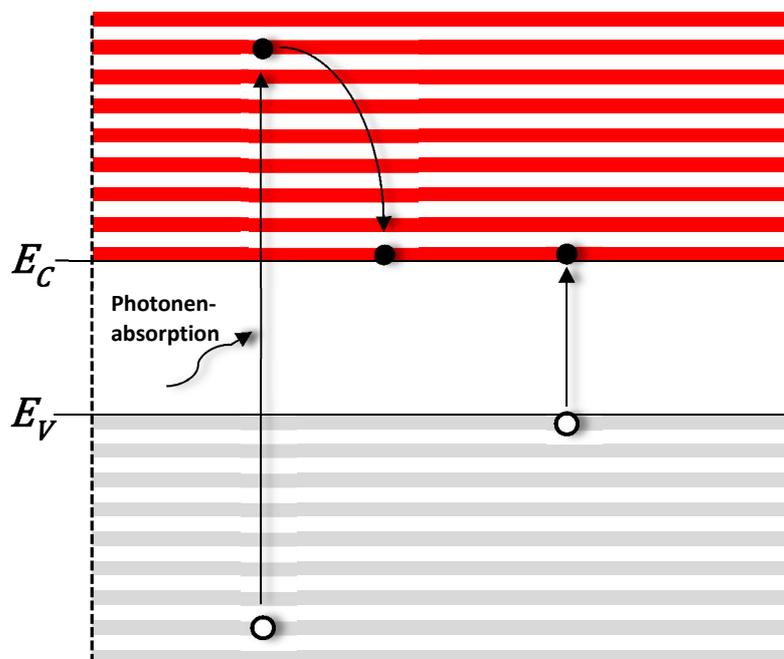


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Mehrfachexzitonenerzeugung in halbleitenden Nanopartikeln.^[35]

Da das Shockley-Queisser-Model davon ausgeht, dass Photonen mit einer größeren Energie als der Bandlücke nur ein Exziton generieren (vgl. Abschnitt 2.6), kann durch die Verwendung von halbleitenden Nanopartikeln in Solarzellen mithilfe der Mehrfachexzitonenerzeugung daher theoretisch das Shockley-Queisser-Limit auch mit nur einem p-n-Übergang überwunden werden.

Neben dieser theoretischen Möglichkeit hohe Wirkungsgrade zu erzielen, gibt es noch weitere Faktoren, die für eine weitere Entwicklung der QD-Solarzellen sprechen. Der Solarzellentyp, der heute die höchsten Effizienzen liefert, ist die Tandemsolarzelle (siehe Abschnitt 2.6).^[6] Bei diesem Solarzellentyp kommen Halbleitermaterialien mit unterschiedlichen Bandlücken und Dotierungsgraden zum Einsatz. Dies hat den Vorteil, dass ein größerer Teil der Energie des Sonnenspektrums absorbiert und somit für die Erzeugung der elektrischen Leistung genutzt werden kann. Da die Bandlücken von Nanopartikeln gezielt optimiert werden können, ist es bei den QD-Solarzellen möglich, eine sehr gute Abdeckung des Sonnenspektrums zu erreichen. Auch die Herstellung dieser Zellen ist mithilfe der Rotationsbeschichtung relativ einfach zu realisieren. Hierzu werden unterschiedliche Partikellösungen für die jeweiligen Beschichtungsschritte verwendet, um ein Mehrschichtsystem aus den unterschiedlichen Materialien aufzubauen. So ist es möglich kostengünstig Solarzellen herzustellen, die vom infraroten (IR) bis zum ultravioletten (UV) Licht alle Wellenlängen nutzen können.^[53]

Obwohl die QD-Solarzellen gute Voraussetzungen mitbringen, um hohe Effizienzen zu erzielen, liegen die bisher realisierten Wirkungsgrade bei maximal 8,6 %.^[6] Es erscheint also sehr wahrscheinlich, dass durch eine weitere Optimierung der verwendeten Materialien und ein besseres Verständnis über die elektronischen Vorgänge innerhalb der QD-Solarzelle weitere Zuwächse im Bereich der Wirkungsgrade möglich sind.

3. Ergebnisse und Diskussion

Um alternative Herstellungsprozesse für Quantenpunkt-Solarzellen sinnvoll und zielgerichtet entwickeln zu können, bedarf es eines tiefgreifenden Verständnisses der Vor- und Nachteile heutiger Herstellungsmethoden.

Im ersten Teil dieses Kapitels werden daher zunächst die Ergebnisse der Herstellung von QD-Solarzellen mithilfe des gängigen sequentiellen Rotationsbeschichtungsverfahrens dargestellt. Hierbei wird sowohl auf die Vor- als auch auf die Nachteile dieser Herstellungsmethode eingegangen. Anschließend werden mit der elektrochemischen Abscheidung von Nanopartikeln und die Verwendung von Tetrazolliganden zur Herstellung hochleitfähiger PbS-QD-Filme mögliche Alternativen präsentiert.

3.1 Herstellung von PbS-QD-Solarzellen mithilfe des sequentiellen Rotationsbeschichtungsverfahrens

Bei der Herstellung von QD-Solarzellen hat sich das sequentielle Rotationsbeschichtungsverfahren als Standardherstellungsverfahren für die QD-Filme durchgesetzt.^{[27], [53]} Hierbei werden die mit langen Kohlenwasserstoffliganden stabilisierten Nanopartikel aus einer kolloidalen Lösung mithilfe der Rotationsbeschichtung auf die gewünschte Oberfläche aufgebracht. Anschließend wird ein Ligandenaustausch mit kürzeren Liganden wie MPA oder EDT durchgeführt, um eine besser Leitfähigkeit der Nanopartikelfilme zu gewährleisten (vergleiche Abschnitt 2.8).

Diese Art der Herstellung ist in Bezug auf die eingesetzten Nanopartikelmengen nicht sehr effizient, denn für die Herstellung der QD-Solarzellen werden relativ große Mengen an Nanopartikeln benötigt. Daher musste bei der Entwicklung der QD-Solarzellen oft auf Nanopartikel aus unterschiedlichen Synthesansätzen zurückgegriffen werden. Da dies die Vergleichbarkeit der erzielten Ergebnisse einschränken könnte, wurde darauf geachtet, dass einzelne Versuchsreihen mit vergleichbaren PbS-Nanopartikeln durchgeführt wurden.

3.1.1 Schottky-QD-Solarzellen

QD-Solarzellen mit einem Schottky-Übergang haben den Vorteil eines vergleichsweise einfachen Aufbaus. Dies hat vor allem im Bereich der Forschung und Entwicklung eine Reihe von Vorteilen. So ist es zum Beispiel möglich, diese Art von Solarzellen relativ schnell herzustellen und in Bezug auf die verwendeten Materialien zu optimieren. Durch den Einsatz von Schottky-QD-Solarzellen ist es also möglich, trotz einer Variation von einzelnen Parametern, wie zum Beispiel der verwendeten Materialien oder des Zelldesigns, relativ schnell belastbare Ergebnisse zu generieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher hauptsächlich auf den in Abbildung 3.1 schematisch dargestellten Aufbau einer Schottky-QD-Solarzelle zurückgegriffen.

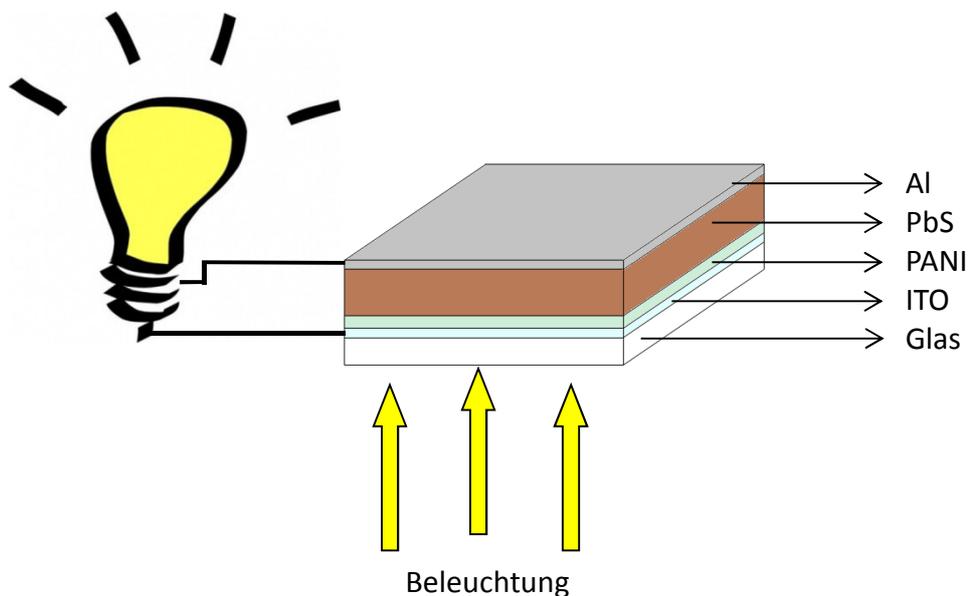


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des verwendeten Aufbaus der Schottky-QD-Solarzelle.

Als Trägermaterial wurde ein Glassubstrat verwendet, auf das eine etwa 120 nm dicke ITO-Schicht abgeschieden wurde. Um die ITO-Oberfläche zu glätten und somit einen gleichmäßigeren Aufbau der weiteren Schichten zu gewährleisten, wurde eine Polyanilinschicht (PANI) aufgebracht. Auf dieser transparenten leitfähigen Polymerschicht wurde anschließend mithilfe eines sequentiellen Rotationsbeschichtungsverfahrens die aktive Schicht aus PbS-Nanopartikeln aufgebracht. Als Topelektrode wurde schließlich eine

125 nm dicke Schicht Aluminium mithilfe eines thermischen Verdampfers aufgebracht (vergleiche Abschnitt 5.4).

Zunächst sollte eine Elektrodenstruktur entwickelt werden, welche es ermöglicht, mehrere Zellen auf einem Substrat herzustellen und zu vermessen. Hierzu wurde anfangs eine Streifenanordnung der beiden Elektroden aus ITO und Aluminium gewählt, bei der die 4 mm breiten Elektroden senkrecht zueinander angeordnet waren. Die ITO-Elektroden wurden dabei durch einen Ätzprozess unter Verwendung von konz. Salzsäure strukturiert (vergleiche Abschnitt 5.3.1). Die aktive Schicht wurde mithilfe der in der Literatur^[53] beschriebenen Verfahren aus PbS-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 3 nm und einer Emission bei 1000 nm hergestellt. Die Beschichtung erfolgte in fünf Schritten mit einer Partikelkonzentration von 20 mg/mL und für den Ligandenaustausch wurde EDT in einer Konzentration von 0,1 mol/L eingesetzt (vergleiche Abschnitt 5.4.2).

Die folgende Abbildung 3.2 zeigt das verwendete Solarzellendesign mit neun separaten Zellen in Streifenanordnung sowohl schematisch als auch eine Abbildung einer funktionsfähigen Solarzelle.

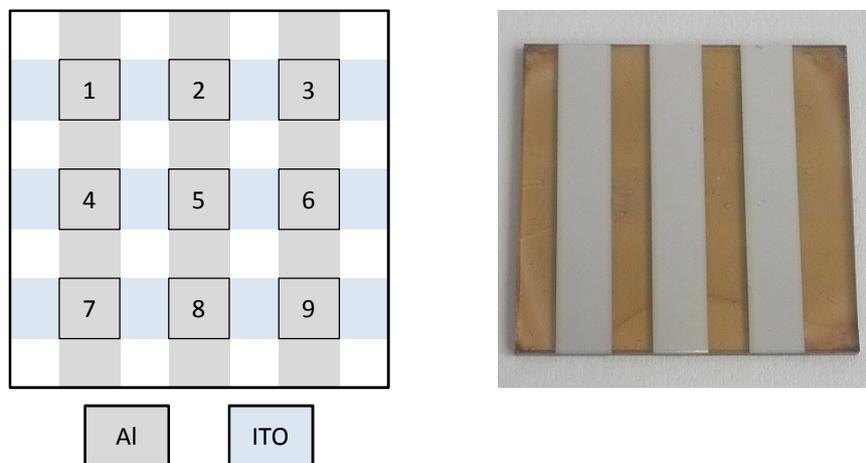


Abbildung 3.2: Solarzellendesign mit neun separaten Zellen in Streifenanordnung (links: schematisch; rechts: funktionsfähiges Labormuster) (Design Typ 1).

Das Solarzellendesign lieferte neun Zellen, bei denen der Stromkreis durch das Kontaktieren der entsprechenden Aluminium- und ITO-Elektroden geschlossen werden konnte. Hierzu wurde die Solarzelle in eine angefertigte Halterung mit Federkontakten an den

entsprechenden Stellen überführt. Um den Kontakt zum ITO sicherzustellen, wurden die aufgetragenen PANI- und PbS-Schichten an den ITO-Kontakten entfernt und das Substrat hier mit Silberleitlack bestrichen. Die Fläche der einzelnen Zellen betrug jeweils 16 mm^2 . Um die Funktionsweise der Zellen zu überprüfen, wurden Strom-Spannungskennlinien der einzelnen Zellen jeweils unter Lichtausschluss und unter Beleuchtung eines AM 1,5g-Spektrums aufgenommen. Die Kennlinien wurden dabei unter Sauerstoffausschluss in einer Stickstoffatmosphäre aufgenommen (vergleiche Abschnitt 5.2.1). Eine charakteristische Strom-Spannungskennlinie einer auf diese Weise hergestellten Solarzelle ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

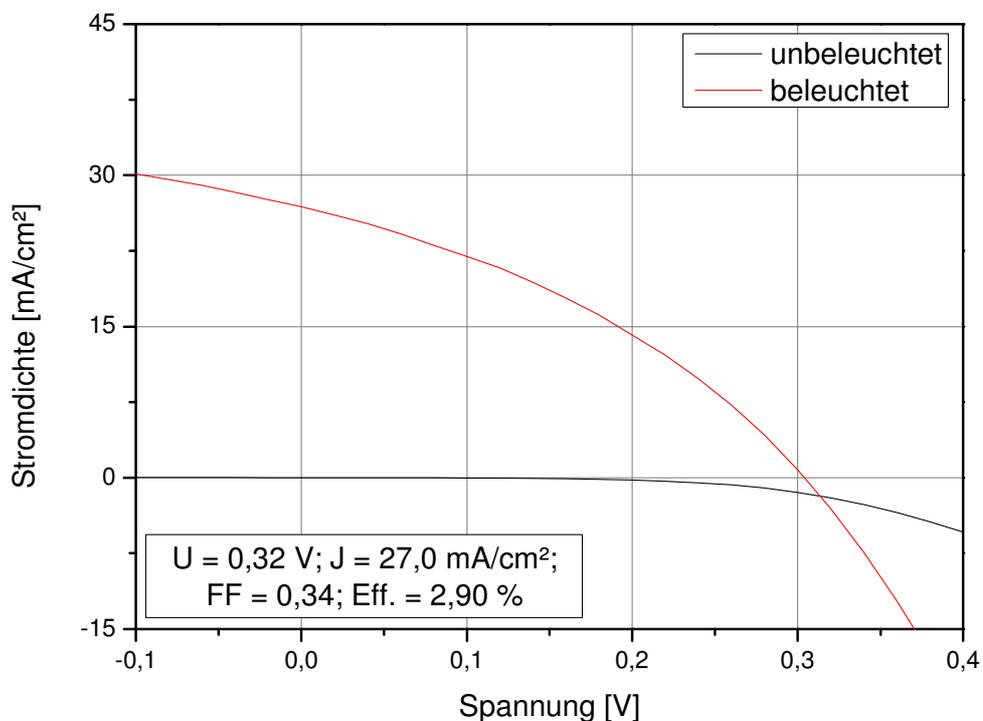


Abbildung 3.3: Strom-Spannungskennlinie einer Schottky-QD-Solarzelle im Solarzellendesign mit Streifenanordnung (Design Typ 1).

Die Zelle zeigte eine Effizienz von $2,9 \%$ bei einer sehr hohen Stromdichte von $27,0 \text{ mA/cm}^2$. Dies erschien jedoch im Vergleich zu bisher veröffentlichten Kenndaten von vergleichbaren Solarzellen als unrealistisch. So lag die Stromdichte der bis dahin veröffentlichten Schottky-QD-Solarzelle aus PbS-Nanopartikel mit der höchsten Effizienz von $3,6 \%$ mit $14,5 \text{ mA/cm}^2$ nur bei etwa der Hälfte der ermittelten Stromdichte.^[54]

Um eventuelle Fehler im Messaufbau bzw. des Solarzellendesigns auszuschließen, wurde die Vermessung der Zelle mehrfach wiederholt. Während der Messungen wurden jedoch nicht wie bisher alle neun Zellen beleuchtet, sondern im Verlauf der Wiederholungsmessungen immer mehr Zellen abgedeckt, bis am Schluss nur noch die tatsächlich vermessene Zelle beleuchtet war. Die Abbildung 3.4 zeigt hierbei die erzielten Ergebnisse.

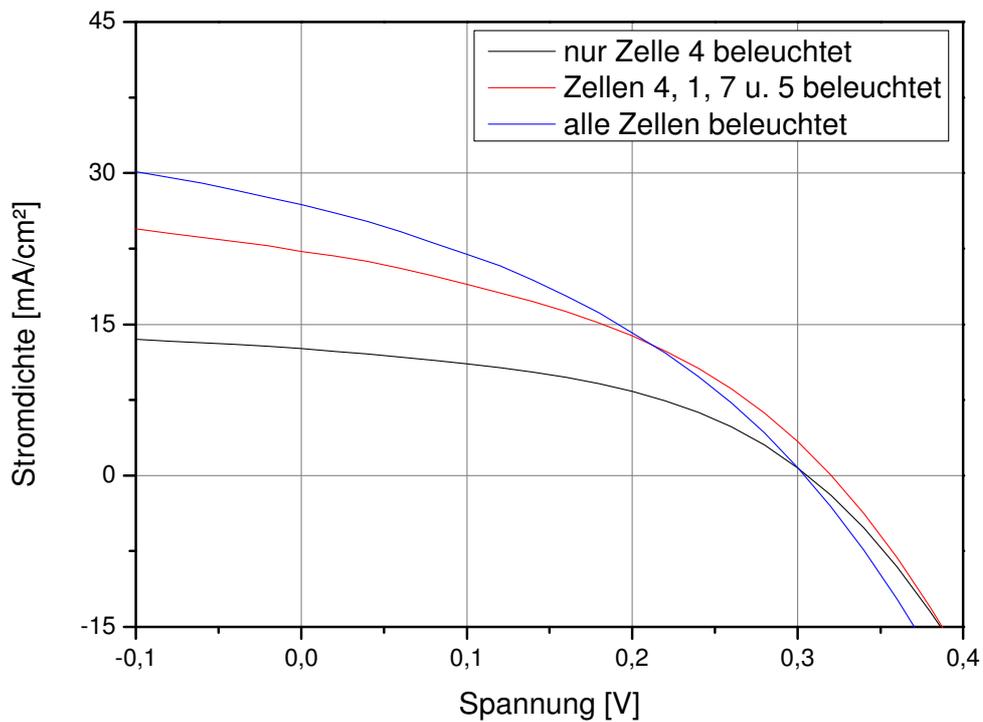


Abbildung 3.4: Strom-Spannungskennlinien der Zelle Nr. 4 einer Schottky-QD-Solarzelle im Solarzellendesign mit Streifenanordnung (Design Typ 1) unter verschiedenen Beleuchtungszuständen (blau: alle Zellen der Solarzelle sind beleuchtet; rot: die Zellen mit der Nr. 4, 1, 7 u. 5 der Solarzelle sind beleuchtet; schwarz: nur die Zelle Nr. 4 der Solarzelle ist beleuchtet).

Es ist zu erkennen, dass es bei der Vermessung der Zelle Nr. 4 (siehe Abb. 3.2) mit der Abnahme der Anzahl der beleuchteten Zellen zu einer Abnahme der ermittelten Stromdichten kam, während die gemessenen Zellspannungen konstant blieben.

Die Tabelle 3.1 fasst die wichtigsten Kenngrößen der unter verschiedenen Beleuchtungszuständen ermittelten Ergebnisse zusammen.

Tabelle 3.1: Wichtige Kenngrößen der unter verschiedenen Beleuchtungszuständen vermessenen Zelle 4 einer Schottky-QD-Solarzelle im Solarzellendesign mit Streifenanordnung (Designtyp 1).

Beleuchtete Zellen	Spannung [V]	Stromdichte [mA/cm ²]	Füllfaktor	Effizienz
4	0,32	12,6	0,41	1,67 %
4, 1	0,32	12,6	0,43	1,75 %
4, 1, 7	0,32	12,8	0,44	1,78 %
4, 1, 7, 5	0,34	22,2	0,37	2,77 %
4, 1, 7, 5, 2	0,32	22,2	0,37	2,64 %
4, 1, 7, 5, 2, 8	0,32	22,4	0,36	2,57 %
4, 1, 7, 5, 2, 8, 6	0,32	27,2	0,35	3,03 %
4, 1, 7, 5, 2, 8, 6, 3	0,32	27,0	0,34	2,95 %
4, 1, 7, 5, 2, 8, 6, 3, 9	0,32	27,0	0,34	2,90 %

Besonders auffällig ist dabei ein starker Abfall der Stromdichte, wenn alle Zellen, die mit einem Aluminiumstreifen verbunden waren, abgedeckt wurden. Dieses Ergebnis legt eine laterale Ableitung der generierten Ladungsträger nahe. Dies führte dazu, dass benachbarte Zellen einen Teil zu der gemessenen Kurzschlussstromstärke und somit zur ermittelten Stromdichte beitrugen. Beim Solarzellendesign mit neun separaten Zellen in Streifenanordnung war es also nicht möglich, die Zellen bei einer vollständigen Beleuchtung des Substrats einzeln zu vermessen.

Aufgrund der bisher gewonnen Erfahrungen wurde ein verbessertes Zelldesign entwickelt. Hierzu wurden alle Aluminiumelektroden voneinander separiert auf die aktive Schicht der Solarzelle aufgebracht. Die ITO-Elektrode hingegen bestand aus einer durchgängigen Schicht, die lediglich an den Rändern des Substrates entfernt wurde. Um das ITO zu kontaktieren, wurden die aufgebrachten Filme am Rand entfernt und das Substrat mit Silberleitlack bestrichen. Die einzelnen Zellen hatten wie beim Designtyp 1 eine Fläche von jeweils 16 mm². Die folgende Abbildung 3.5 zeigt das verwendete Solarzellendesign mit acht separaten Zellen und den voneinander getrennt nach außen verlegten Aluminiumelektroden.

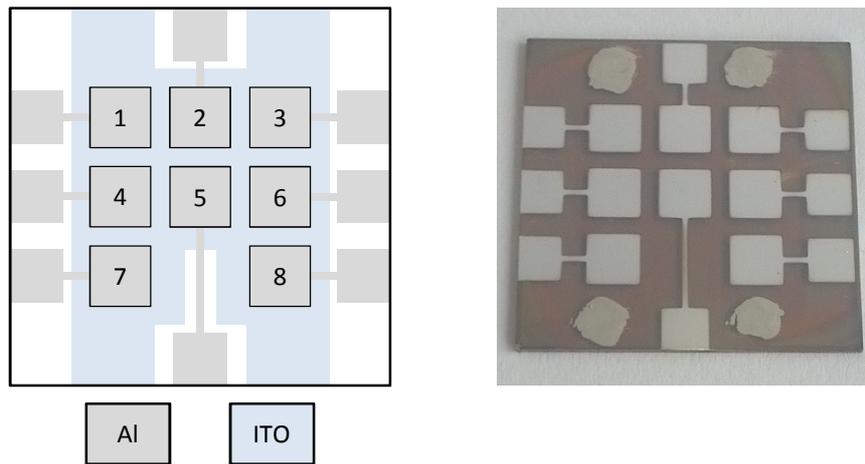


Abbildung 3.5: Solarzellendesign mit acht separaten Zellen und getrennt nach außen verlegten Aluminiumelektroden (links: schematisch; rechts: funktionsfähiges Labormuster) (Design Typ 2).

Auch mit diesem Solarzellendesign wurden Strom-Spannungskennlinien unter verschiedenen Beleuchtungszuständen erstellt. Die folgende Abbildung zeigt die charakteristischen Kurvenverläufe dieser Messungen.

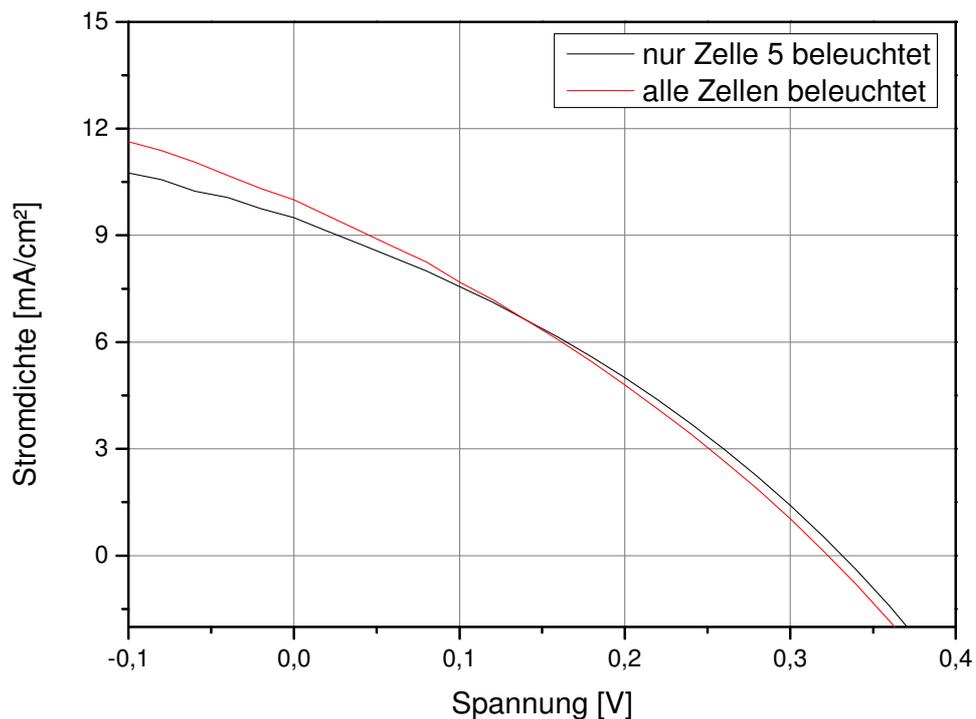


Abbildung 3.6: Strom-Spannungskennlinie der Zelle Nr. 5 einer Schottky-QD-Solarzelle im Solarzellendesign mit acht separaten Zellen und getrennt nach außen verlegten Aluminiumelektroden unter verschiedenen Beleuchtungszuständen (rot: alle Zellen der Solarzelle sind beleuchtet ($U = 0,34 \text{ V}$, $J = 10,0 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0,29$, $\text{Eff.} = 0,98 \%$); schwarz: nur die Zelle Nr. 5 der Solarzelle ist beleuchtet ($U = 0,34 \text{ V}$, $J = 9,5 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0,31$, $\text{Eff.} = 1,01 \%$)).

Gezeigt sind die aufgenommenen Strom-Spannungskennlinien der Zelle Nr. 5 (siehe Abb. 3.6) während das gesamte Substrat beleuchtet wurde (rot) und während nur die Zelle Nr. 5 beleuchtet wurde (schwarz). Die ermittelten Effizienzen liegen mit 0,98 % (rot) und 1,01 % (schwarz) innerhalb der beobachteten Variationen bei Wiederholungsmessungen. Auch die ermittelten Kurzschlussstromdichten von $10,0 \text{ mA/cm}^2$ (rot) und $9,5 \text{ mA/cm}^2$ (schwarz) befinden sich innerhalb der üblichen Streuung der Messergebnisse. Mithilfe dieses Zelldesigns war es somit möglich, acht Zellen mit einer jeweiligen Fläche von 16 mm^2 auf einem Substrat bei vollständiger Beleuchtung unabhängig voneinander zu vermessen.

Um das aufwendige Aufbringen des Silberleitlackes per Hand einzusparen, wurde das Zelldesign noch weiter modifiziert. Hierzu wurden vor dem Aufdampfen des Aluminiums die PANI- und die PbS-Schichten in der Mitte des Substrates entfernt. So entstand beim Aufdampfen der Aluminiumelektrode ein Kontakt zwischen dem ITO und der mittleren Aluminiumelektrode, welche anschließend zum Kontaktieren des ITO verwendet wurde.

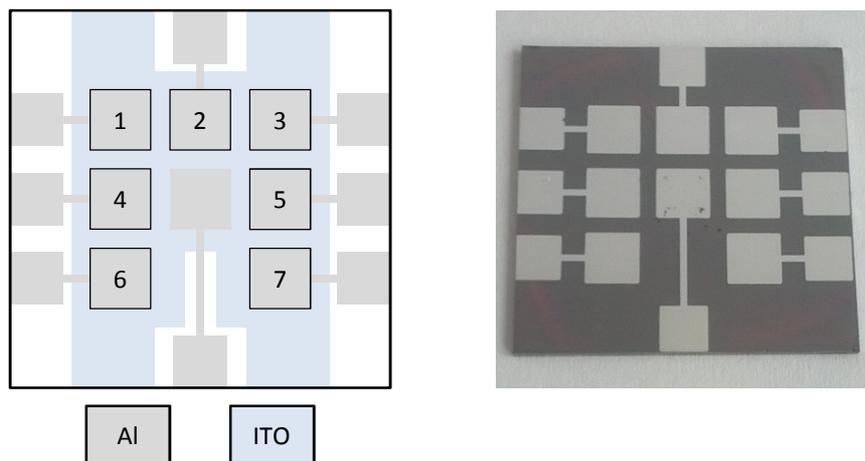


Abbildung 3.7: Solarzellendesign mit sieben separaten Zellen und getrennt nach außen verlegten Aluminiumelektroden (links: schematisch; rechts: funktionsfähiges Labormuster) (Design Typ 3).

Eine weitere Vereinfachung der Herstellung von QD-Solarzellen bot das in der folgenden Abbildung dargestellte Zelldesign, welches bereits zuvor von Sargent et. al.^[55] verwendet wurde.

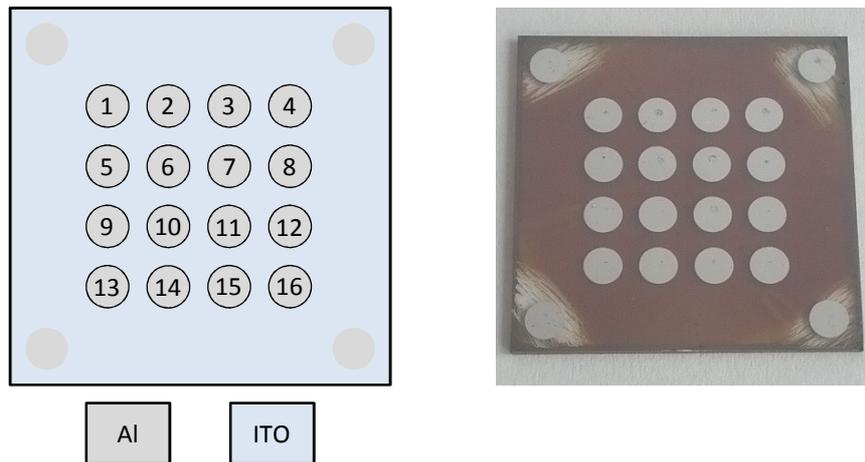


Abbildung 3.8: Solarzellendesign mit 16 separaten Zellen nach Sargent et. al.^[55] (links: schematisch; rechts: funktionsfähiges Labormuster) (Designtyp 4).

Hierbei wurde auf eine Strukturierung der ITO-Schicht vollständig verzichtet. Vielmehr wurde die PANI- und die PbS-Schicht direkt nach dem Reinigen der Substrate aufgebracht und anschließend die Aluminiumelektroden aufgedampft. Hierbei wurden in der Mitte des Substrates 16 kreisförmige Aluminiumelektroden mit einem Durchmesser von 2,8 mm (Fläche 6,2 mm²) aufgebracht. An den Ecken des Substrats wurde vor dem Aufdampfen des Aluminiums das ITO freigelegt und ebenfalls jeweils eine kreisförmige Aluminiumelektrode aufgedampft. Über diese vier Elektroden wurde später das ITO kontaktiert. Die Kontaktierung der Elektroden erfolgte mithilfe federgelagerter Kontakte.

Bei der Verwendung dieses Zelldesigns zeigten sich keine signifikanten Unterschiede der Zellperformanz im Vergleich zu dem Zelldesigntyp 2 oder 3. Jedoch kam es im Laufe der Messungen vermehrt zu Kurzschlüssen zwischen dem Aluminium und dem ITO. Diese wurden durch das Einlegen der Solarzelle in die Halterung mit Federkontakten hervorgerufen, wobei es oft zur Beschädigung der Solarzelloberfläche kam. Gerade in Bezug auf Wiederholungsmessungen erschwerte dies die Beurteilung der Messergebnisse stark. Durch die nach außen verlegten Aluminiumelektroden führten diese Messungen bei Solarzellen des Designtyps 2 oder 3 zu reproduzierbareren Ergebnissen. Des Weiteren besaßen die Zellen hier etwa die dreifache Fläche gegenüber den Solarzellen des Designtyps 4.

Im Folgenden wird bei der Darstellung der Ergebnisse der verwendete Zelldesigntyp mit angegeben.

Nachdem die Entwicklung eines belastbaren Zelldesigns erfolgreich abgeschlossen war, wurde mit der Optimierung der Zellperformanz begonnen. Von entscheidender Bedeutung für die nachfolgend beschriebenen und interpretierten Experimente war, dass die verwendeten Nanopartikel eine ähnliche Größe und somit vergleichbare optoelektronische Eigenschaften aufwiesen. Für die folgenden Optimierungsarbeiten wurden PbS-Nanopartikel mit einem Radius von 3 nm und einem ersten Absorptionsmaximum bei 860 nm verwendet. Die Absorptionsspektren der verwendeten PbS-Nanopartikel sind in Abbildung 3.9 dargestellt.

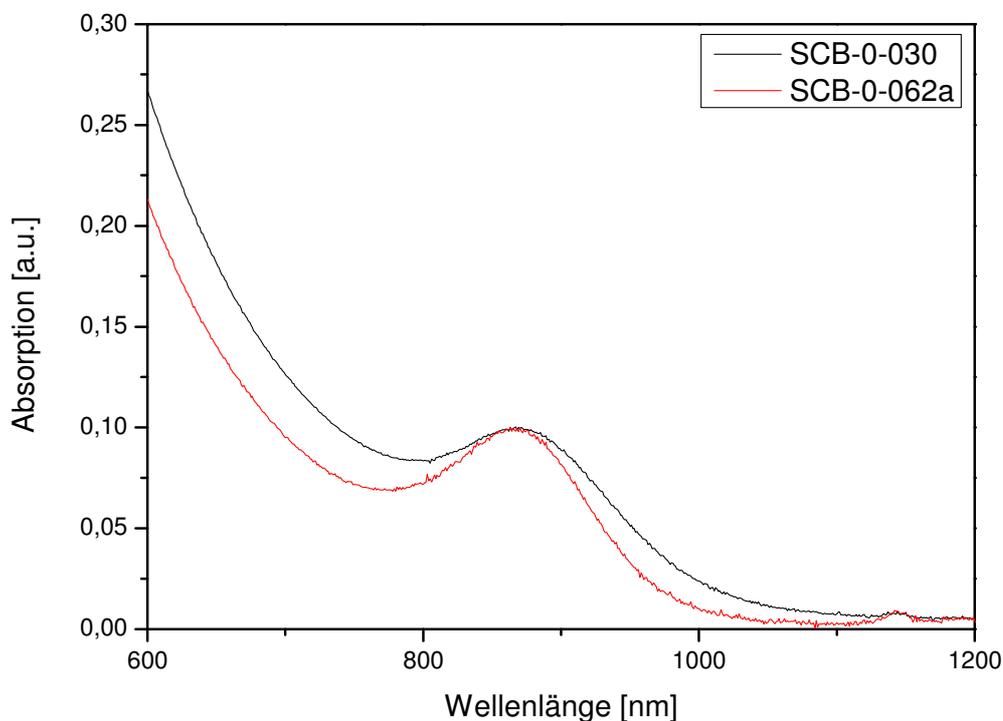


Abbildung 3.9: Absorptionsspektren der im Folgenden verwendeten PbS-Nanopartikel. Synthetisiert durch Dipl. Chem. K. Poulsen mithilfe der *hot injection*-Methode in Eintopfreaktionen.

Zunächst sollte der Einfluss von unterschiedlichen Liganden auf die Zellperformanz untersucht werden. Hierzu wurden QD-Solarzellen hergestellt, bei denen die aktive Schicht durch sieben aufeinanderfolgende Rotationsbeschichtungsschritte aufgebaut wurde. Die Konzentration der verwendeten PbS-Nanopartikellösung lag dabei bei 20 mg/mL. Der Ligandenaustausch erfolgte mithilfe einer 0,1 molaren EDT-Lösung, einer 0,001 molaren MPA-Lösung, oder einer 0,02 molaren 1,4-BDT-Lösung. Die Liganden wurden dabei jeweils in

Acetonitril gelöst und die Lösungen zum Ligandenaustausch für 30 s auf das ruhende Substrat gegeben. Die unterschiedlichen Konzentrationen der verwendeten Ligandenlösungen ergeben sich aus zuvor durchgeführten Versuchsreihen zur Optimierung der eingesetzten Konzentrationen. Zur Herstellung dieser Solarzellen wurde der Designtyp 2 verwendet.

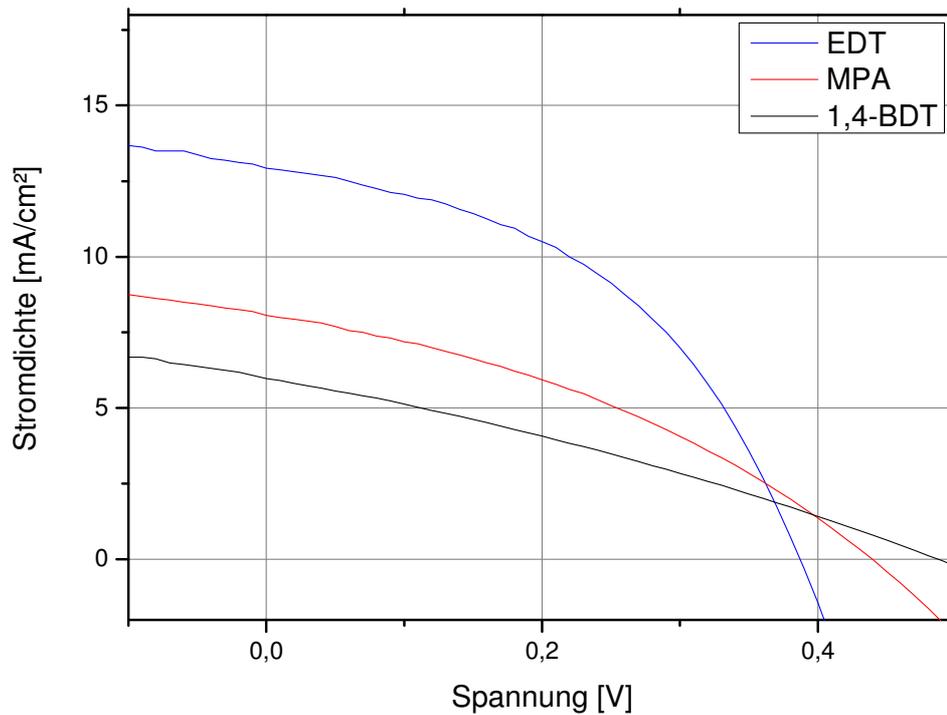


Abbildung 3.10: Strom-Spannungskennlinien von QD-Solarzellen (Designtyp 2) bei denen der verwendete Ligand variiert wurde (blau: EDT ($U = 0,39$ V, $J = 12,9$ mA/cm², $FF = 0,45$, $Eff. = 2,28$ %); rot: MPA ($U = 0,44$ V, $J = 8,1$ mA/cm², $FF = 0,36$, $Eff. = 1,27$ %); schwarz: 1,4-BDT ($U = 0,49$ V, $J = 6,0$ mA/cm², $FF = 0,30$, $Eff. = 0,87$ %)).

Die Abbildung 3.10 zeigt charakteristische Strom-Spannungskennlinien von QD-Solarzellen, bei denen der verwendete Ligand variiert wurde. Wie bereits in der Literatur^{[27], [53]} beschrieben zeigte sich, dass die Verwendung von kurzen Liganden wie EDT (2,28 %) oder MPA (1,27 %) zu einer höheren Effizienz im Vergleich zu dem aromatischen 1,4-BDT (0,87 %) führt. Auffallend sind dabei die stark steigenden Stromdichten bei der Verwendung von MPA bzw. EDT. Dies weist auf eine bessere Leitfähigkeit der Nanopartikelfilme mit kurzen Liganden hin.

Die Solarzellen bei denen MPA verwendet wurde, erreichten hier nur etwa die Hälfte der Effizienzen im Vergleich zu einer mit EDT hergestellten Solarzelle. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von Asbury et. al. ^[56], die gezeigt haben, dass es durch die Verwendung von MPA anstatt von EDT durch eine bessere Passivierung der Oberfläche zu einem erhöhten Mobilitäts-Lebensdauer-Produkt der Ladungen kommt. Sie konnten somit mithilfe von MPA einen Anstieg der Zellperformanz im Vergleich zu den mit EDT hergestellten Solarzellen zeigen.

Um zu überprüfen, ob eine Variation der Schichtdicke der PbS-Nanopartikelschicht zu einer besseren Performanz der Solarzelle führt, wurden Zellen mit einer unterschiedlichen Anzahl an Beschichtungsschritten hergestellt. Hierbei wurde eine Nanopartikelkonzentration von 20 mg/mL und EDT für den Ligandenaustausch verwendet.

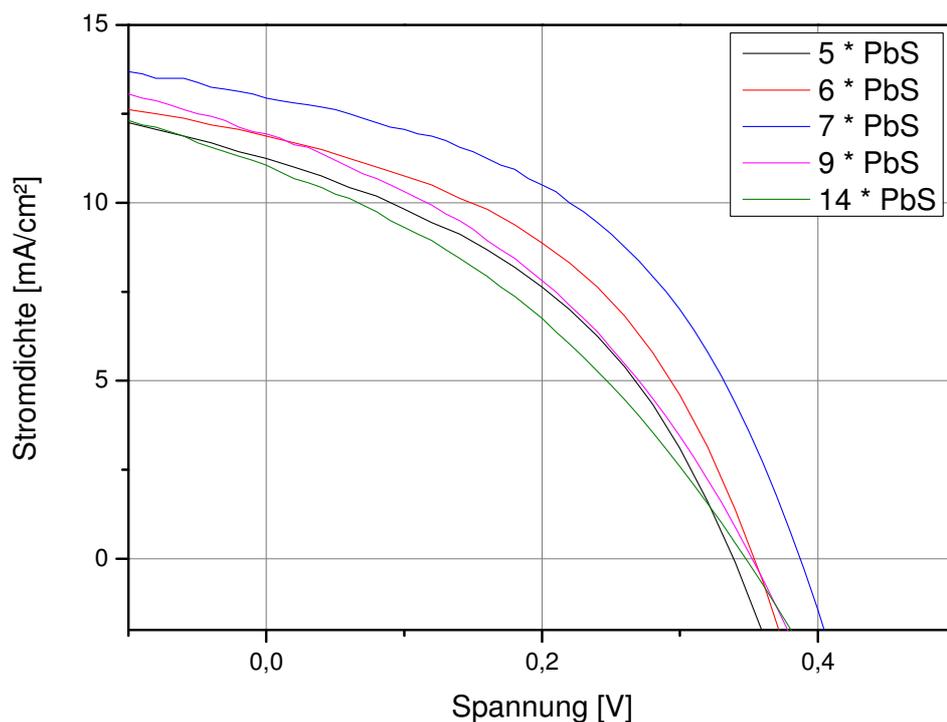


Abbildung 3.11: Strom-Spannungskennlinien von QD-Solarzellen (Designotyp 2) bei denen die Anzahl der PbS-Beschichtungsschritte variiert wurde.

Die Abbildung 3.11 zeigt ein Maximum der Zellperformanz bei der Anzahl von sieben Beschichtungsschritten. In der Tabelle 3.2 sind des Weiteren die Werte der erreichten

Leerlaufspannungen, der Kurzschlussstromdichten, der Füllfaktoren und der Effizienzen zusammengefasst. Die ebenfalls angegebenen Schichtdicken der PbS-Schichten wurden mithilfe der Rasterkraftmikroskopie ermittelt. Hierzu wurde der Film durch den Einsatz einer Kanüle angeritzt und anschließend an dieser Stelle ein Höhenprofil aufgenommen (vergleiche Abschnitt 5.2.4).

Tabelle 3.2: Zusammenfassung der ermittelten Schichtdicken und der zellspezifischen Kenngrößen von QD-Solarzellen, bei denen die Anzahl der PbS-Beschichtungsschritte variiert wurde.

Beschichtungsschritte	PbS-Schichtdicke [nm]	Spannung [V]	Stromdichte [mA/cm ²]	Füllfaktor	Effizienz
5	90	0,38	9,5	0,39	1,54 %
6	108	0,36	11,9	0,43	1,83 %
7	125	0,39	12,9	0,45	2,28 %
9	150	0,35	12,4	0,36	1,58 %
14	260	0,35	11,1	0,35	1,35 %

Die Solarzelle mit der höchsten Effizienz hatte eine PbS-Schichtdicke von 125 nm. Da es bei geringeren Schichtdicken vor allem zu einem Abfall der Kurzschlussstromdichte kam, liegt es nahe, dass es in diesen Schichten durch eine geringere Lichtabsorption zu einer verminderten Bildung von freien Ladungen gekommen ist.

Die Abnahme der Effizienzen bei zunehmenden Schichtdicken kann dadurch erklärt werden, dass ein großer Teil der Lichtabsorption sehr weit entfernt von der Grenzfläche zum Aluminium stattfand. Die hier ausgebildete Raumladungszone reichte in diesen Fällen nicht mehr aus, um die Ladungen zu trennen und abzuführen.

Die folgende Abbildung 3.12 zeigt eine 3D-Abbildung einer AFM-Aufnahme der mithilfe von sieben Beschichtungsschritten hergestellten QD-Solarzelle.

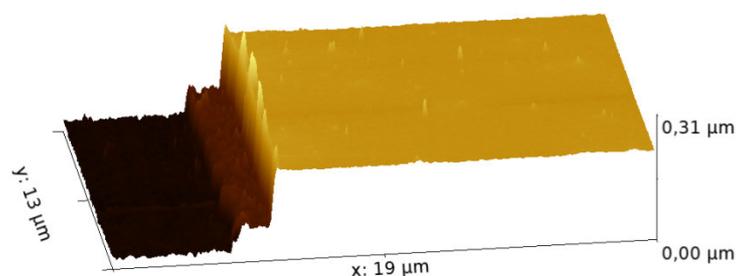


Abbildung 3.12: 3D-Abbildung einer AFM-Aufnahme einer QD-Solarzelle. Herstellung: unverdünnte PANI-Lösung (70 nm); sieben PbS-Beschichtungsschritte bei einer Konzentration von 20 mg/mL (125 nm); Ligandenaustausch mit EDT.

Vom ITO-Untergrund aus ist ein zweistufiger Anstieg zu erkennen. Die erste Stufe bildet dabei die 70 nm dicke PANI-Schicht, auf der sich die 125 nm dicke PbS-Schicht befindet. Bisher wurde auf eine Optimierung der PANI-Schicht verzichtet und die Herstellung der Schicht nach den Empfehlungen des Herstellers (Ormecon GmbH) durchgeführt. Hierbei wurde die PANI-Lösung „D1022W-1“ mithilfe der Rotationsbeschichtung auf das Substrat aufgebracht. Da die PANI-Schicht jedoch nur zum Glätten der ITO-Oberfläche und als Untergrund für den PbS-Film zum Einsatz kam, wurde versucht die Schichtdicke zu verringern, ohne dabei die Homogenität der Filme einzuschränken. Hierzu wurden aus unterschiedlichen Verdünnungen der PANI-Lösung Filme hergestellt. Es zeigte sich, dass eine 1:1 Verdünnung der Lösung die besten Ergebnisse hervorbrachte. Die nachfolgende Abbildung 3.13 zeigt einen Vergleich zwischen Höhenprofilen der herkömmlichen PANI-Schicht (A) und der Schicht aus einer 1:1 verdünnten Lösung (B).

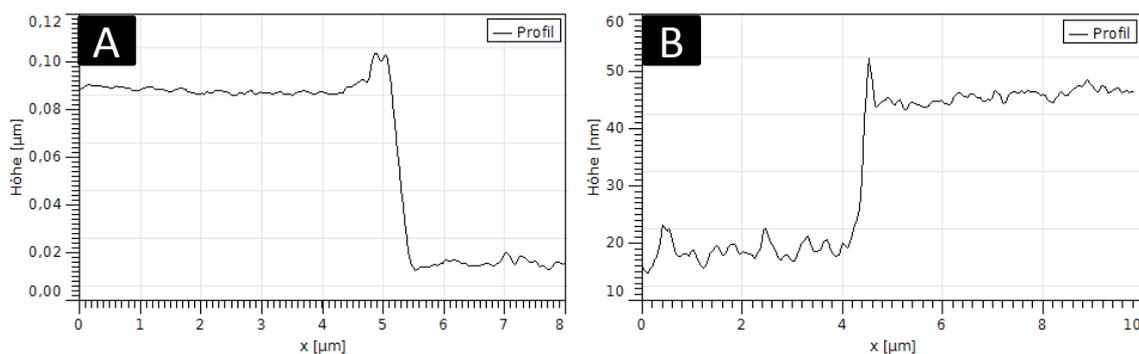


Abbildung 3.13: Höhenprofile der PANI-Schichten bei der Verwendung von unterschiedlich konzentrierten Lösungen (**A** = unverdünnt (Schichtdicke = 70 nm); **B** = 1:1-Verdünnung (Schichtdicke = 28 nm)).

Die mithilfe der verdünnten Lösung hergestellten PANI-Filme hatten eine Schichtdicke von 28 nm (unverdünnt: 70 nm). Nach Herstellerangaben bedeutet dies in Bezug auf das Sonnenspektrum eine Transparenz der Polymerschicht von etwa 90 %.

Die Abbildung 3.14 zeigt die Strom-Spannungskennlinien zweier QD-Solarzellen, bei denen die PbS-Schicht mithilfe von sieben Rotationsbeschichtungsschritten unter der Verwendung von EDT auf unterschiedlich dicken PANI-Schichten hergestellt wurde.

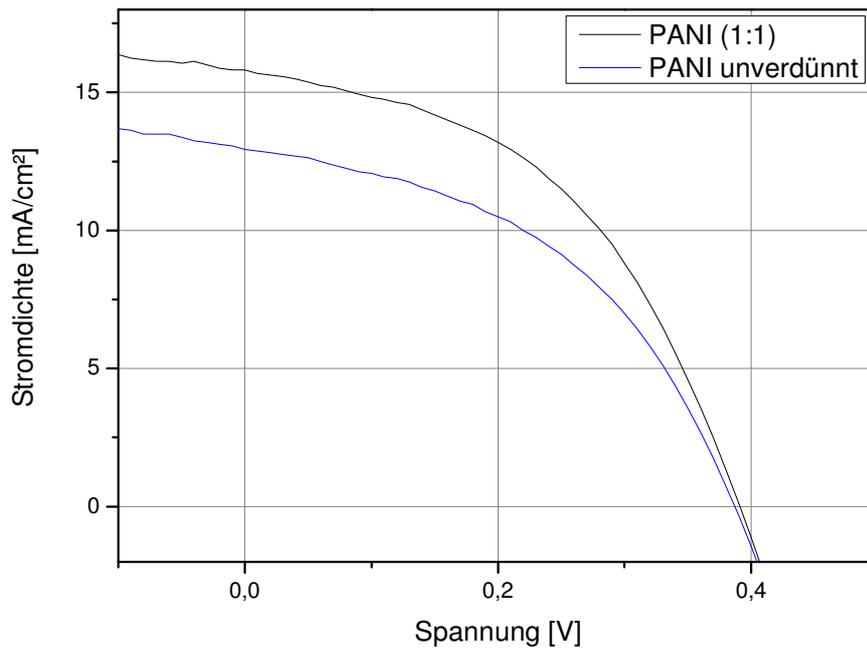


Abbildung 3.14: Strom-Spannungskennlinien von QD-Solarzellen (Design Typ 2), bei denen die Konzentration der verwendeten PANI-Lösung variiert wurde (schwarz: PANI (1:1) ($U = 0,40 \text{ V}$, $J = 15,8 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0,45$, $\text{Eff.} = 2,88 \%$); (blau: PANI unverdünnt ($U = 0,39 \text{ V}$, $J = 12,9 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0,45$, $\text{Eff.} = 2,28 \%$)).

Die Verringerung der PANI-Schichtdicke hatte eine Effizienzsteigerung um etwa 20 % von 2,28 % auf 2,88 % zur Folge. Erklärt werden kann diese Steigerung durch einen geringeren elektrischen Widerstand der dünneren Schicht.

Um zu bestimmen, wie viel des eingestrahlt AM 1.5g-Spektrums durch die Solarzellen absorbiert wird, wurde ein Absorptionsspektrum einer QD-Solarzelle aufgenommen. Hierbei galt es zu beachten, dass die Lichtstrahlen an der Aluminiumelektrode nahezu vollständig reflektiert werden. Dies bedeutet, dass der Strahlengang des Lichts die PbS-Schicht zweimal durchdringt.

Um eine fehlerhafte Messung aufgrund von eventuell auftretenden Reflexions- bzw. Streuprozessen am Glasträger und allen darauf aufgetragenen Schichten zu verhindern, wurden die Absorptionsspektren der Filme in einer Ulbrichtkugel (siehe Abschnitt 5.2.5) aufgenommen.

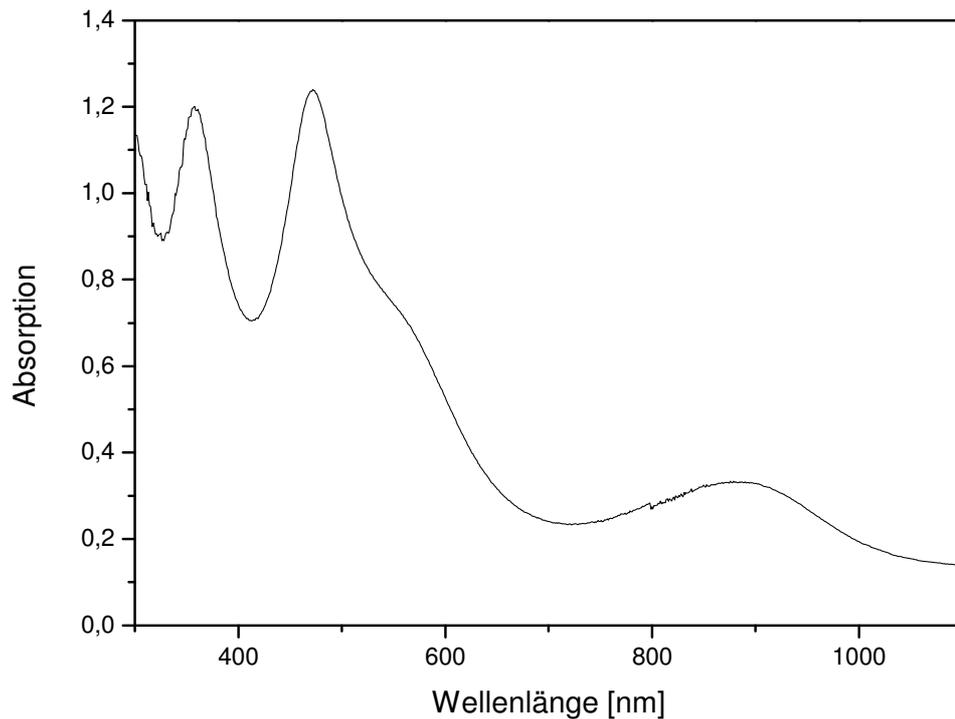


Abbildung 3.15: Absorptionsspektrum einer PbS-QD-Solarzelle mit Aluminiumelektrode, aufgenommen mithilfe einer Ulbricht-Kugel.

Auf dem Absorptionsspektrum ist das erste Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 890 nm gut zu erkennen. Es ist im Vergleich zum ersten Absorptionsmaximum der verwendeten, suspendierten Partikeln um ca. 30 nm verschoben (vergleiche Abb. 3.9) Diese Rotverschiebung ist durch Agglomeration und ein teilweises Verschmelzen der Partikel während der Filmbildung zu erklären.^{[57], [58]}

Die Schwankungen des Spektrums im Bereich von 300 nm bis 500 nm entstehen durch Reflexionen am Glassubstrat und an der ITO-Schicht.

Mithilfe des folgenden Zusammenhangs zwischen Extinktion E und Transmission T in Verbindung mit dem in Abbildung 3.16 aufgeführten AM 1,5g-Spektrum konnte auf die von der QD-Solarzelle absorbierte Leistung geschlossen werden.

$$E = \log \frac{1}{T} \quad (9)$$

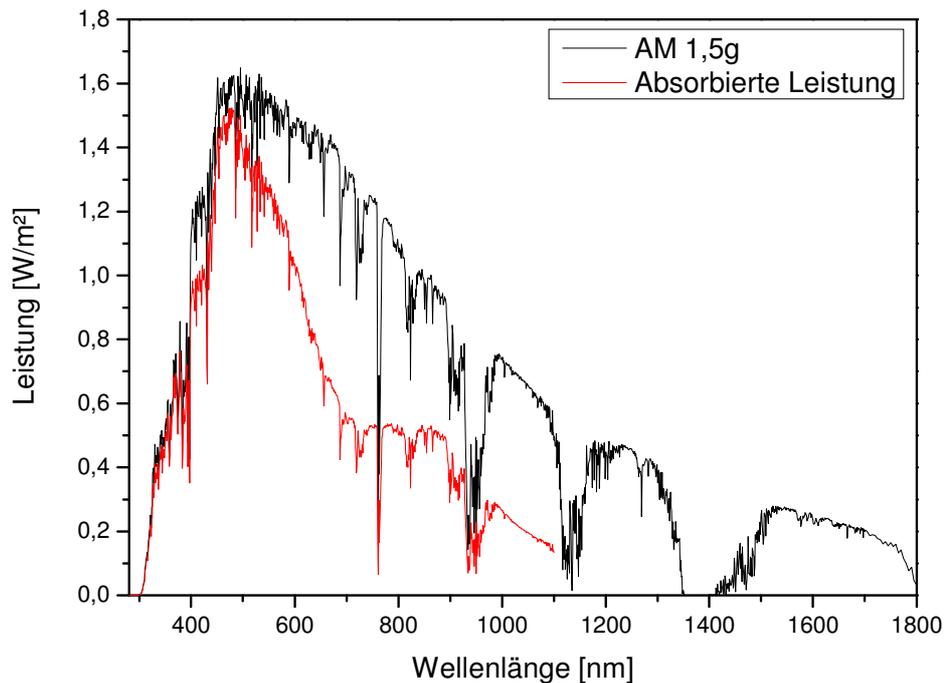


Abbildung 3.16: Vergleich zwischen der absorbierten Leistung eines AM 1,5g-Spektrums durch eine QD-Solarzelle mit der Leistung des AM 1,5g-Spektrums.

Die Gesamtleistung des AM 1,5g-Spektrums liegt bei 1000 W/m^2 . Von dieser Energie wird mit $505,5 \text{ W/m}^2$ etwa die Hälfte von der QD-Solarzelle absorbiert. Der Schwerpunkt der Absorption liegt dabei im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 600 nm . Durch den zusätzlichen Einsatz von größeren Nanopartikeln könnte man durch die entstehenden Tandemsolarzellen auch im Bereich der infraroten Strahlung eine bessere Absorption erreichen.

Aus der absorbierten Leistung von $505,5 \text{ W/m}^2$ konnte eine interne Quantenausbeute berechnet werden, welche sich auf das gesamte Absorptionsspektrum bezieht. Diese lag bei $5,7 \%$. Hierbei muss beachtet werden, dass die Absorptionen, welche durch das Glas, das ITO und das PANI entstanden sind, nicht gesondert berücksichtigt wurden. Der Wert ist daher eher als interne Quantenausbeute für die gesamte Solarzelle anzusehen.

Bisher wurden nur Solarzellen, dessen Nanopartikel mithilfe von Eintopfreaktionen hergestellt wurden, diskutiert. Dies schränkt die Vergleichbarkeit der erzielten Ergebnisse ein, da die Partikelgrößen und die erreichten Größenverteilungen der unterschiedlichen

Eintopfreaktionen voneinander abweichen können. Auch für eine Produktion der Solarzellen in einem größeren Maßstab käme die Eintopfreaktion hinsichtlich der reproduzierbar herstellbaren Mengen schnell an ihre Grenzen.

Aus diesen Gründen wurden für weitere Versuche PbS-Nanopartikel mithilfe eines kontinuierlichen Flussreaktors hergestellt. Diese Synthesemethode ermöglichte es, die benötigten Mengen an PbS-Nanopartikeln bei einer gleichbleibend hohen Produktqualität herzustellen.^{[59], [60]}

Die Größe der eingesetzten Nanopartikel beeinflusst dabei sowohl die elektronischen, als auch die Absorptionseigenschaften der Filme und somit die zu erreichenden Effizienzen. Bei einem Anstieg des Partikeldurchmessers sind gleichzeitig höhere Stromdichten zu realisieren. Jedoch kommt es durch die kleinere Bandlücke hierbei auch zu einer Verringerung der maximal möglichen Zellspannung. Untersuchungen auf diesem Gebiet haben ergeben, dass für die in dieser Arbeit verwendeten Solarzellstrukturen ein PbS-Nanopartikeldurchmesser von 4 nm am besten geeignet ist.^[61] Die folgende Abbildung 3.17 zeigt ein charakteristisches Absorptions- bzw. Fluoreszenzspektrum der verwendeten PbS-Nanopartikel.

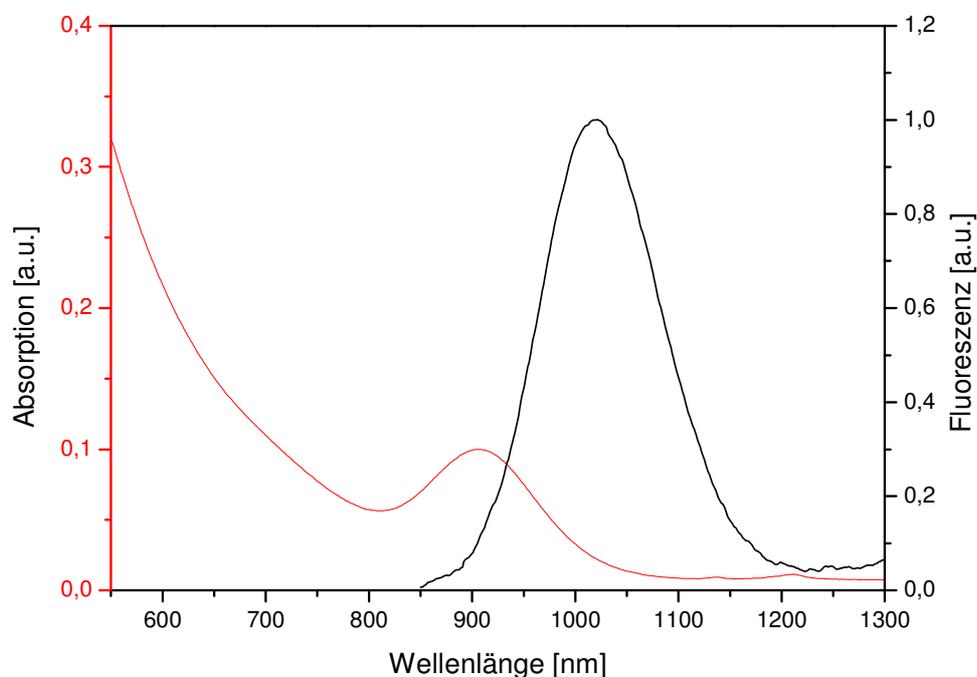


Abbildung 3.17: Charakteristisches Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der verwendeten PbS-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 4 nm.

Die Abbildung 3.18 zeigt eine charakteristische Strom-Spannungskennlinie einer QD-Solarzelle, welche mithilfe von PbS-Nanopartikeln aus einem Flussreaktor hergestellt wurde. Zum Bau dieser QD-Solarzelle wurde eine PANI-Schicht aus der 1:1 verdünnten PANI-Lösung „D1022W-1“ hergestellt. Die PbS-Schicht wurde mit vier Rotationsbeschichtungsschritten und einer Nanopartikelkonzentration von 80 mg/mL hergestellt. Der verwendete Ligand war EDT.

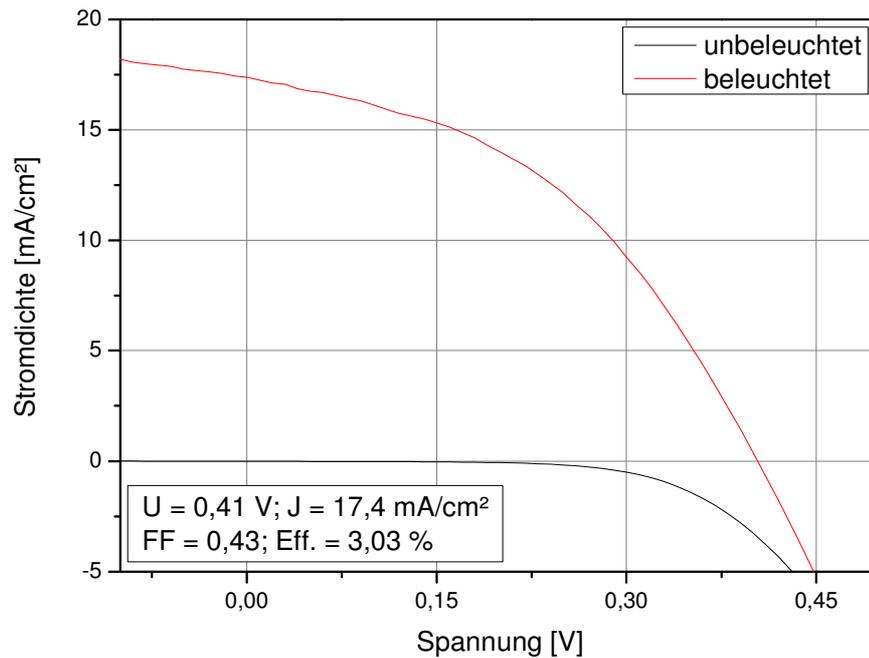


Abbildung 3.18: Strom-Spannungskennlinie einer QD-Solarzelle (Designtyp 2), welche mithilfe von PbS-Nanopartikeln aus einem Flussreaktor hergestellt wurde.

Die Zelle hatte eine Effizienz von 3,03 %. Bei den Optimierungsarbeiten der PbS-Nanopartikelschicht zeigte sich, dass durch die Verwendung der PbS-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 4 nm eine Schichtdicke von 180 nm (vergleiche Abb. 3.19) die höchsten Effizienzen lieferte. Dies kann durch einen geringeren elektrischen Widerstand der PbS-Schichten im Vergleich zu den zuvor aus Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 3 nm hergestellten Schichten erklärt werden. Je größer die verwendeten Partikel sind, desto seltener müssen die Ladungen auf ihrem Weg durch die Nanopartikelschicht einen Zwischenraum zwischen zwei Partikeln überwinden. Dies führt bei vergleichbaren Schichtdicken zu einem geringeren elektrischen Widerstand der PbS-Schicht, welche aus den größeren Nanopartikeln aufgebaut ist.

Die folgende Abbildung zeigt TEM-Aufnahmen einer vergleichbar hergestellten QD-Solarzelle im Querschnitt.

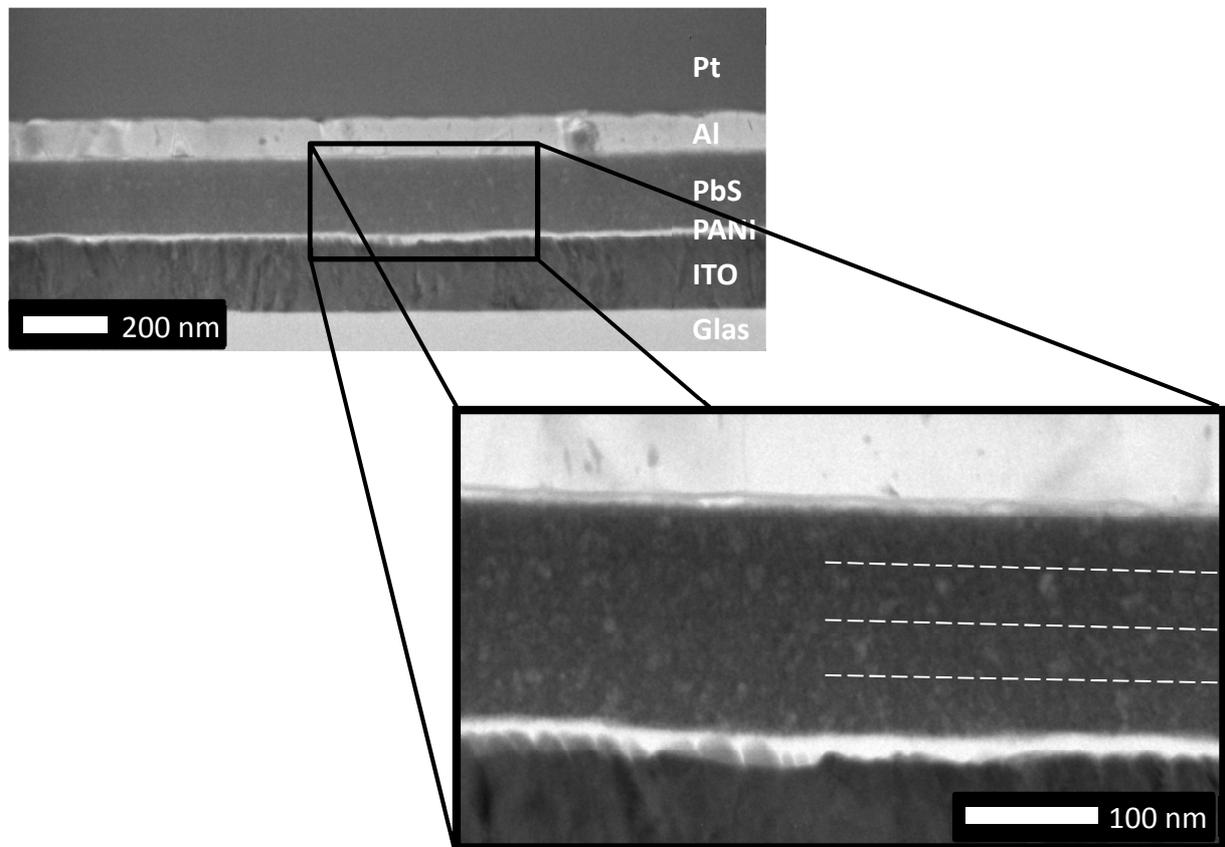


Abbildung 3.19: TEM-Aufnahmen einer PbS-QD-Solarzelle im Querschnitt. Der PbS-Film wurde durch viermaliges Wiederholen des sequentiellen Rotationsbeschichtungsverfahrens hergestellt. Das auf das Aluminium aufgebrachte Platin wurde ausschließlich zur Herstellung des Querschnitts verwendet.

In der Abbildung ist zu erkennen, dass die Schichtbildung sehr gleichmäßig stattgefunden hat. So sind die vier einzelnen Schichten der unterschiedlichen Rotationsbeschichtungs-schritte auf der Aufnahme mit der höheren Vergrößerung gut zu erkennen. Jeder Beschichtungsschritt führte dabei zu einem Wachstum der Schicht von etwa 45 nm.

Die erreichte Effizienz von 3,03 % zeigt, dass es gelungen ist, QD-Solarzellen auch mit PbS-Nanopartikeln herzustellen, welche mithilfe eines kontinuierlichen Flussreaktors dargestellt wurden, ohne dabei einen Verlust der Zellperformanz zu verzeichnen.

Dieses Ergebnis wird die zukünftige Entwicklungsarbeit im Bereich der QD-Solarzellen durch die damit erzielbare konstantere Produktqualität und die bessere Verfügbarkeit von PbS-Nanopartikel stark positiv beeinflussen.

3.1.2 p-n-QD-Solarzellen

Der Vorteil einer p-n-QD-Solarzelle gegenüber einer Solarzelle mit einem Schottky-Kontakt besteht in der Möglichkeit, eine effizientere Raumladungszone auszubilden. Der Kontakt zwischen einem n-dotierten Halbleiter und einem p-dotierten Halbleiter führt bei einem ausreichenden Dotierungsgrad zu einer stärkeren Ausprägung der Raumladungszone. Dies führt normalerweise dazu, dass sowohl höhere Leerlaufspannungen als auch höhere Kurzschlussstromdichten als bei einer entsprechenden Schottky-Solarzelle erzielt werden können.^[27] Auch die bisher veröffentlichten Effizienzen der unterschiedlichen QD-Solarzellkonzepte zeigen diesen Trend. So ist die höchste veröffentlichte Effizienz einer p-n-QD-Solarzelle mit 8,5 %^[62] fast doppelt so hoch wie die der Schottky-QD-Solarzelle (4,6 %^[63]). Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Aufbau der p-n-QD-Solarzellen ist schematisch in der folgenden Abbildung gezeigt.

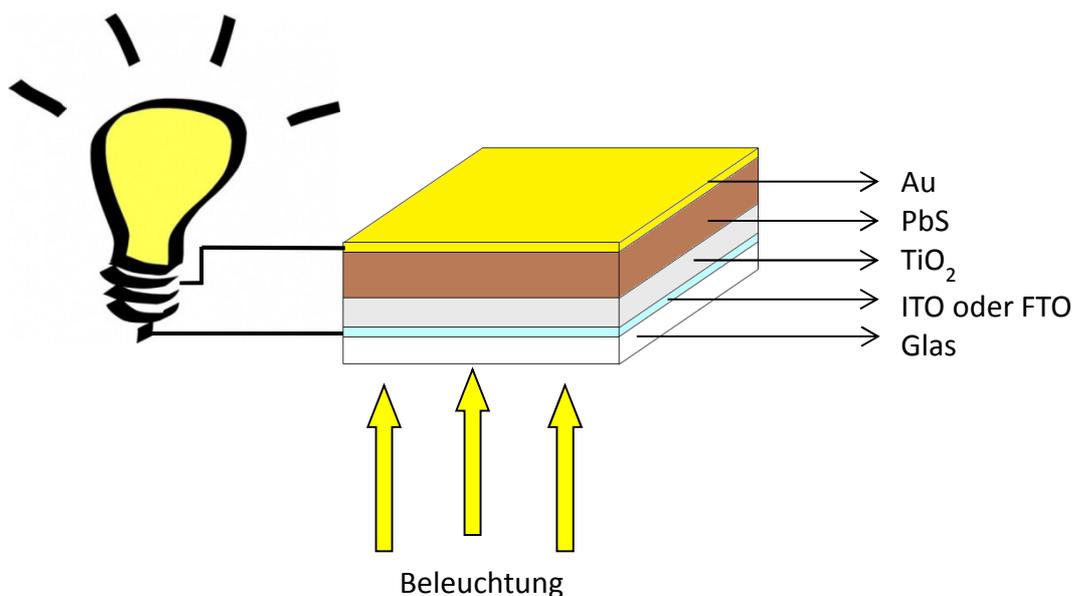


Abbildung 3.20: Schematische Darstellung des verwendeten Aufbaus der p-n-QD-Solarzelle.

Die Raumladungszone entsteht bei diesem Aufbau zwischen der p-dotierten PbS- und der n-dotierten TiO₂-Schicht (vergleiche Abschnitt 2.5). Die Elektronen fließen dabei im Gegensatz zur Schottky-QD-Solarzelle über die ITO-Elektrode ab. Da bei einem Einsatz von Aluminium der entstehende Schottky-Übergang dem p-n-Übergang entgegenwirkt, wurde als

Topelektrode Gold gewählt. Gold bildet mit der PbS-Schicht einen ohmschen Kontakt und hat somit keine Auswirkung auf die Richtung des Stromflusses.

Zur Herstellung der TiO₂-Schicht wurde die TiO₂-Nanopartikellösung „Ti-Nanoxide T-L/SC“ der Firma Solaronix verwendet. Diese Lösung wurde speziell für den Einsatz in Rotationsbeschichtungsverfahren entwickelt. Die Grundlage bilden hierbei TiO₂-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 15 nm bis 20 nm. Die Auftragung erfolgte direkt auf die ITO-Schicht bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 2500 rpm. Anschließend wurde die Probe zum Entfernen der organischen Bestandteile und zum Sintern der Partikel auf 450 °C erhitzt (vergleiche Abschnitt 5.5.1). Die folgende Abbildung zeigt die unter Beleuchtung aufgenommenen Kennlinien zweier p-n-QD-Solarzellen, bei denen die Anzahl der Titandioxidbeschichtungsschritte variiert wurde. Des Weiteren ist von der p-n-QD-Solarzelle mit einem Titandioxidbeschichtungsschritt eine für diesen Zelltyp charakteristische Kennlinie im unbeleuchteten Zustand dargestellt.

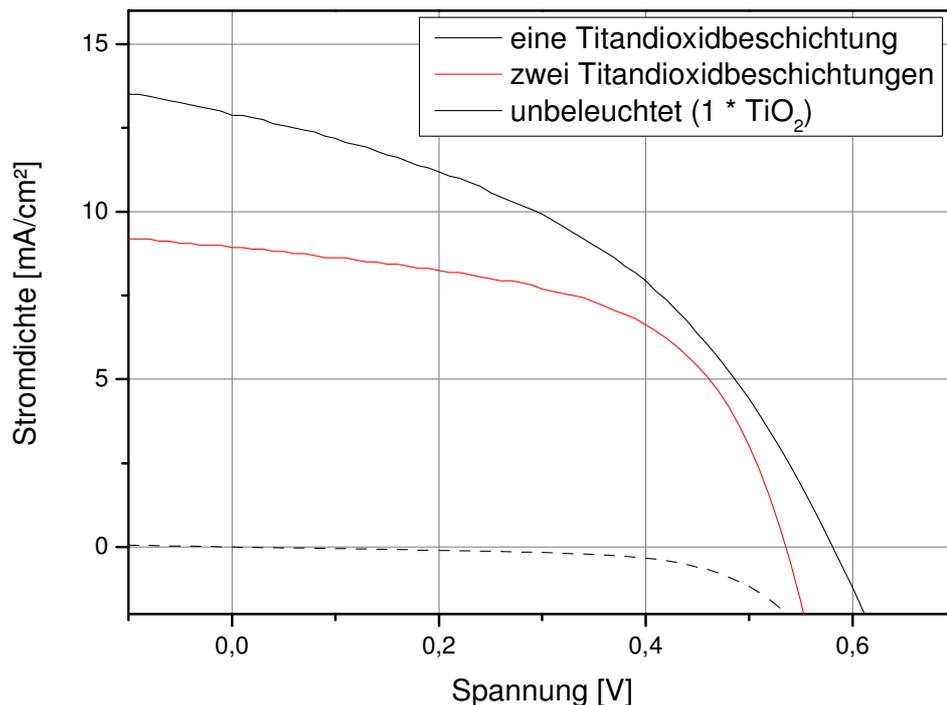


Abbildung 3.21: Strom-Spannungskennlinien von p-n-QD-Solarzellen (Designtyp 2), bei denen die Anzahl der Titandioxidbeschichtungsschritte variiert wurde (schwarz: ein Beschichtungsschritt ($U = 0,52$ V, $J = 14,2$ mA/cm², $FF = 0,43$, $Eff. = 3,19$ %); (rot: zwei Beschichtungsschritte ($U = 0,54$ V, $J = 8,9$ mA/cm², $FF = 0,55$, $Eff. = 2,66$ %)).

Zur Herstellung der PbS-Schicht wurden PbS-Nanopartikel mit einem Radius von 3 nm und einem ersten Absorptionsmaximum bei 860 nm, welche mithilfe einer Eintopfreaktion hergestellt wurden, verwendet (siehe Abb. 3.9). Der Aufbau der Schicht erfolgte durch sieben aufeinanderfolgende Rotationsbeschichtungsschritte mit einer Partikellösung der Konzentration 20 mg/mL. Die höchste Effizienz lieferte dabei mit 3,19 % die QD-Solarzelle mit nur einer TiO₂-Beschichtungssequenz.

Die Abbildung 3.22 zeigt eine REM-Aufnahme und ein Höhenprofil der hergestellten TiO₂-Schicht nach einem Beschichtungsschritt.

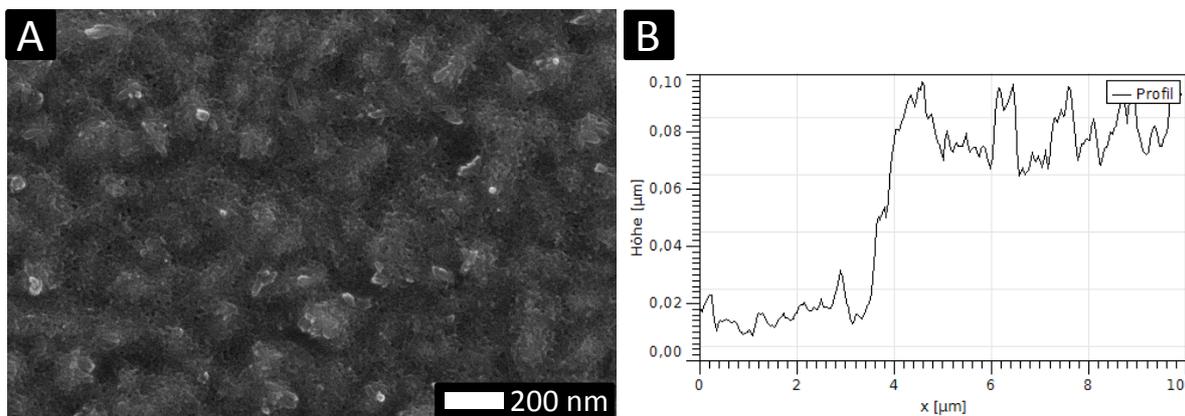


Abbildung 3.22: REM-Aufnahme und Höhenprofil der Titandioxidschicht bei einmaliger Beschichtung.

Die Schichtdicke der TiO₂-Schicht betrug 70 nm bei einer mittleren Rauheit von etwa 10 nm. Im Vergleich dazu lag die Schichtdicke der TiO₂-Schicht, welche durch zwei Beschichtungsschritte hergestellt wurde, bei 140 nm. Um die Oberfläche der TiO₂-Schicht zu glätten, wurde die Oberfläche mit Titan-tetrachlorid behandelt. Hierbei wurde das Substrat in eine wässrige Titan-tetrachloridlösung gegeben und für 45 min auf 70 °C erhitzt (vergleiche Abschnitt 5.5.1). Das beim Zerfall des Titan-tetrachlorids entstehende Titandioxid sollte sich auf dem Substrat anlagern und dadurch zu einer Glättung der Oberfläche führen. Sowohl diese Nachbehandlung als auch der Versuch die TiO₂-Schicht mithilfe des Sputterns herzustellen führten jedoch zu keiner Verbesserung der Solarzellperformanz gegenüber der bereits dargestellten Herstellungsmethode.

Auch die PbS-Schicht stellte durch die sieben aufeinanderfolgenden Rotationsbeschichtungsschritte mit einer Partikellösung der Konzentration 20 mg/mL bereits das Optimum dar. So

fürte eine Erhöhung der Anzahl der Beschichtungsschritte zwar zu einer steigenden Kurzschlussstromdichte, jedoch fiel hierbei der Wert der gemessenen Leerlaufspannung ab.

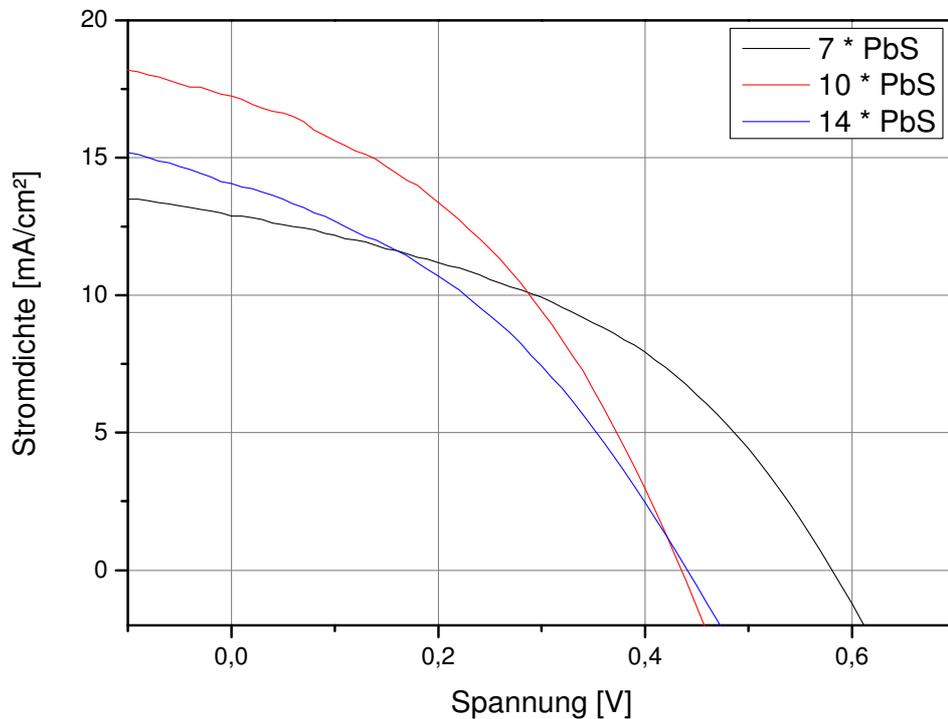


Abbildung 3.23: : Strom-Spannungskennlinien von p-n-QD-Solarzellen (Design Typ 2), bei denen die Anzahl der PbS-Beschichtungsschritte variiert wurde (schwarz: 7 Beschichtungsschritte ($U = 0,52 \text{ V}$, $J = 14,2 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $FF = 0,43$, $\text{Eff.} = 3,19 \%$); (rot: 10 Beschichtungsschritte ($U = 0,44 \text{ V}$, $J = 17,3 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $FF = 0,39$, $\text{Eff.} = 2,94 \%$); (blau: 14 Beschichtungsschritte ($U = 0,45 \text{ V}$, $J = 14,1 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $FF = 0,37$, $\text{Eff.} = 2,33 \%$)).

Im Ergebnis ist festzuhalten, dass es gelang p-n-QD-Solarzellen mit einer maximalen Effizienz von 3,19 % herzustellen. Wiederholungsversuche zeigten dabei, dass bei gleichbleibenden Bedingungen diese Zellen reproduzierbar mit einer Effizienz von über 3 % dargestellt werden konnten. Dies entspricht etwa 40 % der Effizienz bereits veröffentlichter Ergebnisse (8,5 %^[62]). Obwohl auf diesem Gebiet also noch weitere Optimierungsmöglichkeiten, wie zum Beispiel eine homogenere Herstellung der TiO_2 -Schicht oder das Verwenden von geeigneteren PbS-Nanopartikeln existieren, wurde aufgrund der im folgenden Kapitel dargestellten Erkenntnisse im Rahmen dieser Arbeit darauf verzichtet, weitergehende Experimente auf diesem Gebiet durchzuführen.

3.1.3 Untersuchungen zum Einfluss von atmosphärischen Schwankungen auf den Herstellungsprozess von Schottky-QD-Solarzellen

Während der durchgeführten Messungen an hergestellten QD-Solarzellen kam es zu Ergebnissen, welche nicht dem jeweiligen Trend einer Versuchsreihe folgten oder zu einem späteren Zeitpunkt nicht mehr reproduziert werden konnten. Da Beobachtungen zeigten, dass dieses Verhalten vorwiegend bei großen Wetterumschwüngen zu verzeichnen war, wurden die Einflüsse von unterschiedlichen Luftfeuchtigkeiten auf den Herstellungsprozess der QD-Solarzellen untersucht. Die Einhaltung der jeweiligen Luftfeuchtigkeit wurde dabei mithilfe einer Glovebox sichergestellt. Zur kontrollierten und konstanten Befeuchtung wurde Pressluft durch mit Wasser befüllte Gaswaschflaschen in die Glovebox geleitet.

Die Ergebnisse der auf diese Weise durchgeführten Messreihe sind in der folgenden Abbildung 3.24 dargestellt und in der Tabelle 3.3 zusammengefasst.

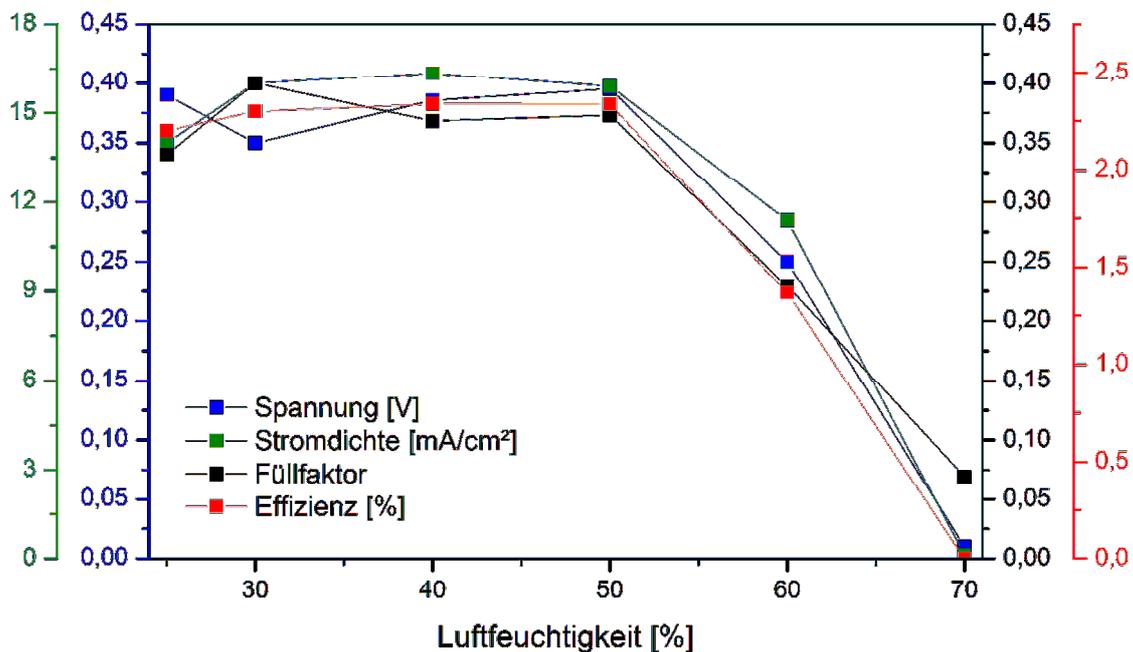


Abbildung 3.24: Abhängigkeiten wichtiger Kenngrößen von der während des Herstellungsprozesses eingestellten Luftfeuchtigkeit. Gezeigt sind Mittelwerte aus jeweils 21 Zellen aus drei unabhängigen Herstellungsprozessen pro Luftfeuchtigkeit (Designtyp 3).

Tabelle 3.3: Abhängigkeiten wichtiger Kenngrößen von der während des Herstellungsprozesses eingestellten Luftfeuchtigkeit. Gezeigt sind Mittelwerte aus jeweils 21 Zellen aus drei unabhängigen Herstellungsprozessen pro Luftfeuchtigkeit (Design typ 3).

Luftfeuchtigkeit	Spannung [V]	Stromdichte [mA/cm ²]	Füllfaktor	Effizienz
25 %	0,39 ± 0,13	14 ± 3	0,34 ± 0,09	2,20 ± 0,9 %
30 %	0,35 ± 0,09	16 ± 3	0,40 ± 0,05	2,30 ± 0,7 %
40 %	0,39 ± 0,04	16 ± 1	0,37 ± 0,03	2,34 ± 0,4 %
50 %	0,40 ± 0,02	16 ± 1	0,37 ± 0,02	2,34 ± 0,2 %
60 %	0,25 ± 0,17	11 ± 8	0,23 ± 0,15	1,37 ± 1,1 %
70 %	0,01 ± 0,01	0,1 ± 0,2	0,07 ± 0,18	0 %

Die Versuchsreihen wurden in Zusammenarbeit mit Frau D. Ehlert (CAN GmbH) durchgeführt. Zum Bau dieser Schottky-QD-Solarzellen wurde eine PANI-Schicht verwendet, welche mithilfe der 1:1 verdünnten PANI-Lösung „D1022W-1“ hergestellt wurde. Des Weiteren wurde die PbS-Schicht hier mithilfe von vier Rotationsbeschichtungsschritten mit einer Nanopartikelösung der Konzentration 80 mg/mL hergestellt. Dabei wurden PbS-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 4 nm verwendet (vergleiche Abb. 3.17). Der verwendete Linker war hierbei EDT.

Aufgeführt sind jeweils Mittelwerte und zugehörige Standardabweichungen der entsprechenden Kenngröße von 21 Zellen aus drei unabhängigen Herstellungsprozessen pro Luftfeuchtigkeit. Die Luftfeuchtigkeit variierte dabei von 25 % bis 70 %. Die Werte zeigen zunächst bis zu einer Luftfeuchtigkeit von 50 % relativ konstante Ergebnisse. Die Effizienzen und die übrigen Kenngrößen sinken jedoch bei höherer Luftfeuchtigkeit stark ab. Bei einer Luftfeuchtigkeit von 70 % war die Herstellung von funktionsfähigen QD-Solarzellen nicht mehr möglich.

Jedoch kam es nicht nur bei einer hohen Luftfeuchtigkeit (ab 60 %) zu einer Verschlechterung der Zellperformanz. Auch eine niedrige Luftfeuchtigkeit hatte einen erheblichen Einfluss auf die Herstellung der QD-Solarzellen. So war die Reproduzierbarkeit der Zelleffizienzen bei geringer Luftfeuchtigkeit schlechter als bei höherer. Die folgende Abbildung 3.25 zeigt die ermittelten Effizienzen der unter verschiedenen Luftfeuchtigkeiten hergestellten QD-Solarzellen mit den zugehörigen Standardabweichungen.

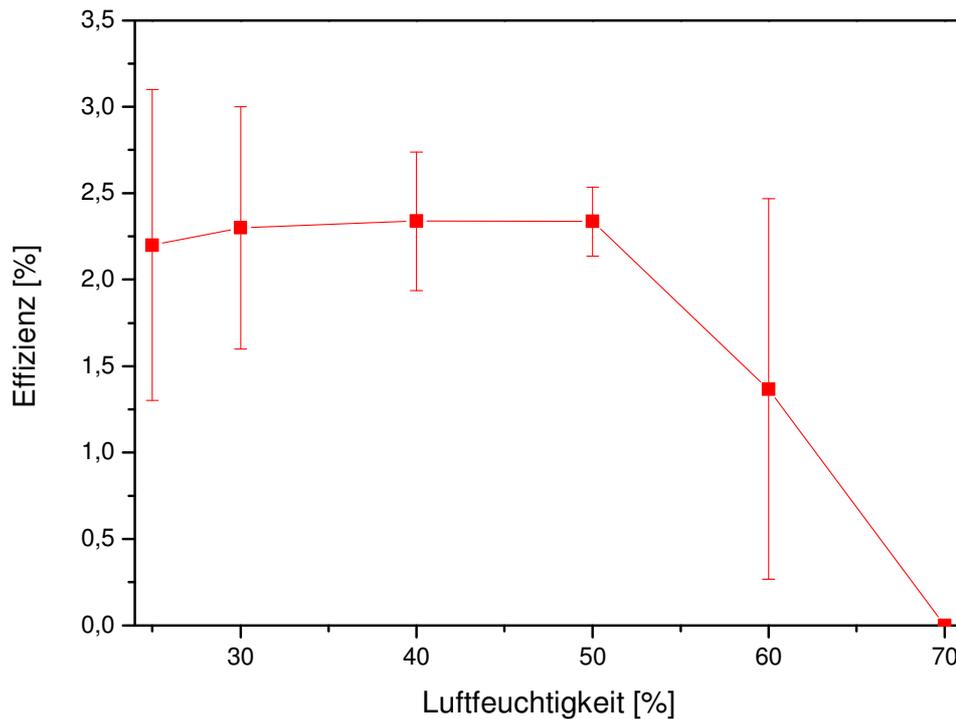


Abbildung 3.25: Abhängigkeit der Effizienz von der während des Herstellungsprozesses eingestellten Luftfeuchtigkeit. Gezeigt sind Mittelwerte aus jeweils 21 Zellen aus drei unabhängigen Herstellungsprozessen pro Luftfeuchtigkeit mit den zugehörigen Standardabweichungen.

Es ist zu erkennen, dass sich die Standardabweichungen der ermittelten Effizienzen bis zu einer Luftfeuchtigkeit von 50 % von 0,9 % auf einen Wert von 0,2 % verringern. Diese Versuche zeigen somit eine starke Abhängigkeit der Zellperformanz von der herrschenden Luftfeuchtigkeit während des Herstellungsprozesses und erklären die beobachteten Unregelmäßigkeiten.

Zu erklären sind diese Ergebnisse durch das verwendete Rotationsbeschichtungsverfahren. Die Herstellung der Filme mit dieser Methode ist sehr stark von den Verdampfungseigenschaften des verwendeten Lösungsmittels abhängig. Eine Variation der Luftfeuchtigkeit hat hierauf starken Einfluss und führt damit zu unterschiedlichen Filmbildungseigenschaften. Aus diesem Grund befassen sich die folgenden Kapitel mit möglichen alternativen Herstellungsverfahren für QD-Solarzellen.

3.2 Herstellung von PbS-QD-Solarzellen mithilfe der elektrochemischen Abscheidung

Aufgrund der starken Abhängigkeit des bisherigen Herstellungsprozesses mithilfe des sequentiellen Rotationsbeschichtungsverfahrens von atmosphärischen Schwankungen ist es für eine zukünftige Forschung und Entwicklung auf diesem Gebiet notwendig, ein belastbareres Herstellungsverfahren zu entwickeln. Eine Möglichkeit atmosphärische Schwankungen zu umgehen ist es, den Herstellungsprozess komplett unter Schutzgas durchzuführen. Da es bei dieser Herstellungsmethode jedoch im Fall von PbS-Nanopartikelfilmen zu einem n-halbleitenden Charakter der Schichten kommt^[30], scheidet diese Möglichkeit aus.

Eine andere Möglichkeit bestünde darin, während des Herstellungsprozesses einen Kontakt der Filme und der Atmosphäre stark einzuschränken. Dies ermöglicht die elektrochemische Abscheidung von suspendierten PbS-Nanopartikeln. Des Weiteren könnte bei dieser Methode auf laufende Ligandenaustauschreaktionen während des Herstellungsprozesses verzichtet werden. Auch eine Kontrolle über die Dicke der abgeschiedenen Schichten wäre durch eine Variation der Beschichtungsdauer leicht zu realisieren. Im direkten Vergleich zur Rotationsbeschichtung käme es bei der Herstellung von vergleichbaren Filmen durch die elektrochemische Abscheidung auch zu einem geringeren Verbrauch an Nanopartikeln.

Als Grundlage für die Ergebnisse, die in diesem Kapitel vorgestellt werden, diente eine Veröffentlichung von A. Bettelheim et al. aus dem Jahr 1987.^[64] Hier wurde gezeigt, dass sich Filme von mit Amino- bzw. Hydroxidgruppen substituierten Tetraphenylporphyrinen mithilfe einer elektrochemischen Polymerisationsreaktion an einer Elektrode herstellen lassen.

Um dieses Verfahren auf die Abscheidung von Nanopartikeln zu übertragen, mussten zunächst geeignete Liganden ermittelt werden. Als besonders aussichtsreiche Liganden wurden dabei das *p*-Aminothiophenol und das *p*-Mercaptophenol angesehen. Da Thiole sehr gute Bindungen mit der Oberfläche von Bleisulfid-Nanopartikeln eingehen (siehe Abschnitt 3.1), sollte es auch im Fall von *p*-Aminothiophenol und *p*-Mercaptophenol zu einer Anlagerung an der Oberfläche kommen. Wie bei den Arbeiten von A. Bettelheim würden dann die freien Amino- bzw. Hydroxidgruppen die Oberfläche der Partikel bilden. Ein

aromatisches Grundgerüst des Liganden wurde gewählt, um eine möglichst gute Leitfähigkeit der resultierenden Filme zu gewährleisten.

Zunächst galt es, ein geeignetes Lösungsmittel für die in Abschnitt 5.6.1 dargestellte Ligandenaustauschreaktion mit *p*-Aminothiophenol oder *p*-Mercaptophenol zu finden. Hierzu wurde getestet in welchem Lösungsmittel sich die Liganden gut lösen. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in der Tabelle 3.4 zusammengefasst:

Tabelle 3.4: Löslichkeitszustände der für die elektrochemische Abscheidung in Frage kommenden Liganden.

	<i>p</i> -Aminothiophenol	<i>p</i> -Mercatophenol
Methanol	nicht löslich	löslich
Ethanol	löslich	löslich
Acetonitril	nicht löslich	nicht löslich
Toluol	nicht löslich	nicht löslich
<i>n</i>-Octan	nicht löslich	nicht löslich
demin. Wasser	nicht löslich	nicht löslich
Dichlormethan	gut löslich	gut löslich
Dimethylsulfoxid	gut löslich	gut löslich

Da sich sowohl des *p*-Aminothiophenol als auch das *p*-Mercaptophenol in Ethanol, Dimethylsulfoxid und Dichlormethan lösten, wurden die Austauschreaktion in diesen Lösungsmitteln durchgeführt.

Die Ligandenaustauschreaktionen wurden jeweils direkt vor dem Einsatz in der elektrochemischen Abscheidung durchgeführt. Hierzu wurde der Ligand in dem jeweiligen Lösungsmittel vorgelegt, gerührt und anschließend die mit Ölsäure stabilisierten PbS-Nanopartikel zugegeben (vergleiche Abschnitt 5.6.1). Da es im Fall von Ethanol als Lösungsmittel zu einer kolloidalen Lösung der Partikel kam und die Partikel ohne einen Ligandenaustausch in Ethanol ausfallen würden, konnte angenommen werden, dass der Austausch erfolgreich war. Um zu überprüfen, ob es während der Reaktion zu Agglomerationen gekommen war, wurde der hydrodynamische Durchmesser der suspendierten Partikel mithilfe der dynamischen Lichtstreuung (vergleiche Abschnitt 5.2.6) bestimmt.

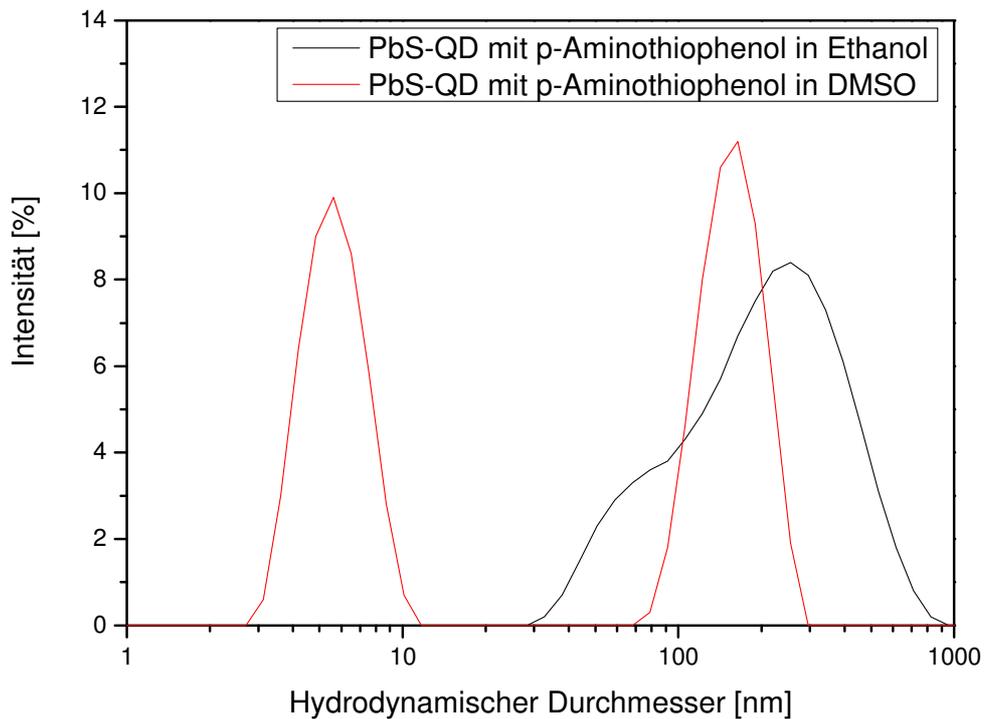


Abbildung 3.26: Vergleich der resultierenden hydrodynamischen Durchmesser der mit p-Aminothiophenolliganden belegten PbS-Nanopartikel aus verschiedenen Austauschreaktionen (schwarz: Austauschreaktion in Ethanol, rot: Austauschreaktion in DMSO).

Der hydrodynamische Durchmesser der Partikel, bei denen der Ligandenaustausch in Ethanol durchgeführt wurde, liegt im Mittel bei etwa 300 nm. Da die Partikel vor der Austauschreaktion mit Ölsäureliganden in *n*-Oktan einen hydrodynamischen Durchmesser von 13 nm aufwiesen, kann davon ausgegangen werden, dass es während des Austausches zu einer Agglomeration der Partikel gekommen ist. Auch bei den Partikeln, bei denen der Austausch in Dimethylsulfoxid durchgeführt wurde, konnte eine Agglomeration beobachtet werden. Hier zeigt sich neben einem hydrodynamischen Durchmesser von etwa 180 nm ein weiterer Durchmesser von 6 nm. Ein hydrodynamischer Durchmesser von 6 nm weist hierbei auf partikulär suspendierte Nanopartikel hin. Leider ist es im Rahmen dieser Arbeit auch durch den Einsatz von einer Vielzahl an Variationen im Bereich des Lösungsmittels und der verwendeten Liganden nicht gelungen, eine Agglomeration der Partikel während der Ligandenaustauschreaktion vollständig zu verhindern.

Dennoch konnte trotz der stattfindenden Agglomeration der Partikel während des Ligandenaustausches eine elektrochemische Abscheidung der Partikel auf einem mit ITO

beschichteten Glaträger realisiert werden. Hierbei erwiesen sich die Filme, welche aus einer ethanolischen Partikellösung abgeschieden wurden, als besonders geeignet. Zwar kam es auch bei der Verwendung von Dichlormethan und Dimethylsulfoxid zu einer Abscheidung von Partikeln, jedoch lieferten diese Ergebnisse sehr inhomogene Filme, die sich bereits beim Entfernen des Glaträgers aus der kolloidalen Lösung zu großen Teilen wieder von der Oberfläche lösten.

Um ein mögliches Ausfallen oder eine fortschreitende Agglomeration der Partikel zu verhindern, wurde die elektrochemische Abscheidung direkt nach der Ligandenaustauschreaktion durchgeführt. Hierzu wurde eine Arbeitselektrode bestehend aus einem mit ITO beschichteten Glaträger eine Gegenelektrode (Platinnetz) und eine Referenzelektrode (Silberdraht) in die Partikellösung getaucht. Anschließend wurde eine sich wiederholende Dreiecksspannung im Bereich von -1 bis 0 V angelegt und diese mit einer Geschwindigkeit von 0,1 V/s 300 mal durchlaufen (vergleiche Abschnitt 5.6.2).



Abbildung 3.27: Abbildung eines mit ITO beschichteten Glaträgers auf dessen Oberfläche mithilfe der elektrochemischen Abscheidung ein PbS-Nanopartikelfilm aufgebracht wurde.

Die Abbildung 3.27 zeigt die Aufnahme eines durch die elektrochemische Abscheidung auf einem mit ITO beschichteten Glaträger hergestellten PbS-Nanopartikelfilms. Zur Herstellung dieses Films wurden PbS-Nanopartikel verwendet, bei denen zuvor ein Ligandenaustausch von Ölsäure mit *p*-Mercaptophenol in ethanolischer Lösung durchgeführt wurde.

Obwohl das Substrat während der Beschichtung zu etwa drei Vierteln eingetaucht war, kam es nur zu einer ungleichmäßigen Beschichtung. Der Grund hierfür war die nicht parallele

Anordnung der Arbeits- mit der Gegenelektrode. In den folgenden Versuchen wurden diese Elektroden mithilfe eines angefertigten Halters immer parallel mit einem Abstand von 2 mm in die Lösung getaucht. Wie auf der Abbildung 3.29 zu erkennen führte dies zu einer homogeneren Beschichtung der Arbeitselektrode.

Um die Absorptionseigenschaften der hergestellten PbS-Nanopartikelfilme mit denen der Nanopartikel in kolloidaler Lösung zu vergleichen, wurden Absorptionsspektren der verwendeten Partikel vor dem Ligandenaustausch und des hergestellten PbS-Nanopartikelfilms (vergleiche Abb. 3.27) erstellt.

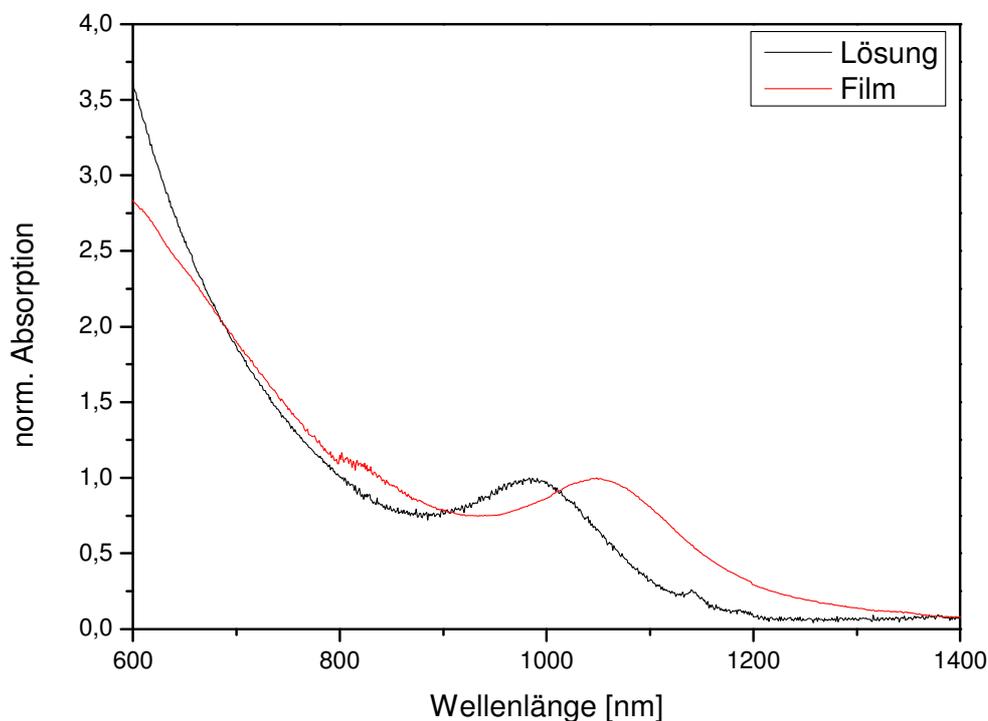


Abbildung 3.28: Vergleich der Absorption von gelösten PbS-Nanopartikeln mit der Absorption eines durch die elektrochemische Abscheidung hergestellten PbS-Nanopartikelfilms.

Die Absorptionsspektren der Filme wurden mithilfe einer Ulbrichtkugel (siehe Abschnitt 5.2.5) aufgenommen.

Beide Absorptionsspektren zeigen ein ausgeprägtes erstes Absorptionsmaximum, was auf eine relativ enge Größenverteilung der untersuchten Partikel hindeutet. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Partikel sowohl die Ligandenaustauschreaktion, als auch die elektrochemische Abscheidung ohne einen Verlust der Quantisierung überstanden haben.

Des Weiteren ist eine Verschiebung des ersten Absorptionsmaximums von den suspendierten Partikeln (982 nm) zu den Partikeln im Film (1049 nm) von knapp 60 nm hin zu längeren Wellenlängen zu erkennen.

Um eine Solarzelle mithilfe der elektrochemischen Abscheidung herzustellen, wurden geätzte Arbeitselektroden verwendet. In der folgenden Abbildung 3.29 sind ein Lichtbild und eine REM-Aufnahme der Oberfläche der fertigen Solarzelle dargestellt.

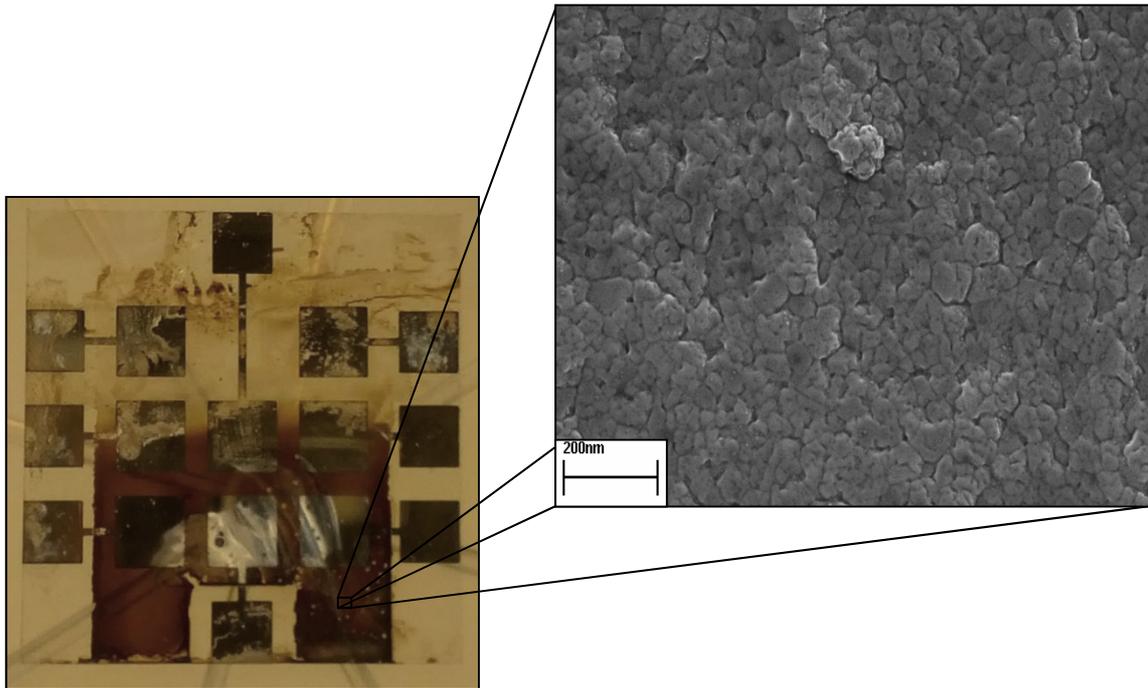


Abbildung 3.29: Foto und REM-Aufnahme der mithilfe der elektrochemischen Abscheidung hergestellten PbS-QD-Solarzelle.

Auf der Abbildung der Solarzelle (links) ist gut zu erkennen, dass der PbS-Nanopartikelfilm sich nur auf dem verbliebenen ITO des Glasträgers gebildet hat. Das obere Ende des Films (Mitte des Glasträgers) markiert dabei den Bereich bis zu dem der Glasträger während der Beschichtung in die Partikellösung eingetaucht war.

Da es sich bei diesem Aufbau um eine Schottky-Solarzelle handelte, wurde als Material für die Topoelektrode Aluminium verwendet. Für das Solarzellendesign wurde der Designtyp 3 verwendet (vergleiche Abschnitt 3.1.1).

Die REM-Aufnahme der Oberfläche zeigt eine relativ raue Struktur. Da es bereits bei der Herstellung der Partikellösung für die elektrochemische Abscheidung zu einer Agglomeration

der Partikel gekommen war, war dies jedoch zu erwarten. Die Größenordnung der auf der REM-Aufnahme zu erkennenden Strukturen stimmt dabei sehr gut mit der Größenordnung der sich beim Ligandenaustausch gebildeten Agglomerate überein.

Diese raue Oberfläche ist auch auf dem in Abbildung 3.30 dargestellten Höhenprofil der Nanopartikelschicht gut zu erkennen.

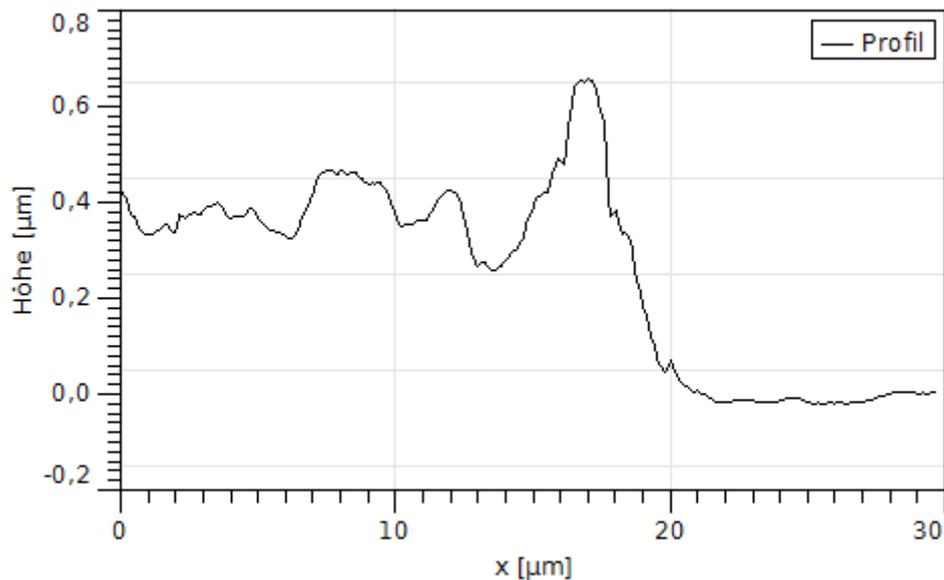


Abbildung 3.30: Höhenprofil des mithilfe der elektrochemischen Abscheidung hergestellten PbS-Nanopartikelfilms.

Aufgrund der Probenvorbereitung kam es am Rand der angeritzten Stelle zu einer Anhäufung der Nanopartikel. Die Schichtdicke des hergestellten PbS-Nanopartikelfilms liegt bei etwa 400 nm. Dies liegt zwar über den mithilfe der Rotationsbeschichtung hergestellten Schichtdicken, jedoch konnten nur so durchgängige Filme realisiert und somit Kurzschlüsse zwischen der ITO- und der Aluminiumelektrode verhindert werden.

In der Abbildung 3.31 ist die Strom-Spannungskennlinie einer Zelle der in Abbildung 3.29 gezeigten Solarzelle sowohl im unbeleuchteten als auch im beleuchteten Zustand abgebildet.

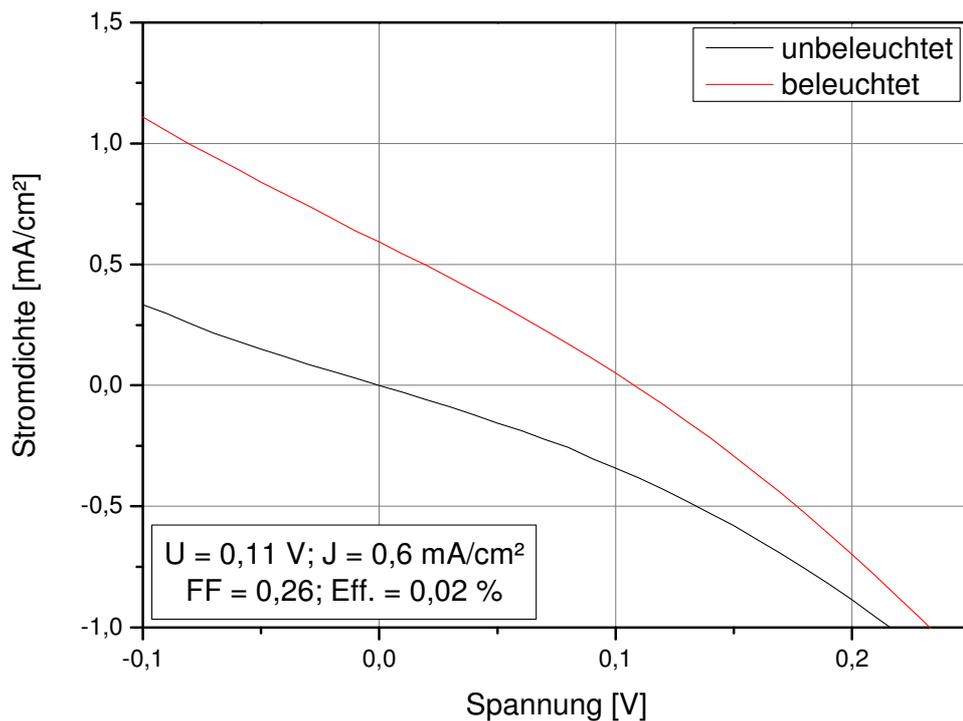


Abbildung 3.31: Strom-Spannungskennlinie der mithilfe von *p*-Mercaptophenol durch die elektrochemische Abscheidung hergestellten Schottky-QD-Solarzelle.

Der ermittelte Füllfaktor liegt mit einem Wert von 0,26 relativ niedrig. Dies weist auf eine schlechte Leitfähigkeit des Partikelfilms bzw. auf hohe Kontaktwiderstände innerhalb der Solarzelle hin. Die damit verbundenen Widerstände wirken sich zum Beispiel auch negativ auf die zu erreichende Kurzschlussstromdichte (hier: 0,6 mA/cm²) aus.

Des Weiteren zeigt die im unbeleuchteten Zustand aufgenommene Kennlinie einen fast symmetrischen Verlauf. Dies zeigt an, dass die Raumladungszone der Solarzelle nur sehr schwach ausgeprägt ist und somit eine Ladungstrennung nur in einem begrenzten Umfang stattfinden kann. Wahrscheinliche Gründe hierfür sind, durch die inhomogene Schichtbildung hervorgerufene kurze leitfähige Pfade durch die aktive Schicht oder ein schlechter Kontakt der PbS-Partikel zur Aluminiumelektrode (vergleiche Abschnitt 2.2).

Um eine bessere Vergleichbarkeit der erreichten Effizienzen sicherzustellen, wurde eine Solarzelle mit dem gleichen Partikel-Ligandensystem mithilfe der sequentiellen Rotationsbeschichtung hergestellt. Hierzu wurden zunächst die mit Ölsäure stabilisierten PbS-Nanopartikel (vergleiche Abb. 3.28) auf das Substrat aufgebracht und anschließend ein

Ligandenaustausch mit *p*-Mercaptophenol durchgeführt. Diese Referenzzelle hatte eine Schichtdicke der aktiven Schicht von 200 nm und lieferte eine Effizienz von 0,24 % (FF = 0,31; $U = 0,33$ V; $J = 2,3$ mA/cm²).

Obwohl die Effizienz der mithilfe der elektrochemischen Abscheidung hergestellten Solarzelle mit 0,02 % nur etwa 10 % der Effizienz der Referenzzelle erreichte, kann dies als Erfolg angesehen werden. So ist dies der Nachweis, dass die elektrochemische Abscheidung zur Herstellung der aktiven Schicht einer QD-Solarzelle prinzipiell geeignet ist.

Auch die Verwendung des *p*-Aminothiophenols als Ligand führte zu der Bildung eines PbS-Nanopartikelfilms. Die Abscheidung der Nanopartikel erfolgte hierbei analog zu der Herstellungsmethode mit *p*-Mercaptophenol. Die Abscheidung wurde jedoch in einem Spannungsbereich von -1 bis -1,2 V und unter der Verwendung eines Platindrahts als Referenzelektrode durchgeführt. In Abbildung 3.32 ist eine charakteristische Strom-Spannungskennlinie einer mithilfe der elektrochemischen Abscheidung unter der Verwendung von *p*-Aminothiophenol als Ligand hergestellten PbS-QD-Solarzelle zu sehen.

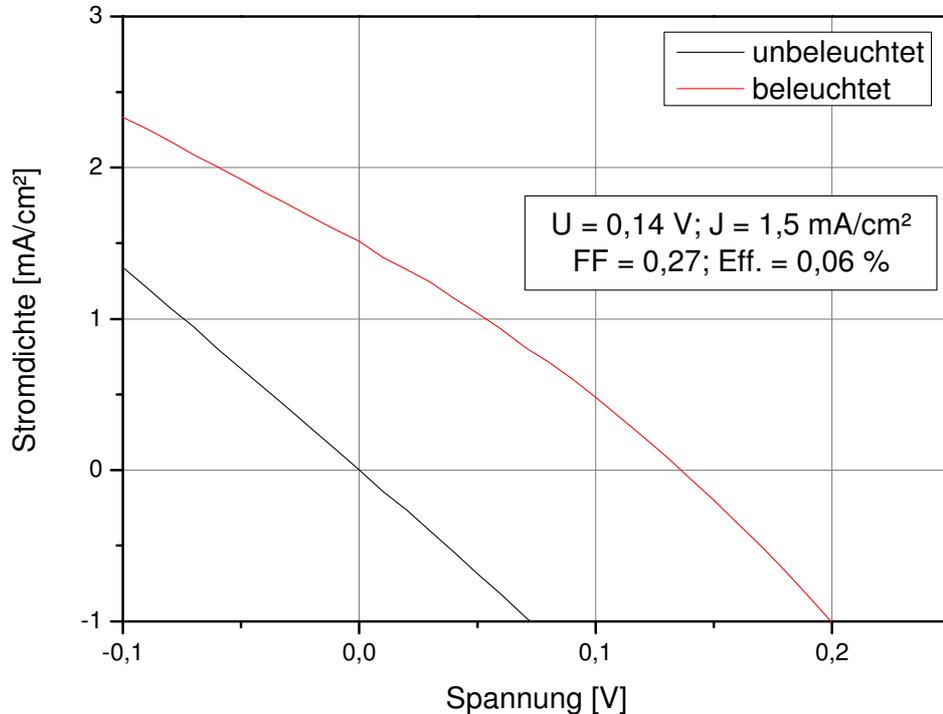


Abbildung 3.32: Strom-Spannungskennlinie einer mithilfe der elektrochemischen Abscheidung unter der Verwendung von *p*-Aminothiophenol als Ligand hergestellten Schottky-QD-Solarzelle.

Der Verlauf der gezeigten Kennlinien ähnelt in ihrer Charakteristik stark der in Abbildung 3.31 gezeigten Kennlinien einer QD-Solarzelle mit *p*-Mercaptophenol. Die zuvor diskutierten ausschlaggebenden Faktoren für diesen Verlauf können somit auch auf diesen Solarzelltyp übertragen werden.

Auch hier wurde aufgrund einer besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse eine Referenzzelle mithilfe des sequentiellen Rotationsbeschichtungsverfahrens hergestellt. Die Effizienz dieser Referenzzelle betrug dabei 0,04 % (FF = 0,30; U = 0,38 V; J = 0,3 mA/cm²).

Obwohl dies dafür spricht, dass der verwendete Ligand nicht besonders gut für die Herstellung von QD-Solarzellen durch das Rotationsbeschichtungsverfahren geeignet ist, zeigt es, dass mithilfe der elektrochemischen Abscheidung von Beginn an vergleichbare Solarzellen mit ähnlichen Effizienzen (0,06 %) hergestellt werden können.

Um zu zeigen, dass die erfolgreiche Abscheidung der Filme nicht auf die als Arbeitselektroden verwendeten mit ITO beschichteten Glasträger limitiert ist, wurden auch QD-Solarzellen mit einem p-n-Übergang hergestellt. Hierzu musste auf die Oberfläche der Elektrode zunächst eine TiO₂-Schicht abgeschieden werden. Dies erfolgte nach der in Abschnitt 5.5.1 beschriebenen Arbeitsanweisung unter der Verwendung der TiO₂-Nanopartikellösung „Ti-Nanoxide T-L/SC“ der Firma Solaronix. Anschließend wurde ein PbS-Nanopartikelfilm mithilfe der elektrochemischen Abscheidung unter der Verwendung von *p*-Aminothiophenol als Ligand auf die TiO₂-Schicht aufgebracht. Als Topelektrode wurde nun eine 125 nm dicke Goldschicht thermisch aufgedampft (vergleiche Abschnitt 5.5.3). Das hierbei verwendete Zelldesign war der Designtyp 4 (siehe Abschnitt 5.1.1). Die Abbildung 3.33 zeigt eine charakteristische Strom-Spannungskennlinie einer auf diese Weise hergestellten p-n-QD-Solarzelle.

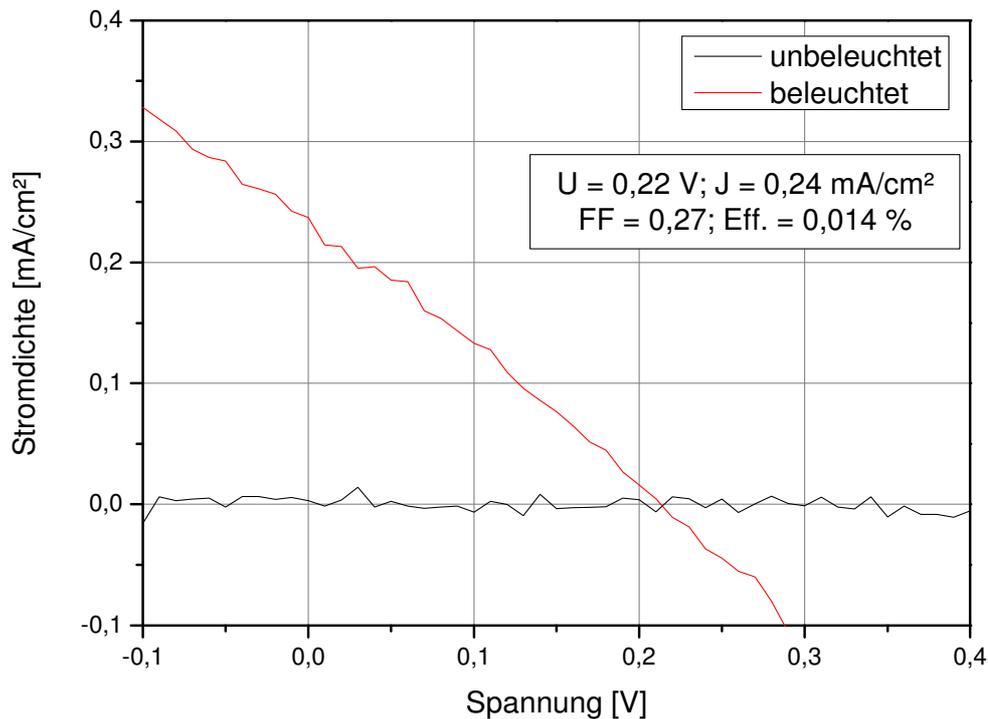


Abbildung 3.33: Strom-Spannungskennlinie der mithilfe von *p*-Aminothiophenol durch die elektrochemische Abscheidung hergestellten p-n-Solarzelle.

Die ermittelte Effizienz von 0,014 % zeigt, dass die Methode der elektrochemischen Abscheidung auch auf anderen Elektrodenoberflächen, wie z.B. TiO₂ angewendet werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten keine tiefgreifenden Optimierungsarbeiten auf diesem Gebiet durchgeführt werden. Dennoch wurde durch die Herstellung mehrerer unterschiedlich aufgebauter QD-Solarzellprototypen gezeigt, dass die elektrochemische Abscheidung von Nanopartikeln für dessen Herstellung geeignet ist. Dabei konnte gezeigt werden, dass diese Methode sowohl mit verschiedenen Liganden (*p*-Mercaptophenol und *p*-Aminothiophenol) als auch auf unterschiedlichen Untergründen (ITO und TiO₂) anwendbar ist. Dieser breite Anwendungsbereich könnte es auch ermöglichen, sehr viel komplexere Strukturen, wie sie zum Beispiel bei Tandem-Solarzellen zum Einsatz kommen, mithilfe der elektrochemischen Abscheidung zu realisieren.

Zukünftige Arbeiten auf diesem Gebiet sollten sich neben einer allgemeinen Optimierung der Filmbildungseigenschaften auch mit einer Aufklärung des Abscheidungsmechanismus befassen. So konnte bisher nicht geklärt werden, ob die Abscheidung der Nanopartikel, wie

es in der Veröffentlichung von A. Bettelheim et al.^[64] beschrieben ist durch eine Polymerisationsreaktion oder durch elektrostatische Effekte zustande gekommen ist.

3.3 Herstellung von hochleitfähigen PbS-QD-Filmen mithilfe von Tetrazolliganden

Im Laufe der letzten Jahre stellten die verwendeten Liganden einen besonderen Schwerpunkt in der Forschung und Entwicklung von QD-Solarzellen dar. So zeigte sich, dass neben der Verwendung von Liganden mit verschiedenen funktionalen Ankergruppen auch die Länge der Liganden einen starken Einfluss auf die Effizienzen der Zellen hat. Die Entwicklung der Liganden verlief dabei von bifunktionalisierten Aromaten über bi- bzw. unterschiedlich funktionalisierten C2-Alkanen bis hin zur Verwendung von Halogeniden.^{[30], [54], [56], [63], [65]} Neben der Variation der Partikeleigenschaften wie etwa der Stabilität, der Absättigung von Fehlstellen oder des Dotierungsgrades rückten die Partikel also im Laufe der letzten Jahre durch die Verwendung von immer kürzer verwendeten Liganden in den hergestellten Filmen immer näher zusammen. Hierdurch kam es zu einer verbesserten Leitfähigkeit der Filme. Bei einem geringeren Abstand der Partikel innerhalb des Filmes können die Ladungen leichter von einem Partikel zum anderen gelangen. Die Abstände zwischen den Partikeln stellen dabei wiederkehrende Widerstände entlang des Ladungstransportweges durch die Filme dar.

Um diese Widerstände zu minimieren, könnten zum Beispiel Liganden verwendet werden, bei denen die Molekülorbitallage auf die entsprechenden Bandkantenlage der verwendeten Partikel abgestimmt ist.^[66] Durch dieses Verfahren müsste für den Einsatz in einer Solarzelle sowohl die Loch- als auch die Elektronenleitung mithilfe dieser Liganden sichergestellt werden. Die Entwicklung derartiger Systeme wäre jedoch sehr aufwendig und nicht zwangsläufig auf unterschiedliche Partikelsysteme übertragbar.

Eine andere Möglichkeit die elektrischen Widerstände zu minimieren ist es, auf Liganden im Film vollständig zu verzichten und somit einen direkten Kontakt zwischen den einzelnen Partikeln zu ermöglichen. Um derartige Filme herzustellen, können zum Beispiel Tetrazolliganden verwendet werden, welche sich nach dem Herstellen der Filme thermisch entfernen lassen.^[67] Hierbei zersetzen sich die Tetrazole bei entsprechenden Temperaturen und können in Form von flüchtigen Verbindungen wie Kohlenstoffdisulfid, Cyanogen oder Stickstoff aus den Filmen entweichen.^[68]

Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit der Herstellung und Charakterisierung von hochleitfähigen PbS-Nanopartikelfilmen unter der Verwendung von thermisch instabilen 1-Ethyl-5-thiotetrazolliganden.

Zunächst musste eine Ligandenaustauschreaktion entwickelt werden, um die Ölsäureliganden der PbS-Nanopartikel (siehe Abschnitt 5.3.4) gegen die neuen Tetrazolliganden auszutauschen. Da im Zusammenhang mit CIS- bzw. CIGS-Partikeln das 1-Ethyl-5-thiotetrazol bereits erfolgreich als Ligand eingesetzt wurde, kam dieser Ligand auch hier zum Einsatz.^[67]

Für den Ligandenaustausch wurden PbS-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 4 nm verwendet. Hierbei wurden 50 mg der mit Ölsäure belegten Nanopartikel in Chloroform vorgelegt und unter Rühren mit unterschiedlichen Mengen an in Chloroform gelöstem 1-Ethyl-5-thiotetrazol vermischt. Nach 20 Stunden wurden die Nanopartikel durch die Zugabe von *n*-Hexan gefällt und anschließend in Toluol aufgenommen (vergleiche Abschnitt 5.7.1). In der Abbildung 3.34 sind exemplarisch die Ergebnisse der Thermogravimetrischen Analyse von drei Proben zu sehen, welche durch den Einsatz unterschiedlicher Mengen von 1-Ethyl-5-thiotetrazol hergestellt wurden (blau: (1,9 mg); rosa: (8,8 mg); oliv (73,5 mg)). Des Weiteren sind TGA-Messungen des freien 1-Ethyl-5-thiotetrazols und von mit Ölsäure stabilisierten PbS-Nanopartikeln aufgeführt. Die Vermessung der Proben erfolgte unter einer Stickstoffatmosphäre und einer Heizrate von 1 K/min (siehe Abschnitt 5.2.7).

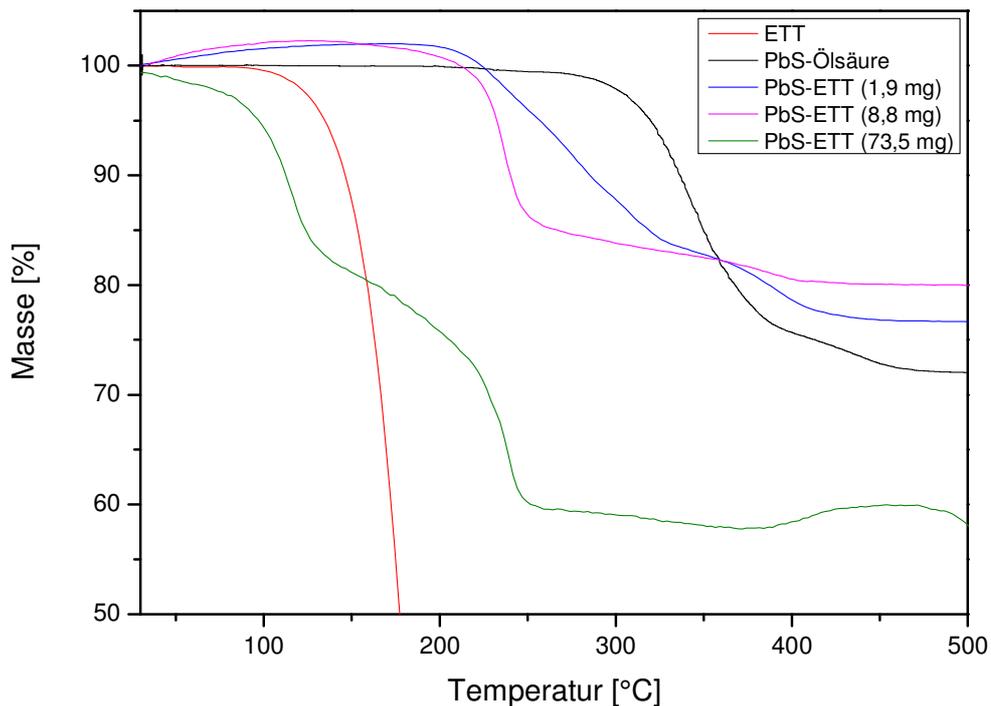


Abbildung 3.34: Ergebnisse der Thermogravimetrischen Analysen von mit 1-Ethyl-5-thiotetrazol und mit Ölsäure belegten PbS-Nanopartikeln, sowie von freiem 1-Ethyl-5-thiotetrazol.

Die Nanopartikelproben, bei denen die Ligandenaustauschreaktion mit 1-Ethyl-5-thiotetrazol durchgeführt wurde, zeigen jeweils zwei relevante Massenverluste. Bei der Probe bei der ein hoher Überschuss an 1-Ethyl-5-thiotetrazol (73,5 mg (oliv)) eingesetzt wurde, liegen diese bei 125 °C und bei 225 °C. Die anderen Beiden (1,9 mg (blau) und 8,8 mg (rosa)) zeigen einen stark ausgeprägten Abfall bei 225 °C und einen Schwächeren bei 360 °C.

Der Massenverlust bei 225 °C, welchen alle drei Proben zeigen, wird hierbei durch den Verlust des 1-Ethyl-5-thiotetrazols hervorgerufen. Die Differenz von etwa 65 °C zu der Zersetzung des freien 1-Ethyl-5-thiotetrazols (rot) kann durch auftretende Bindungskräfte zwischen den Tetrazolliganden und der Partikeloberfläche, erklärt werden.

Der Vergleich mit der TGA-Messung von mit Ölsäure stabilisierten PbS-Nanopartikeln (schwarz) zeigt, dass der Massenverlust bei 360 °C eindeutig dem Verlust der Ölsäure zugeordnet werden kann.

Nur die Proben, bei der zur Ligandenaustauschreaktion 50 mg der Nanopartikel mit 8,8 mg (rosa) bzw. 73,5 mg (oliv) 1-Ethyl-5-thiotetrazol versetzt wurden, zeigten einen nahezu

vollständigen (rosa) bzw. vollständigen (oliv) Ligandenaustausch. Bei diesen Proben kann davon ausgegangen werden, dass die Nanopartikel ausschließlich durch die 1-Ethyl-5-thiotetrazolliganden stabilisiert werden.

Im Vergleich hierzu zeigt die Probe, der zum Ligandenaustausch 1,9 mg (blau) 1-Ethyl-5-thiotetrazol zugegeben wurden, eine klare Mischbelegung aus 1-Ethyl-5-thiotetrazol- und Ölsäureliganden.

Der bei der Probe, welche mit einem hohen Überschuss an 1-Ethyl-5-thiotetrazol (73,5 mg (oliv)) hergestellt wurde, auftretende Massenverlust bei 125 °C ist wahrscheinlich dem überschüssigen 1-Ethyl-5-thiotetrazol zuzuordnen. Eine mögliche Erklärung für die Temperaturverschiebung von etwa 50 °C zum freien 1-Ethyl-5-thiotetrazol (rot) ist dabei eine auftretende Bindung der überschüssigen 1-Ethyl-5-thiotetrazole an Bleikationen, welche sich aus der Partikeloberfläche gelöst haben könnten.

Die folgende Abbildung zeigt die Absorptionsspektren der PbS-Nanopartikel vor (schwarz) und nach (rot) dem Ligandenaustausch mit 1-Ethyl-5-thiotetrazol (50 mg PbS-QD mit 8,8 mg ETT) in Toluol.

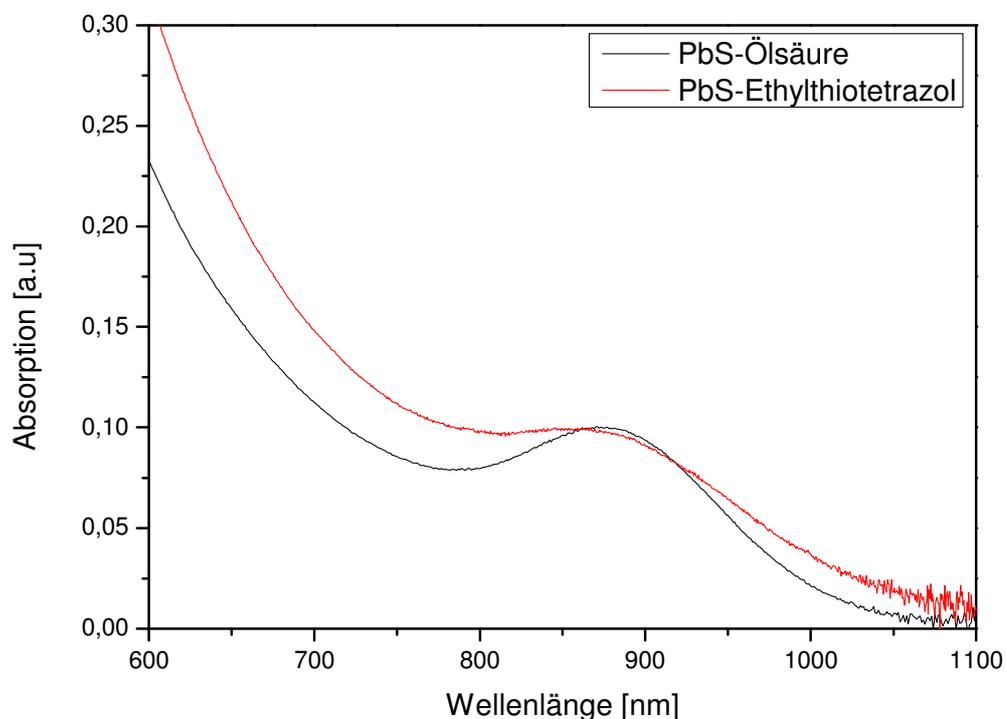


Abbildung 3.35: Absorptionsspektren von PbS-Nanopartikeln mit 1-Ethyl-5-thiotetrazol- (rot) und mit Ölsäureliganden (schwarz).

Es ist zu erkennen, dass das erste Absorptionsmaximum der mit Ölsäure stabilisierten Partikel (schwarz) stärker ausgeprägt ist. Dies weist darauf hin, dass es während der Ligandenaustauschreaktion zu einem Verlust der engen Größenverteilung der Partikel gekommen ist. Dies kann zum Beispiel durch eine schlechtere Stabilisierung der Partikel durch das 1-Ethyl-5-thiotetrazol erklärt werden. Hierdurch kann es zu einer verstärkten Oxidation der Partikeloberfläche bzw. zu einem teilweisen Zusammenwachsen der Partikel während der Austauschreaktion kommen.

Auch auf den folgenden TEM-Aufnahmen von PbS-Nanopartikeln vor und nach der Ligandenaustauschreaktion mit 1-Ethyl-5-thiotetrazol (8,8 mg ETT auf 50 mg PbS-Partikel), ist dieses Verhalten zu erkennen.

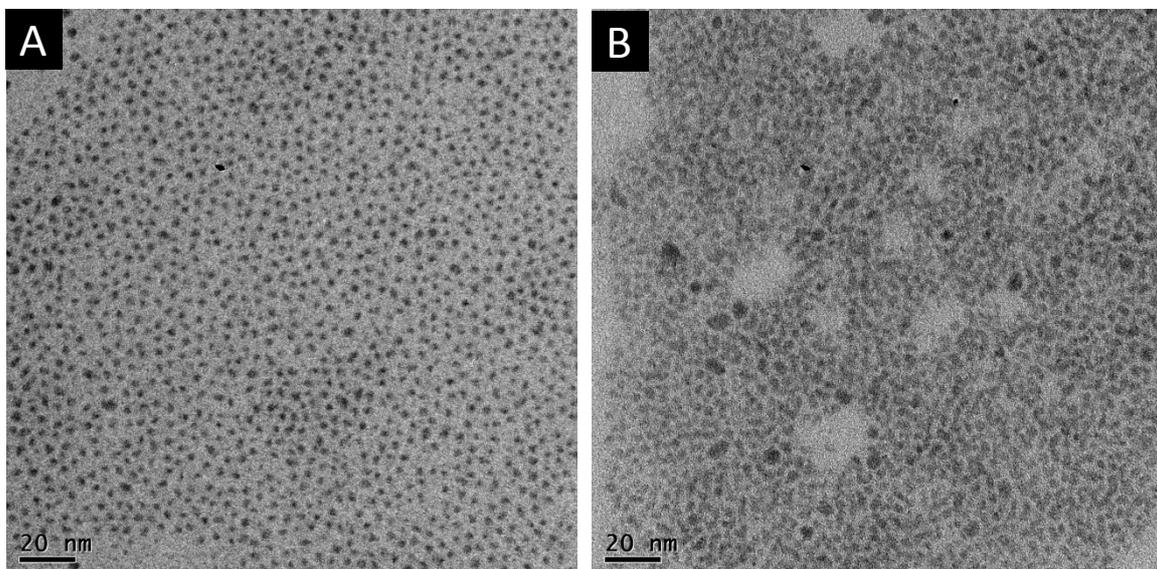


Abbildung 3.36: TEM-Aufnahmen von PbS-Nanopartikeln vor (A) und nach (B) der Ligandenaustauschreaktion mit 1-Ethyl-5-thiotetrazol.

Die Aufnahme der mit Ölsäure stabilisierten Partikel (A) zeigt eine relativ einheitliche Größenverteilung der Partikel. Der Partikeldurchmesser liegt hierbei etwa bei 4 nm. Nach der Ligandenaustauschreaktion (B) variiert die Größe der Partikel von etwa 4 nm bis 8 nm.

Um zu überprüfen, was mit den Nanopartikeln geschieht, wenn sich die Tetrazolliganden thermisch zersetzen, wurden TEM-Aufnahmen der Partikel bei unterschiedlichen Temperaturen angefertigt. Hierzu wurden die Proben mithilfe eines heizbaren Probenträgers auf die entsprechende Temperatur erhitzt. (vergleiche Abschnitt 5.2.3).

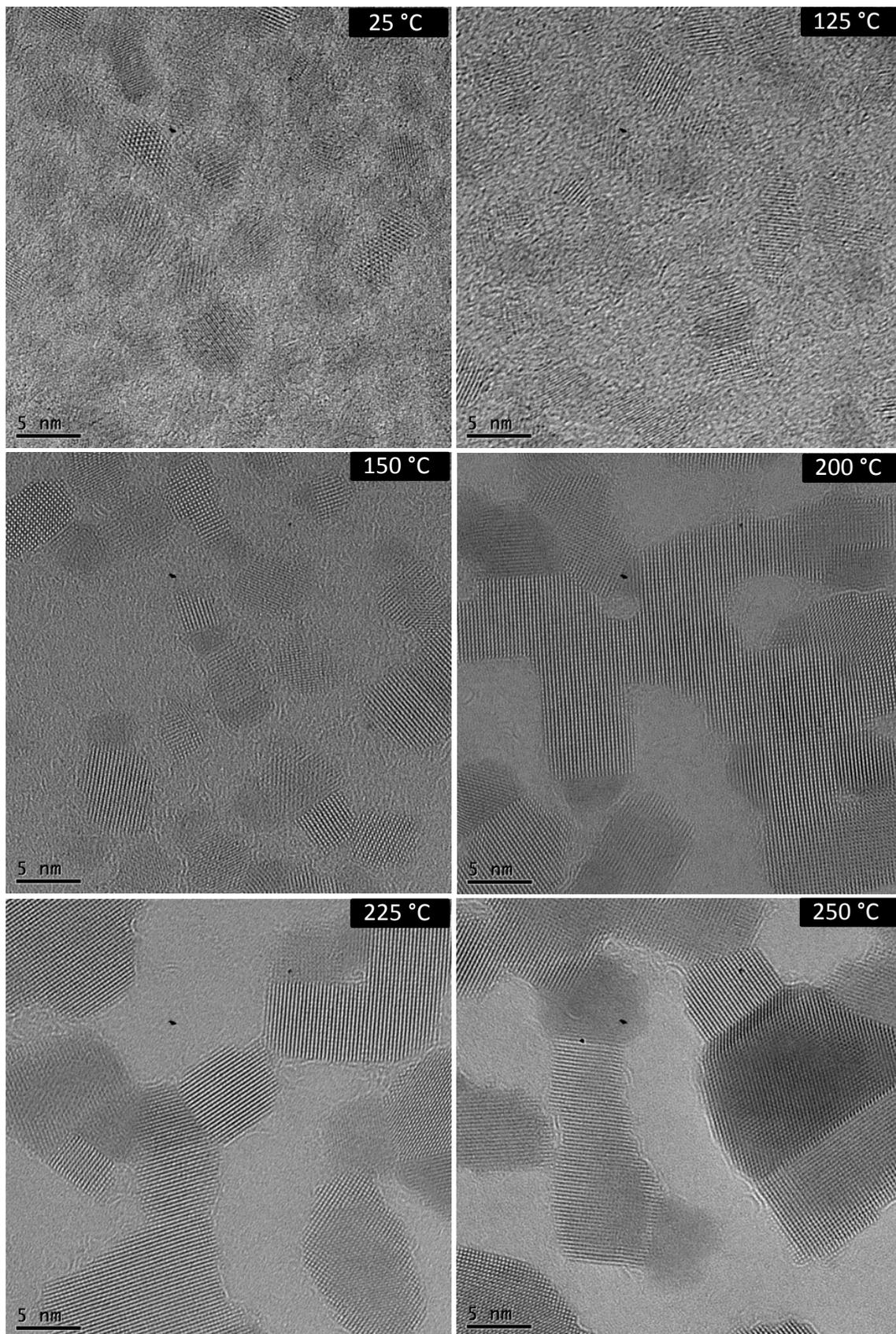


Abbildung 3.37: TEM-Aufnahmen von mit 1-Ethyl-5-thiotetrazol belegten Bleisulfid-Nanopartikeln bei unterschiedlichen Temperaturen.

Bei 25 °C sind die Partikel einzeln zu erkennen. Die Größe variiert dabei von etwa 4 nm bis etwa 8 nm. Ab einer Temperatur von 150 °C kann man ein Wachstum bzw. Verschmelzen der Partikel erkennen. So bilden sich hier Nanopartikel in unterschiedlichen Formen mit ausgedehnten einkristallinen Bereichen genauso wie polykristalline Partikel. Bei einer Temperatur von 200 °C ergeben sich dann einkristalline Strukturen über einen ausgedehnten Bereich (50 – 60 nm). Um diese Strukturen zu erzeugen, müssen mehrere Nanopartikel miteinander verschmolzen sein. Auch die bei 225 °C bzw. 250 °C angefertigten Aufnahmen zeigen ein ähnliches Verhalten.

Diese Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen der TGA-Analysen nahezu überein. Hierbei kam es ab einer Temperatur von 225 °C zu einer Abspaltung der Tetrazolliganden. Jedoch wurden die TGA-Messungen unter Stickstoff und die TEM-Messungen unter Hochvakuum durchgeführt, was die Differenz erklären könnte.

Auch die Auswertung einer durchgeführten SA-Beugung (*selected area*) bei den entsprechenden Temperaturen konnte diese Ergebnisse untermauern. Die Beugungsmuster der Proben wurden hierbei von einem kreisförmigen Bereich der Probe mit einem Durchmesser von 1,2 µm aufgenommen. Um vergleichbare Ergebnisse zu gewährleisten, wurde bei den Messungen darauf geachtet, dass die Partikelbelegung in den untersuchten Bereichen möglichst vollständig war.

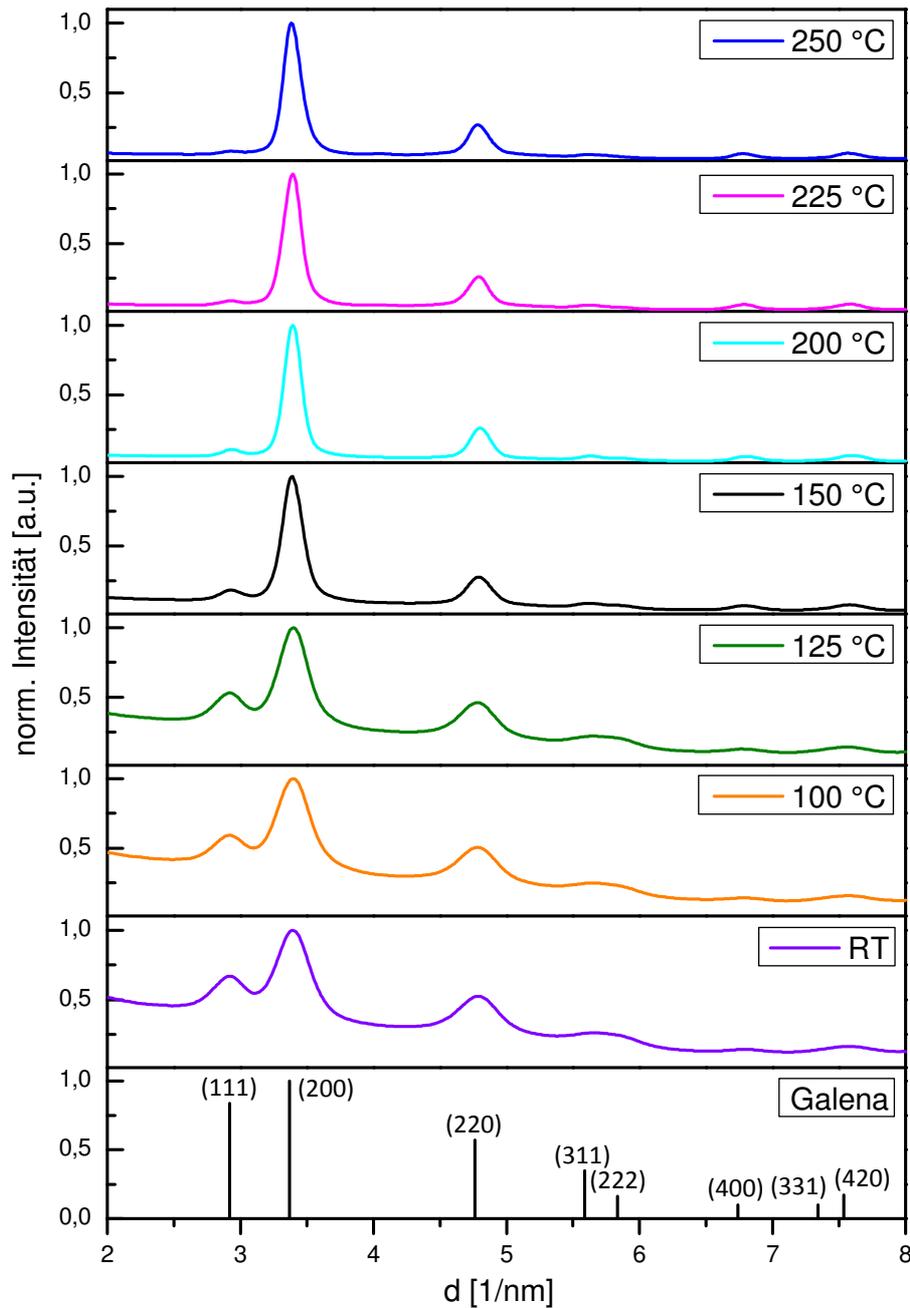


Abbildung 3.38: Auswertung der SA-Beugung von mit 1-Ethyl-5-thiotetrazol belegten PbS-Nanopartikeln bei unterschiedlichen Temperaturen.^[69]

Die Reflexe der vermessenen Probe zeigen einen klaren Trend zur Abnahme der Reflexbreite bei steigenden Temperaturen. Dies zeigt, dass es zu einer Bildung von immer größeren kristallinen Bereichen gekommen ist. Bei einem großen Kristall liefert das entstehende Interferenzmuster einer vermessenen Probe eine bessere Auslöschung der Signale, welche

nicht die Bragg-Bedingungen erfüllen. Dies führt zu einer geringeren Reflexbreite bei großen kristallinen Strukturen.

Des Weiteren ist auf der Abbildung 3.38 zu erkennen, dass sich die Intensität der (111) und (222) Reflexe mit steigender Temperatur verringert. Dies weist auf eine bevorzugte räumliche Ausrichtung der entstehenden Kristalle hin.

Messungen von unterschiedlichen Bereichen der Probe zeigten dabei teilweise abweichende Ergebnisse. So zeigten die Bereiche der Probe in denen sich Monolagen der Partikel gebildet hatten den bereits in Abbildung 3.38 gezeigten Effekt der abnehmenden Reflexintensität einzelner Reflexe. In Bereichen in denen sich die Partikel anhäuferten war dieses Verhalten nicht zu beobachten (siehe Abbildung 3.39 B).

Die Abbildung 3.39 zeigt einen Vergleich zwischen den an unterschiedlichen Bereichen ermittelten Reflexintensitäten.

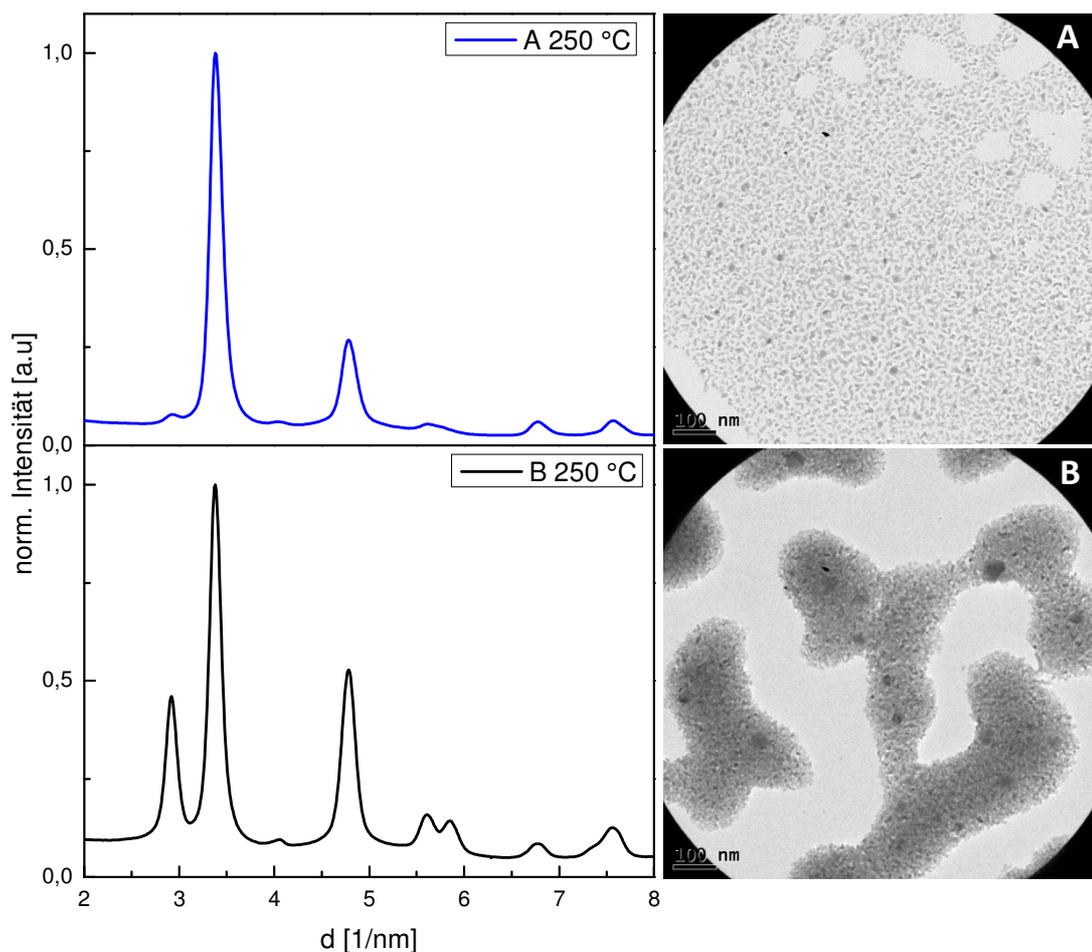


Abbildung 3.39: Auswertung der SA-Beugung von einer Monolage (A) bzw. von übereinander liegenden (B) PbS-Nanopartikeln (Ligand: ETT) bei einer Temperatur von 250 °C.

Die Abbildung zeigt die Auswertungen der SA-Beugungen (links) von den rechts dargestellten Bereichen. Auf den TEM-Aufnahmen ist dabei gut zu erkennen, dass es sich in dem einen Fall um eine Monolage (A) und im anderen Fall um übereinander liegende Partikel handelt.

Da die Abnahme einzelner Reflexintensitäten und somit die bevorzugte räumliche Ausrichtung der Partikel nur in Bereichen einer Monolage stattfindet, kann davon ausgegangen werden, dass die Ausrichtung Templatvermittelt stattfindet. Durch den Verlust der Liganden richten sich die Nanopartikel demnach in bevorzugten Raumrichtungen auf dem Kohlenstofffilm des Probenhalters aus. Auch ein weiteres Verschmelzen der Partikel bei steigenden Temperaturen würde dann bevorzugt in diesen Raumrichtungen erfolgen.

Um sicherzustellen, dass das Zusammenschmelzen der PbS-Partikel tatsächlich durch die Abspaltung der Tetrzolliganden verursacht wurde, wurden auch Vergleichsmessungen mit Partikeln durchgeführt, welche ausschließlich mit Ölsäure stabilisiert waren. Die folgende Abbildung zeigt dabei eine TEM-Aufnahme dieser Partikel bei 220 °C.

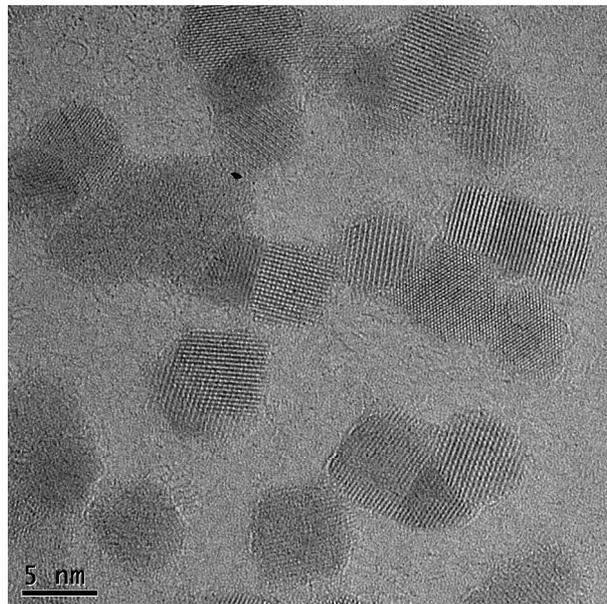


Abbildung 3.40: TEM-Aufnahme von mit Ölsäure belegten Bleisulfid-Partikeln bei 220 °C.

Auf der Aufnahme ist zu erkennen, dass es auch hier zu einem teilweisen Verschmelzen der Nanopartikel gekommen ist. Dieser Effekt ist jedoch im Vergleich zu der mit Tetrzolen belegten Probe sehr viel geringer ausgeprägt. So kam es bei den mit Ölsäure belegten Nanopartikeln selbst bei einer Temperatur von 220 °C kaum zu der Ausbildung großflächiger

einkristalliner Bereiche, während die mit Tetrazolen belegten Partikel dieses Verhalten schon bei einer Temperatur von 200 °C deutlich zeigten. Der Vergleich dieser Proben zeigt demnach klar, dass das Entfernen der Tetrazolliganden ein Verschmelzen der Nanopartikel und die Bildung von großflächigen einkristallinen Bleisulfidstrukturen zur Folge hatte.

Um zu untersuchen, ob dieser Effekt auch bei kompletten PbS-Nanopartikelfilmen zu strukturellen Veränderung führt, wurden vier entsprechende Proben hergestellt und jeweils für eine Stunde bei unterschiedlichen Temperaturen unter Schutzgas (Stickstoff) getempert. Zur Herstellung der Proben wurden die in Chloroform suspendierten Partikel tropfenweise auf mit ITO beschichtete Glaträger gegeben. Sobald das Lösungsmittel verdampft war, wurden die Proben auf die entsprechende Temperatur erhitzt.

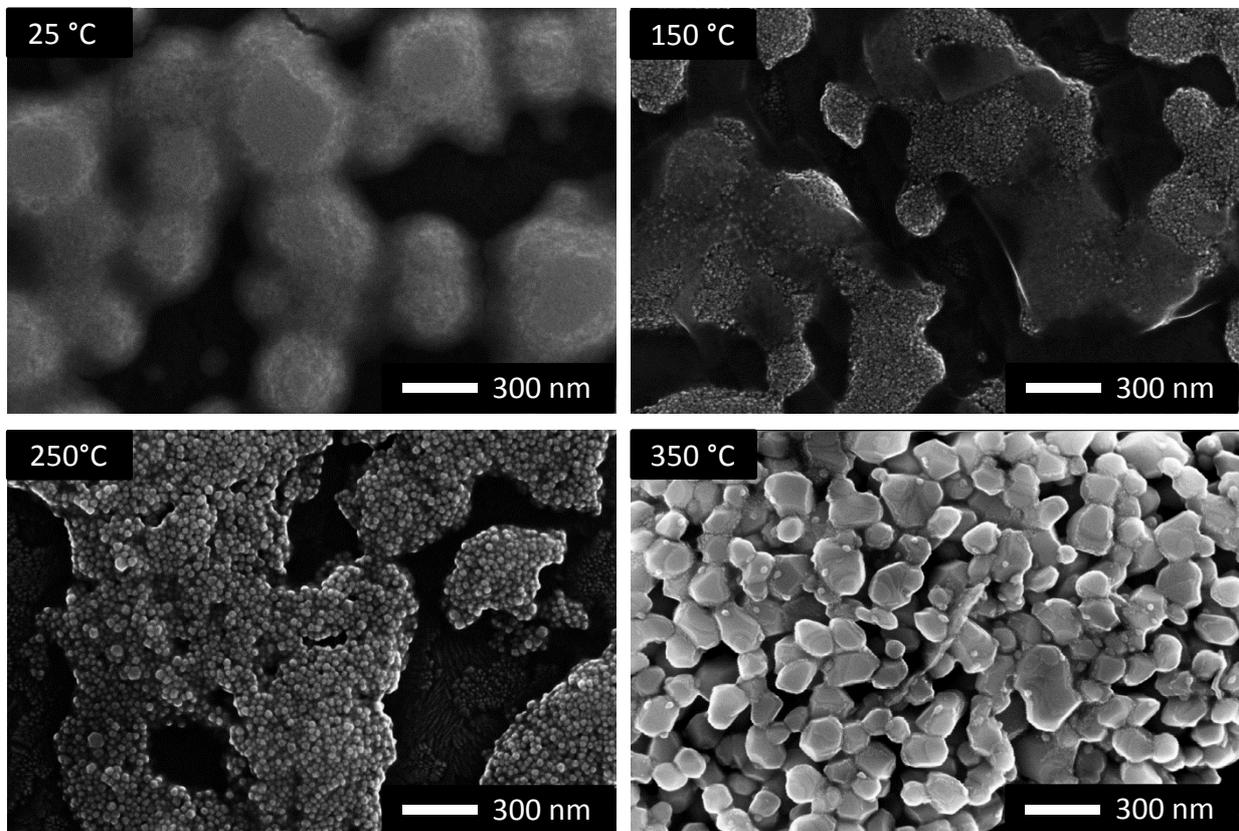


Abbildung 3.41: REM-Aufnahmen von Bleisulfid-Nanopartikelfilmen mit 1-Ethyl-5-thiotetrazol-liganden, welche für eine Stunde unter Stickstoff bei unterschiedlichen Temperaturen getempert wurden.

Obwohl die Filmbildung der Proben aufgrund der verwendeten Auftragungsmethode sehr inhomogen ausfiel, ist ein deutlicher Trend zum Verschmelzen der Partikel bei höheren Temperaturen zu erkennen. Während die Partikel bei 25 °C mithilfe des verwendeten

Rasterelektronenmikroskops kaum aufzulösen waren, bildeten sich bei steigenden Temperaturen immer größer werdende Partikel aus. Bei der auf 350 °C erhitzten Probe entstanden kristalline Strukturen mit einer Ausdehnung von mehreren 100 nm.

Durch das Verschmelzen der Partikel ist zu erwarten, dass der elektrische Widerstand derartiger Filme sinkt, nachdem sie erhitzt wurden. Um die elektronischen Eigenschaften der PbS-Nanopartikelfilme zu untersuchen, wurden mithilfe der Rotationsbeschichtung Filme der mit 1-Ethyl-5-thiotetrazol belegten Nanopartikel auf einer Elektrodenstruktur abgeschieden (vergleiche Abschnitt 5.7.2). Die folgende Abbildung zeigt REM-Aufnahmen und ein Höhenprofil der hergestellten Probe, nachdem sie während der elektronischen Messungen auf bis zu 250 °C erhitzt wurde.

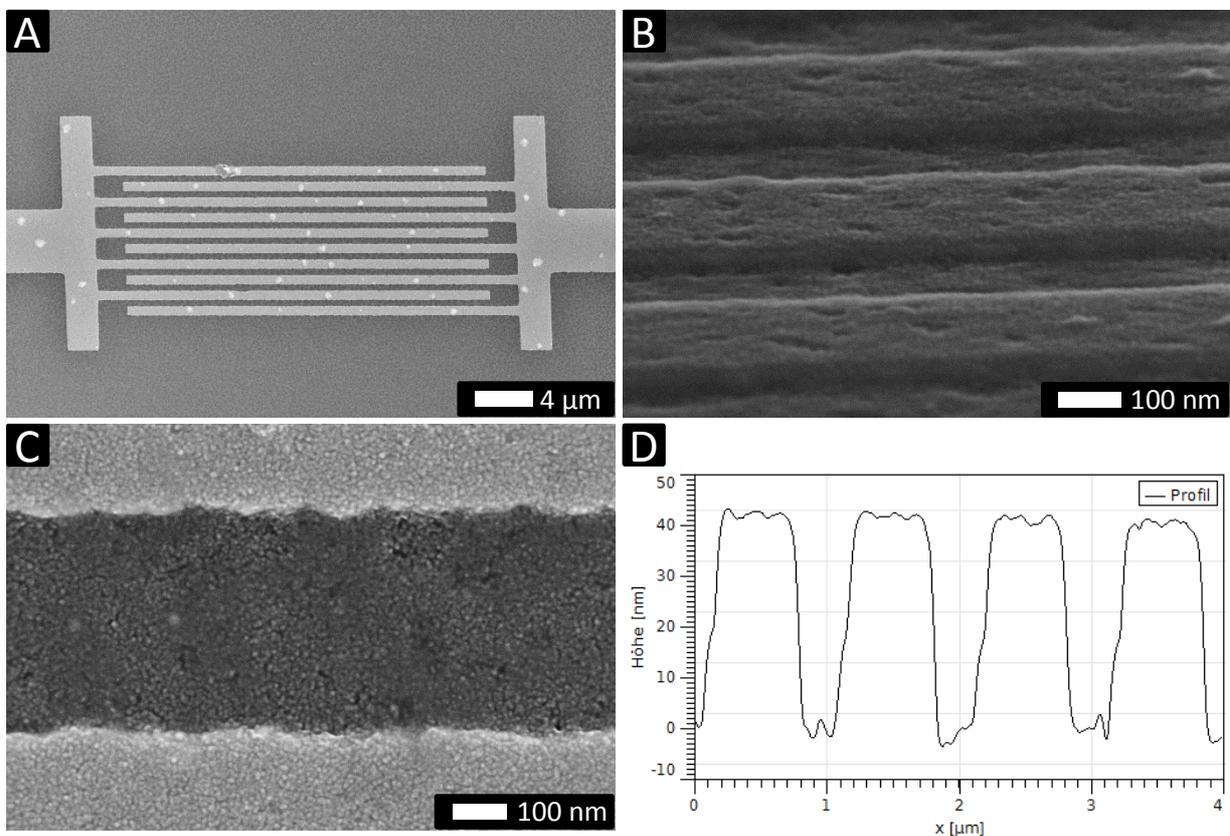


Abbildung 3.42: REM-Aufnahmen und Höhenprofil der Elektrodenstruktur mit Partikelschicht nach den Temperaturbehandlungen. **A:** Gesamte Elektrodenstruktur mit Partikelschicht; **B:** Elektrodenstruktur mit Partikelschicht bei einem Winkel von 22,5°; **C:** Nahaufnahme der Partikelschicht; **D:** Höhenprofil der Elektrodenstruktur mit Partikelschicht.

Die Elektroden bestanden jeweils aus fünf auf einen Silizium-/Siliziumoxidwafer aufgetragenen ineinandergreifenden Goldelektroden mit einem Abstand von 410 nm, einer Höhe von 55 nm und einer nutzbaren Breite von 200 μm (siehe Abb. 3.42 A).

Des Weiteren ist eine Aufnahme der beschichteten Elektrodenstruktur bei einem Winkel von 22,5° (B) dargestellt. Beide Aufnahmen zeigen hierbei die Elektroden nach dem Aufbringen einer geschlossenen PbS-Nanopartikelschicht mit einer Dicke von 25 nm.

Auf der Nahaufnahme des vermessenen Films (C) sind PbS-Strukturen mit einer Ausdehnung von bis zu 25 nm zu erkennen. Auch hier ist es also zu einem teilweisen Zusammenschmelzen der PbS-Nanopartikel durch das Erhitzen der Probe auf 250 °C gekommen.

Ebenfalls dargestellt ist ein Höhenprofil der beschichteten Elektrodenstruktur (D).

Um eine mögliche Oxidation der Probe nach dem Tempern der Probe zu verhindern, musste sichergestellt werden, dass die Probe während des gesamten Experiments nicht der Atmosphäre ausgesetzt wurde. Es kam eine „Probe Station CRX-4K“ der Firma LakeShore zum Einsatz, welche es ermöglichte, die Probe unter Hochvakuum zu erhitzen und nachdem die Probe abgekühlt war, die Elektroden zu kontaktieren (vergleiche Abschnitt 5.2.1).

Zunächst wurde die Probe bei einer Temperatur von 30 °C vermessen. Es wurde ein Spannungsbereich von -1 V bis 1 V angelegt und die resultierende Stromstärke aufgezeichnet.

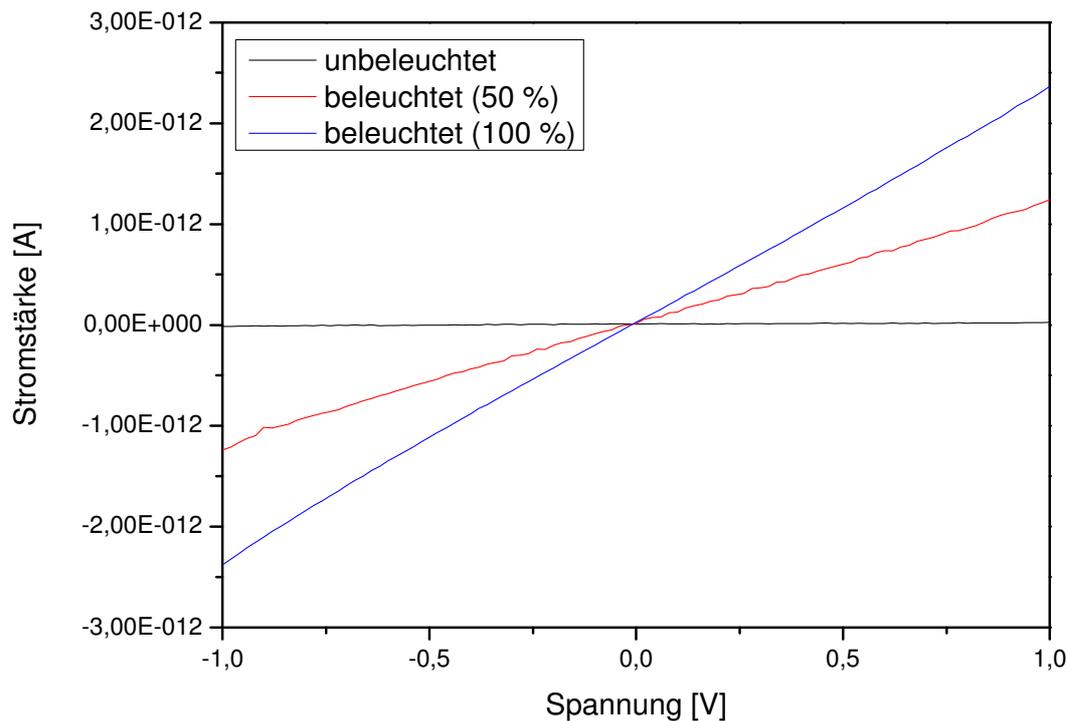


Abbildung 3.43: Strom-Spannungskennlinien des PbS-Nanopartikelfilms bei unterschiedlichen Beleuchtungsintensitäten bei 30 °C.

Die Probe wurde bei unterschiedlichen Beleuchtungszuständen vermessen. Es zeigte sich, dass aus einer Zunahme der Beleuchtungsintensität eine Zunahme der Leitfähigkeit der Nanopartikelfilme resultierte. Dieser photoelektrische Effekt ist in der Anregung von Elektronen der halbleitenden Nanopartikel aus dem Valenzband in das Leitungsband begründet. Hierdurch stehen Ladungsträger im Material zur Verfügung, welche eine elektrische Leitfähigkeit ermöglichen. Je intensiver dabei die Beleuchtung ist, desto größer fällt die Leitfähigkeit aus. Die Photoleitfähigkeit, also der Beitrag der Leitfähigkeit, der durch die Beleuchtung der Probe hervorgerufen wurde, lag dabei im Falle der mit 100 % Lichtintensität beleuchteten Probe bei $1,8 \cdot 10^{-9}$ S/cm (vergleiche Tabelle 3.5). Als Lichtquelle diente hierbei eine 150 W Halogenlampe.

Um den Effekt der bei hohen Temperaturen zusammenwachsenden Nanopartikel auf die Leitfähigkeiten der Filme zu untersuchen, wurde die Probe vor jeder Messung für 15 min auf eine bestimmte Temperatur erhitzt und anschließend auf 30 °C abgekühlt und vermessen. Die Ergebnisse dieser Messungen im unbeleuchteten und im beleuchteten Zustand sind in der Abbildung 3.44 dargestellt.

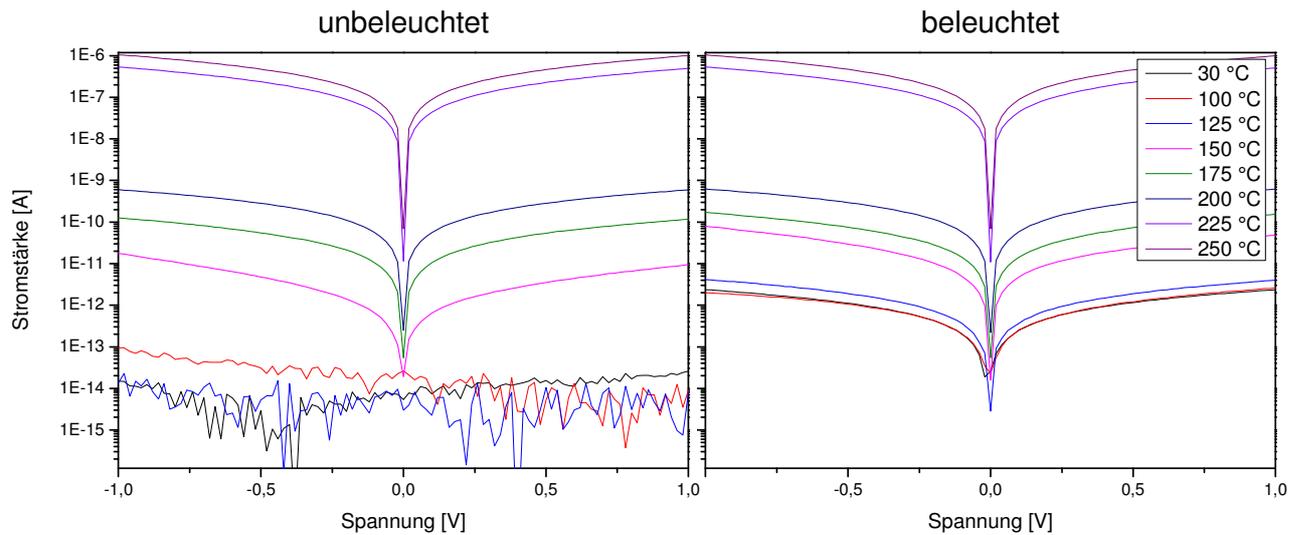


Abbildung 3.44: Strom-Spannungskennlinien des PbS-Nanopartikelfilms nach unterschiedlich hohen Temperaturbehandlungen bei 30 °C unter Beleuchtung und ohne Beleuchtung.

Die Abbildung zeigt, dass die gemessenen Ströme durch das zwischenzeitige Tempern der Probe teilweise um einen Faktor von bis zu 10^7 ansteigen. Aus den ermittelten Steigungen der Strom-Spannungskennlinien konnten die Leitwerte G der Proben abgelesen werden. Um eine Vergleichbarkeit der Leitwerte zu gewährleisten, wurden diese jeweils bei einer angelegten Spannung von 0 V ermittelt. Aus den ermittelten Leitwerten und dem Wissen über die Probenabmessungen konnten mithilfe der folgenden Gleichung die Leitfähigkeiten σ der Probe nach den jeweiligen Temperaturbehandlungen berechnet werden.

$$\sigma = G \cdot \frac{\text{Länge (410 nm)}}{\text{Höhe (25 nm)} \cdot \text{Breite (0,02 cm)}} \quad (10)$$

Aus der berechneten Leitfähigkeit konnte auch die Resistivität ρ der Proben ermittelt werden. Sie stellt dabei den Kehrwert der Leitfähigkeit dar. Die folgende Tabelle 3.5 fasst die ermittelten Werte des Leitwerts, der Resistivität und der Leitfähigkeit für die unterschiedlichen Messungen zusammen.

Tabelle 3.5: Ermittelte Werte für den Leitwert, die Resistivität und die Leitfähigkeit des Bleisulfid-Nanopartikelfilms nach unterschiedlich hohen Temperaturbehandlungen.

Probe	Leitwert G [S]	Resistivität ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	Leitfähigkeit σ [S/cm]
30 °C (unbeleuchtet)	1,32E-14	9,23E+10	1,08E-11
30 °C (beleuchtet)	2,19E-12	5,56E+08	1,80E-09
100 °C (unbeleuchtet)	3,67E-14	3,32E+10	3,01E-11
100 °C (beleuchtet)	2,23E-12	5,46E+08	1,83E-09
125 °C (unbeleuchtet)	1,41E-13	8,64E+09	1,16E-10
125 °C (beleuchtet)	4,04E-12	3,02E+08	3,31E-09
150 °C (unbeleuchtet)	6,63E-12	1,84E+08	5,43E-09
150 °C (beleuchtet)	4,90E-11	2,49E+07	4,01E-08
175 °C (unbeleuchtet)	1,05E-10	1,16E+07	8,62E-08
175 °C (beleuchtet)	1,42E-10	8,57E+06	1,17E-07
200 °C (unbeleuchtet)	5,61E-10	2,18E+06	4,60E-07
200 °C (beleuchtet)	5,86E-10	2,08E+06	4,81E-07
225 °C (unbeleuchtet)	4,39E-07	2,78E+03	3,60E-04
225 °C (beleuchtet)	4,47E-07	2,73E+03	3,66E-04
250 °C (unbeleuchtet)	8,89E-07	1,37E+03	7,29E-04
250 °C (beleuchtet)	8,97E-07	1,36E+03	7,36E-04

Die Entwicklung der Leitfähigkeit des PbS-Nanopartikelfilms nach den unterschiedlichen Temperaturbehandlungen unter Beleuchtung und ohne Beleuchtung ist in der Abbildung 3.45 dargestellt.

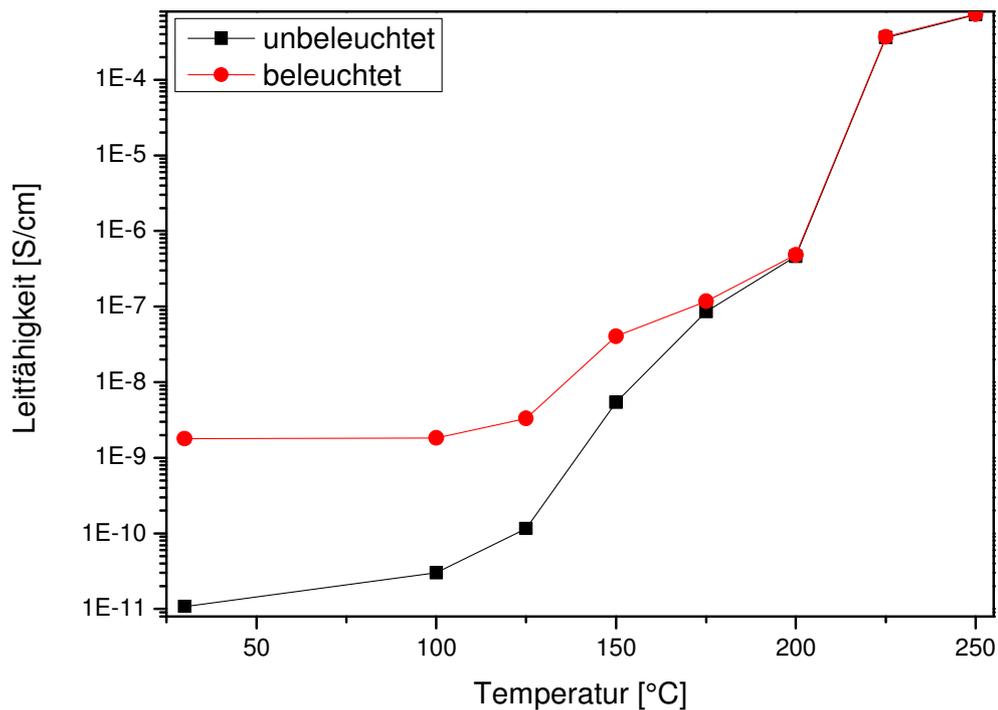


Abbildung 3.45: Entwicklung der Leitfähigkeit des PbS-Nanopartikelfilms nach unterschiedlichen Temperaturbehandlungen unter Beleuchtung und ohne Beleuchtung.

Nach einem stetigen Anstieg der Leitfähigkeit bis zu einer Temperaturbehandlung von 200 °C, fällt besonders der Sprung zwischen den mit 200 °C und mit 225 °C behandelten Proben auf. Hier steigt die Leitfähigkeit der Probe um den Faktor 1000. Auch hier ist der Grund dafür das sich bei dieser Temperatur zersetzende 1-Ethyl-5-thiotetrazol und das damit verbundene Verschmelzen der Nanopartikel. Es ist also möglich, mithilfe der 1-Ethyl-5-thiotetrazolliganden die Leitfähigkeit eines PbS-Nanopartikelfilms allein durch das Erhitzen der Probe um mehrere Größenordnungen zu steigern. Die resultierende Leitfähigkeit der Probe nach einer Behandlung bei 250 °C betrug im unbeleuchteten Zustand $7,29 \cdot 10^{-4}$ S/cm. Obwohl dies eine erheblich geringere Leitfähigkeit in Bezug auf kristallines Bleisulfid im makroskopischen Maßstab ($30 - 300$ S/cm^[70]) darstellt, liegt es nur geringfügig unter der Leitfähigkeit von ebenfalls kristallinen PbS-Nanoblättern mit einer Dicke von 11,4 nm ($26 \cdot 10^{-4}$ S/cm^[71]). Bei den von der Arbeitsgruppe um Herrn Prof. Dr. C. Klinke (Universität Hamburg) hergestellten PbS-Nanoblättern handelt es sich um kristalline PbS-Strukturen,

welche bei einer geringen Dicke (hier: 11,4 nm) Kantenlängen von mehreren Mikrometern besitzen können.

Im Vergleich zu polykristallinen PbS-Filmen, welche durch eine chemische Badabscheidung hergestellt wurden ($6 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}^{[72]}$), zeigen die hier dargestellten Filme sogar einen um mehr als den Faktor 10 bessere Leitfähigkeit.

Auch die Photoleitfähigkeit der Probe zeigte im Verlauf der Temperaturbehandlungen einen Anstieg (vergleiche Tabelle 3.5).

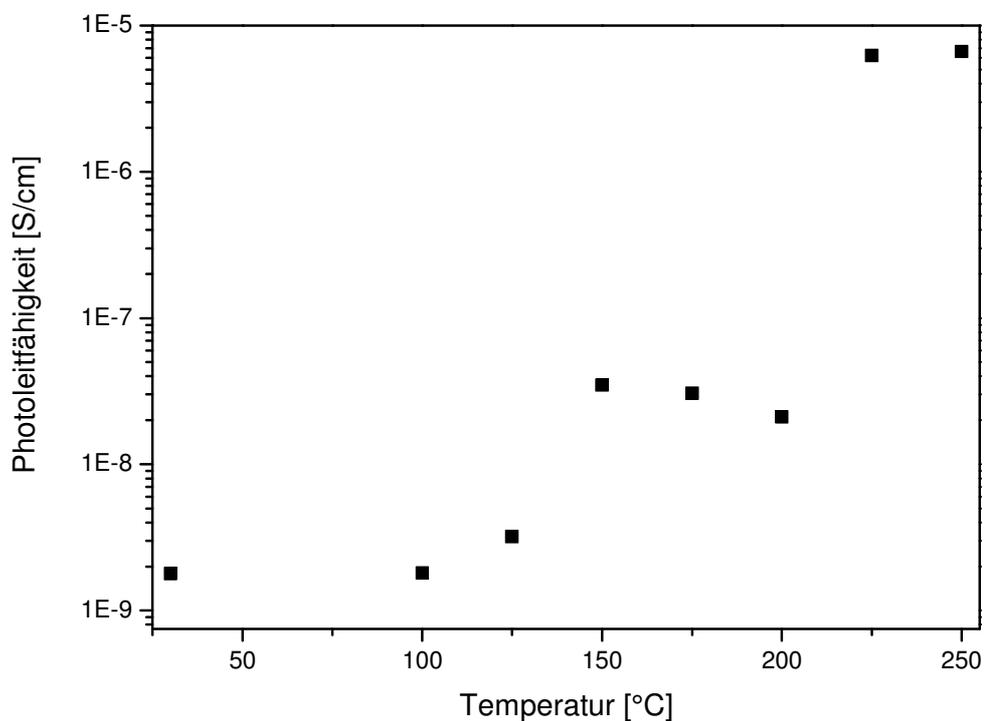


Abbildung 3.46: Entwicklung der Photoleitfähigkeit des PbS-Nanopartikelfilms nach unterschiedlichen Temperaturbehandlungen.

Die Abbildung 3.44 zeigt die unter diesem Messaufbau ermittelten Werte der Photoleitfähigkeit. Der Anstieg der Photoleitfähigkeit bei einer steigenden Temperaturbehandlung kann auch durch das Zusammenwachsen der Nanopartikel erklärt werden. Sobald größere Nanopartikel gebildet werden, kommt es aufgrund des Größenquantisierungseffekts zu einer Verkleinerung der Bandlücke der Halbleiterpartikel. Durch diese kleine Bandlücke verringert sich die Energie, welche aufgebracht werden muss, um Ladungen aus dem Valenzband in das Leitungsband anzuregen. Hierdurch können durch die gleichbleibende Intensität der

Beleuchtung mehr Ladungsträger angeregt werden und somit zu einer Leitfähigkeit des Materials beitragen. Dieser Effekt zeigt also an, dass es bei einer Temperaturbehandlung der PbS-Nanopartikelfilme zu einer Verringerung der Bandlücke der PbS-Nanopartikel kommt.

Um diese Filme zukünftig in einer QD-Solarzelle einsetzen zu können, muss ein Kompromiss zwischen einer möglichst hohen Leitfähigkeit der Filme und einer ausreichenden Quantisierung der PbS-Nanopartikel gefunden werden.

Hierzu bedarf es sowohl weiterer Studien auf dem Gebiet der Temperaturbehandlungen als auch im Bereich der verwendeten Liganden. So könnten die Partikel zum Beispiel durch den teilweisen Einsatz eines temperaturbeständigen Liganden stärker stabilisiert und somit ein vollständiges Verschmelzen der Partikel verhindert werden. Auf diesem Weg sollte es theoretisch möglich sein, Filme herzustellen, bei denen die Partikel nur an ihren Kontaktflächen verschmelzen, während sie ihre Quantisierung und somit eine ausreichend große Bandlücke weitestgehend beibehalten.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Dissertation wurden zwei mögliche alternative Herstellungsverfahren für QD-Solarzellen präsentiert, diskutiert und evaluiert: die elektrochemische Abscheidung von Nanopartikeln und die Verwendung von Tetrazolliganden zur Herstellung hochleitfähiger PbS-QD-Filme.

Im ersten Teil wurde hierbei auf das sequentielle Rotationsbeschichtungsverfahren als Standardherstellungsverfahren für QD-Filme eingegangen. Es konnte unter anderem gezeigt werden, dass die Verwendung von kurzen Linkermolekülen wie EDT oder MPA aufgrund von geringeren elektrischen Widerständen der resultierenden QD-Filme zu höheren Effizienzen im Vergleich zu aromatischen Liganden führt.

Schottky-QD-Solarzellen konnten mit einer Effizienz von bis zu 3,03 % und p-n-QD-Solarzellen mit einer Effizienz von bis zu 3,19 % reproduktiv hergestellt werden. Auch PbS-Nanopartikel, welche mithilfe eines kontinuierlichen Flussreaktors hergestellt wurden, kamen hierbei erfolgreich zum Einsatz.

In Versuchsreihen wurde der Einfluss der Luftfeuchte auf den Herstellungsprozess von QD-Solarzellen untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Performanz der QD-Solarzellen, welche mittels des sequentiellen Rotationsbeschichtungsverfahrens hergestellt wurden, stark von atmosphärischen Schwankungen abhängig ist.

Einen möglichen Lösungsansatz hierfür stellt die elektrochemische Abscheidung von Nanopartikeln dar. Durch die Herstellung verschiedener Prototypen wurde gezeigt, dass diese Art der Filmherstellung für den Aufbau der aktiven Schicht von QD-Solarzellen geeignet ist. Dabei konnte gezeigt werden, dass sie sowohl mit verschiedenen Liganden (*p*-Mercaptophenol und *p*-Aminothiophenol) als auch auf unterschiedlichen Oberflächen (ITO und TiO₂) anwendbar ist.

Um die Leitfähigkeit der PbS-Schicht zu verbessern, wurde der Ansatz untersucht vollständig auf Liganden im Film zu verzichten und somit einen direkten Kontakt zwischen den Partikeln herzustellen. Hierfür wurden 1-Ethyl-5-thiotetrazolliganden verwendet, welche sich nach dem Herstellen der Filme thermisch entfernen ließen.

Im Ergebnis ist festzuhalten, dass die Leitfähigkeit der auf diese Art hergestellten Filme durch das zwischenzeitige Tempern der Probe um den Faktor 10^7 zu steigern sind. Gleichzeitig kam es zur Ausbildung von großflächigen einkristallinen Bleisulfidstrukturen.

Bei der weiteren Untersuchung dieser Art Filme und ihrer Prozessierung müsste jedoch ein vollständiges Verschmelzen der Partikel während der Temperaturbehandlung verhindert werden. Dies wäre durch den teilweisen Einsatz eines temperaturbeständigeren Liganden, welcher die Partikel stärker stabilisiert, zu realisieren.

Auch eine Kombination aus der Verwendung eines thermisch instabilen Liganden und der elektrochemischen Abscheidung ist denkbar. So könnten die Filme zunächst mithilfe der elektrochemischen Abscheidung auf ein Substrat aufgebracht werden und anschließend die Leitfähigkeit der Filme durch eine entsprechende Temperaturbehandlung erhöht werden.

Executive Summary

In this thesis, two possible alternative production methods for QD-solar cells were presented, discussed and evaluated: the electrochemical deposition of nanoparticles and the use of tetrazole ligands for the production of highly conductive PbS-QD-layers.

The first part dealt with the sequential spin coating method as a standard production process for QD-films. Schottky-QD-solar cells could be produced with a reproductive efficiency of 3.03% and p-n-QD-solar cells with an efficiency of 3.19%. Also PbS-nanoparticles, which were manufactured using a continuous flow reactor, were successfully used for this purpose.

In a series of experiments the influence of humidity has been investigated for the production process of QD-solar cells. It could be shown that the performance of QD-solar cells which were prepared by sequential spin coating is strongly dependent on atmospheric changes.

One possible approach for this purpose is the electrochemical deposition of nanoparticles. It was shown by the preparation of various prototypes that this type of film production is suitable for building the active layer of QD-solar cells. As demonstrated, electrochemical deposition of PbS semiconductor nanocrystals from solution requires no ligand exchange during preparation of films. Furthermore, preparation of these films is not influenced by atmosphere since it is done in solution.

In order to improve the conductivity of the PbS-layers, prototypes were prepared in which the ligands have been removed after film formation. Here 1-ethyl-5-thiotetrazole ligands were used, which could be removed thermally.

As a result, it was found that the conductivity of these films increased by annealing of the samples by a factor of 10.000.000. At the same time, it came to the formation of large single crystal PbS-structures.

5. Experimentalteil

5.1 Verwendete Lösungsmittel und Reagenzien

Tabelle 5.1: Verwendete Lösungsmittel und Reagenzien

Chemikalie	Lieferant	Reinheit
1,2-Ethandithiol	Fluka	98,0 %
1-Ethyl-5-thiotetrazol	eigene Herstellung (C. Ott; CAN GmbH)	
2-Propanol	Merck	99,8 %
3-Mercaptopropionsäure	Fluka	99,0 %
Aceton	VWR	99,9 %
Acetonitril	Aldrich	99,8 %
Aluminium	Aldrich	99,9 %
Chloroform	VWR	99,1 %
Dichlormethan	VWR	99,0 %
Dimethylsulfoxid	Merck	99,0 %
Ethanol	Merck	99,9 %
Gold	Umicore	99,9 %
Methanol	Merck	99,9 %
n-Hexan	VWR	98,2 %
n-Oktan	Merck	99,0 %
p-Aminothiophenol	Merck	97,0 %
p-Mercaptophenol	Aldrich	97,0 %
Polyanilinlösung (D1022W-1)	Ormecon	3,0 %
Salzsäure	Grüssing	37,0 %
Ti-Nanoxide T-L/SC	Solaronix	3,0 %
Titantetrachlorid	Aldrich	99,9 %
Toluol	VWR	99,9 %
Zinkpulver	Merck	95,0 %

5.2 Verwendete Geräte

5.2.1 Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinien

Die Strom-Spannungs-Kennlinien der Solarzellen wurden mithilfe des „Sourcemeter 2400“ der Firma Keithley aufgenommen. Hierzu wurde an die durch Federkontakte kontaktierten Elektroden eine Spannung von -1 V bis 1 V angelegt und die resultierende Stromstärke gemessen. Die Messung erfolgte zunächst unter Beleuchtung und wurde anschließend im Dunkeln wiederholt. Als Lichtquelle diente der Sonnensimulator „Solar Simulator 51 * 51 mm² square field“ der Firma LOT-Oriel, welcher mit einer 1000 W Xenonlampe des Fabrikats „LSB 551“ betrieben wurde. Am Ende des Strahlengangs wurde ein AM 1,5G-Filter verwendet. Vor der Messung wurde die Intensität des Lichtstrahls mithilfe des Pyranometers „SKS 1100“ mit dem Detektor „SKS 1110/S“ der Firma Skye auf genau 1000 W/m² kalibriert.

Alle Proben, die im Vakuum charakterisiert wurden, wurden mithilfe eines „4200-SCS Parameter Analyzers“ der Firma Keithley unter der Verwendung der „4200-PA Remote PreAmp“ als SMU vermessen. Die Proben befanden sich während der Messungen in der „Probe Station CRX-4K“ der Firma LakeShore. Um ein Tempern der Proben zu ermöglichen, wurde eine „High temperature Stage“ verwendet.

5.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) bedient sich bei der Bildgebung verschiedenen Wechselwirkungen zwischen der Probe und einem eingestrahltm Elektronenstrahl. Die Elektronen stammen dabei aus Elektronenquellen, wie z.B. Feldemittern oder Glühkathoden, und werden mithilfe einer Spannung (8 – 30 kV) beschleunigt. Der mithilfe von magnetischen Linsen fokussierte Elektronenstrahl kann dann einen bestimmten Bereich der Probe abrastern. Die Elektronen treten dabei bis zu einem gewissen Grad in die Probe ein und es kommt zu Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und den Elementen der Probe. Die hierdurch entstehenden nutzbaren Signale sind Sekundärelektronen, rückgestreute

Elektronen, Auger-Elektronen, Kathodolumineszenz, charakteristische Röntgenstrahlung, Röntgenbremsstrahlung und gebeugte Elektronen.

Bei der bildlichen Darstellung ist dabei der Sekundärelektronenkontrast eines der wichtigsten Signale. Die von der Probe abgestrahlten Sekundärelektronen kommen dabei nur aus den obersten Nanometern der Probenoberfläche und können daher gut dafür genutzt werden, die Topographie der Probe wiederzugeben.

Die REM-Abbildungen wurden in Kooperation mit Robert Schön mithilfe des hochauflösenden Rasterelektronenmikroskops „Gemini LEO 1550“ der Firma Zeiss angefertigt.

5.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) arbeitet im Prinzip ähnlich wie ein Lichtmikroskop. Es kommt allerdings statt der Verwendung einer Lampe ein stark beschleunigter Elektronenstrahl zum Einsatz. Die Elektronen werden dabei durch eine Elektronenquelle (meist Feldemitter) generiert und anschließend mithilfe einer hohen angelegten Spannung beschleunigt. Dieser Elektronenstrahl wird durch den Einsatz von magnetischen Rundlinsen auf einen kleinen Bereich der Probe fokussiert. Je nach verwendeter Beschleunigungsspannung ergeben sich unterschiedliche Energien bzw. Wellenlängen, welche dem Elektronenstrahl zugeordnet werden können. Es werden Beschleunigungsspannungen von bis zu 400 kV eingesetzt, was zu einem extrem energetischen und somit kurzwelligen Elektronenstrahl führt und somit eine Auflösung von bis zu 0,05 nm ermöglicht.

Für die Bildgebung sind bei der Transmissionselektronenmikroskopie drei unterschiedliche Kontrastvarianten verantwortlich. Beim Streuabsorptionskontrast kommt es zu elastischen Streuprozessen der Elektronen an den Atomkernen und zu inelastischen Streuprozessen an der Elektronenhülle. Während die elastischen Streuprozesse dabei zu einem hell/dunkel-Kontrast führen, kommt es bei der inelastischen Streuung zu einem diffusen Streuuntergrund. Dies führt dazu, dass Proben unterschiedlicher Dicke und Kernladungszahl unterschieden werden können.

Für den Fall einer kristallinen Probe kann es des Weiteren zu einem Beugungskontrast kommen. Hierbei kommt es ebenfalls zu einem Hell/Dunkel-Kontrast, welcher durch die Beugung des Elektronenstrahls an den einzelnen Netzebenen des Kristalls hervorgerufen wird. Mithilfe des Beugungskontrastes kann man demnach z.B. auf die Kristallinität der Probe und die Lage der Kristalle zueinander schließen.

Um die Gitterabstände eines Kristalls zu bestimmen, kann man die gebeugten und ungebeugten Strahlen, welche die Probe durchlaufen haben, auf der Abbildungsebene im selben Punkt fokussieren. Die hierbei entstehende Interferenz wird als Phasenkontrast bezeichnet und lässt Aussagen über die Gitterabstände eines Kristalls zu.

Um die in der Probe enthaltenen Elemente zu bestimmen, kann die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) verwendet werden. Diese Geräte können mit einem TEM gekoppelt werden. Durch den Beschuss der Probe mit dem Elektronenstrahl kann es zu einer Röntgenfluoreszenz kommen, welche für jedes Element spezifische Röntgenlinien liefert. Auch eine grobe Abschätzung der Zusammensetzung der Probe kann aus den Intensitätsverhältnissen der Linien gewonnen werden.

Die TEM-Abbildungen wurden in Kooperation mit Dipl. Ing. Andreas Kornowski und Dipl. Ing. Daniela Weinert mithilfe des hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskops „JEM-2200 FS“ mit Cs-Korrektor (Cetcorr, Cescorr) der Firma Jeol angefertigt. Die EDX-Messungen wurden mit einer angeschlossenen „JED-2300 Analyse Station“ der Firma Jeol durchgeführt.

5.2.4 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM; *atomic force microscopy*) dient zur mechanischen Abtastung von Oberflächen. Mithilfe eines dünnen Biegebalkens, an dessen Spitze sich eine nanoskopische Spitze befindet, können Oberflächen mit bis zum Teil atomarer Auflösung abgerastert werden. Wird die Spitze nahe an die Oberfläche der Probe gebracht, treten sowohl anziehende (z.B. Van-der-Waals-Kräfte) als auch abstoßende Kräfte (z.B. Coulomb-Kräfte), welche eine sehr viel geringe Reichweite besitzen, auf. Dies führt dazu, dass die Probenspitze bei einer sehr starken Annäherung stark abgestoßen (*contact mode*) und bei moderater Annäherung leicht angezogen wird (*non contact mode*). Dieses Verhalten wird durch das Lennard-Jones-Potential beschrieben. Die Lage der Spitze über der Probe wird

dabei mithilfe eines Lasers bestimmt, der auf der Oberseite des Biegebalkens reflektiert wird und auf einen Detektor fällt. Um die feinen Änderungen der Spitze über der Probe durchführen zu können, werden Piezoelemente verwendet. Die benötigten Regelströme dieser Elemente können dann in eine Abbildung der Oberfläche umgerechnet werden. Bei einigen Messmethoden wird die Spitze in eine Schwingung nahe ihrer Resonanzschwingung versetzt. Erfährt die Spitze nun durch eine Annäherung bzw. eine Entfernung von der Probe unterschiedlich starke abstoßende bzw. anziehende Kräfte, kommt es zu einer Änderung der Schwingung der Spitze. Erst wenn der Abstand von Probe zu Spitze wieder hergestellt ist, ist auch die Schwingung der Spitze wieder identisch.

Die AFM-Messungen wurden mithilfe des „Nano Wizard 3“ der Firma JPK Instruments durchgeführt. Gemessen wurde im AC-Mode unter der Verwendung einer „ACTA-20“-Spitze der Firma App Nano. Um ein Höhenprofil zu ermitteln, wurden die Proben vor der Messung mit einer Kanüle angeritzt.

5.2.5 Absorptionsspektroskopie

Die Absorption von Licht kommt dadurch zustande, dass in der beleuchteten Substanz Übergänge zwischen Energieniveaus existieren, welche der Photonenenergie der im Lichtstrahl enthaltenen Photonen entspricht. Die Intensität I der Absorption ist dabei abhängig von der Konzentration c der Lösung, der Schichtdicke des durchstrahlten Körpers d , dem wellenlängenabhängigen Extinktionskoeffizienten ε_λ der absorbierenden Substanz und der Intensität des einfallenden Lichtes I_0 . Dieser Zusammenhang ergibt sich aus dem Lambert-Beerschen Gesetz:

$$\lg \frac{I_0}{I} = c \cdot d \cdot \varepsilon_\lambda \quad (11)$$

Kommt es bei einem linearen Strahlengang an der Probe zu Streuprozessen, wird die gestreute Lichtintensität nicht mehr vom Detektor erfasst. Um dieses zu verhindern, können sogenannte Ulbricht-Kugeln eingesetzt werden. Sie bestehen aus einem runden Gehäuse, dessen Innenseite mit einer diffus reflektierenden Beschichtung versehen ist. Hierzu wird oft gesintertes Teflon verwendet, welches eine Reflexion von 99 % in einem

Wellenlängenbereich von 400 – 1500 nm aufweist. Der Detektor befindet sich auf dem Boden der Kugel und kann somit auch die gesamte gestreute Lichtintensität detektieren.

Die Absorptionsspektren wurden mithilfe des UV-Vis-NIR Spektrophotometers „Cary 500 Scan“ der Firma Varian aufgenommen. Alle streuenden Proben, wie z.B. Substrate, konnten durch den zusätzlichen Einsatz der Ulbricht-Kugel „Lab Sphere DRA-CA-5500“ der Firma Varian vermessen werden.

5.2.6 Dynamische Lichtstreuung

Mithilfe der Dynamischen Lichtstreuung (DLS) können die hydrodynamischen Durchmesser von Partikeln, welche in einem geeigneten flüssigen Medium suspendiert wurden, bestimmt werden. In kolloidalen Lösungen aus kleinen Partikeln kommt es unter Beleuchtung zu Streuprozessen, welche in alle Richtungen des Raumes stattfinden (Rayleigh-Streuung). Durch die Brownschen Molekularbewegung finden diese Streuprozesse innerhalb der kolloidalen Lösung an unterschiedlichen Zeitpunkten an unterschiedlichen Orten statt. Dient als Beleuchtungsquelle kohärentes und monochromatisches Laser-Licht, können mit der Zeit aufgrund von Interferenzen der Streuzentren kleine Fluktuationen in der Streuintensität beobachtet werden. Die Stärke dieser Fluktuationen in Bezug auf die vergangene Zeit lassen mithilfe von Autokorrelationsfunktionen Aussagen über die Diffusionsgeschwindigkeit der suspendierten Partikel zu. Der so ermittelte Diffusionskoeffizient liefert über die Stokes-Einstein-Beziehung dann direkt den hydrodynamischen Durchmesser der Partikel.

Die DLS-Messungen wurden mithilfe des „Zeta-Sizer Nano ZS“ der Firma Malvern Instruments durchgeführt.

5.2.7 Thermogravimetrie

Bei der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird die Massenabnahme einer Probe in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit ermittelt. Hierzu wird die Probe in einen inerten und temperaturbeständigen Tiegel gebracht und anschließend die Temperatur mit einer konstanten Heizrate (hier: 1 K/min) erhöht. Die Massenabnahme kann nun mithilfe einer angeschlossenen Mikrowaage ermittelt werden.

Die TGA-Messungen wurden in Kooperation mit Dipl. Chem. Katharina Poulsen mithilfe des Analysators „TG 209 F1“ der Firma Netsch unter dem Einsatz einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

5.3 Allgemeine Methoden

5.3.1 Ätzen der ITO-Substrate

Als Substrate wurden mit Indiumzinnoxid (ITO) beschichtete Gläser mit einer Größe von $2,5 \times 2,5$ cm der Firma Präzisions Glas u. Optik GmbH verwendet. Die Bereiche der mit ITO beschichteten Seite, welche erhalten bleiben sollten, wurden mit einer säurebeständigen Maske beklebt. Die so präparierten Substrate wurden für 20 min mit konz. Salzsäure behandelt und anschließend gründlich mit dem. Wasser gewaschen. Nachdem die Maske entfernt wurde, wurde das Ergebnis mithilfe eines Ohmmeters kontrolliert. Sobald auf den geätzten Flächen keine Leitfähigkeit mehr festgestellt werden konnte, war der Ätzprozess abgeschlossen.

5.3.2 Ätzen der FTO-Substrate

Als Substrate wurden mit Fluor dotiertem Zinnoxid (FTO) beschichtete Gläser mit einer Größe von 5×5 cm der Firma Solaronix verwendet. Mithilfe eines Glasschneiders wurden die Gläser angeritzt und anschließend gebrochen und somit Substrate mit einer Größe von etwa $2,5 \times 2,5$ cm hergestellt. Die Bereiche der mit FTO beschichteten Seite, welche erhalten bleiben sollten, wurden mit einer säurebeständigen Maske beklebt. Die freien Flächen wurden mit in dem. Wasser aufgeschlämmtem Zinkpulver bestrichen und anschließend tropfenweise mit konz. Salzsäure versehen. Nachdem die Substrate gründlich mit dem. Wasser gewaschen wurden, wurde die Maske entfernt und das Ergebnis mithilfe eines Ohmmeters kontrolliert.

5.3.3 Reinigung der Substrate

Als Substrate wurden sowohl geätzte als auch ungeätzte Gläser mit einer ITO- oder FTO-Beschichtung verwendet. Die Substrate wurden nach einer groben Vorreinigung durch ein mit Aceton befeuchtetes Tuch für jeweils 10 min in Aceton und anschließend in Ethanol im Ultraschallbad behandelt. Nun wurden sie mit abs. Ethanol gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Nach dem Trocknen der Substrate wurden sie mithilfe des „Plasma Prep II“ der Firma SPI supplies im Sauerstoffplasma (0.67 mbar; 60 mA) für 30 min behandelt.

5.3.4 Reinigung der Partikel

Die PbS-Nanopartikel wurden von Dipl. Chem. Katharina Poulsen (CAN GmbH) mithilfe eines kontinuierlichen Flussreaktors hergestellt und waren mit Ölsäureliganden belegt. Die Aufreinigung der Partikel erfolgte durch eine zweimalige Fällung mit einem 4:1-Gemisch aus Ethanol und 2-Propanol. Die unter Stickstoff getrockneten Partikel wurden in n-Oktan aufgenommen.

5.4 Herstellung von Schottky-QD-Solarzellen

5.4.1 Beschichtung mit Polyanilin

Je nachdem, welches Zelldesign hergestellt werden sollte, wurden sowohl geätzte als auch ungeätzte Gläser mit einer ITO- oder FTO-Beschichtung verwendet. Auf die leitfähige Seite des gereinigten Substrates wurden 3 – 4 Tropfen einer 50 %igen wässrigen Verdünnung der Polyanilinlösung „D1022 W-1“ der Firma Ormecon GmbH gegeben. Die Lösung wurde beim Aufbringen durch einen PTFE-Spritzenfilter mit einer Porengröße von 0,45 µm gefiltert und anschließend auf dem gesamten Substrat gleichmäßig verteilt. Der Film wurde nun mittels Rotationsbeschichtung (2500 rpm/20 s; 4000 rpm/40) mithilfe des „Spincoater Model P6700

Series“ der Firma Specialty Coating Systems Inc. aufgebracht. Das fertig beschichtete Substrat wurde nun für 20 min auf eine Temperatur von 150 °C erhitzt.

5.4.2 Darstellung der aktiven Schicht

Für die Beschichtung mit PbS-Nanopartikeln wurde eine Lösung der Partikel in n-Oktan mit einer Konzentration von 80 mg/mL hergestellt (siehe 5.3.4). Die Konzentrationsermittlung erfolgte dabei durch das Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und anschließendes Auswiegen. Die Beschichtung erfolgte mithilfe eines sequentiellen Rotationsbeschichtungsverfahrens. Hierbei wurde das Substrat zunächst bei 1500 rpm/20 s mit 100 µL n-Oktan und mit 600 µL Acetonitril gewaschen. Anschließend wurden 40 µL der mit einem Nylon-Spritzenfilter der Porengröße 0,45 µm gefilterten Partikellösung auf das rotierende Substrat (1500 rpm/20 s) gegeben. Das ruhende Substrat wurde nun mit einer 1,2-Ethandithiollösung in Acetonitril mit einer Konzentration von 0,1 mol/L für 30 s bedeckt. Diese drei Schritte wurden insgesamt viermal wiederholt. Am Ende wurde das Substrat erneut bei 1500 rpm/20 s mit 100 µL n-Oktan und mit 600 µL Acetonitril gewaschen. Bis zur weiteren Verarbeitung wurden die Substrate unter Stickstoff gelagert.

5.4.3 Darstellung der Aluminiumelektroden

Abhängig vom gewünschten Zelldesign wurden die Substrate mit der geeigneten Schattenmaske bedeckt und anschließend mithilfe des thermischen Verdampfers „UNIVEX 350G“ der Firma Oerlikon Leybold Vacuum mit einer 125 nm dicken Aluminiumschicht bedampft. Hierbei wurden die ersten 25 nm mit einer Aufdampftrate von 0,4 A/s und die restlichen 100 nm mit einer Aufdampftrate von 0,8 A/s aufgedampft. Bis zur weiteren Verarbeitung wurden die Substrate unter Stickstoff gelagert.

5.5 Herstellung von p-n-QD-Solarzellen

5.5.1 Darstellung der n-dotierten Halbleiterschicht

Je nachdem, welches Zelldesign hergestellt werden sollte, wurden sowohl geätzte als auch ungeätzte Gläser mit einer ITO- oder FTO-Beschichtung verwendet. Auf die leitfähige Seite des gereinigten Substrates wurde mithilfe des Rotationsbeschichtungsverfahrens eine TiO_2 -Schicht aufgebracht. Hierzu wurden auf das rotierende Substrat (2500 rpm/20 s) 70 μL der TiO_2 -Nanopartikellösung „Ti-Nanoxide T-L/SC“ der Firma Solaronix gegeben. Anschließend wurde das beschichtete Substrat für 10 min auf 450 °C im Muffelofen erhitzt. Die Heizrate betrug dabei 5 °C pro Minute. Bis zur weiteren Verarbeitung wurden die Substrate unter Stickstoff gelagert.

Des Weiteren kann eine anschließende Behandlung mit Titan-tetrachlorid stattfinden. Aufgrund der höheren Säurebeständigkeit können hierfür nur Glassubstrate mit einer FTO-Beschichtung verwendet werden. Das mithilfe des Rotationsbeschichtungsverfahrens beschichtete Substrat wurde hierzu bei einer Temperatur von 150 °C für 15 min getrocknet. Anschließend wurde es in eine frische auf 70 °C erwärmte wässrige 0,1 molare Titan-tetrachloridlösung gegeben. Nach 45 min wurde das Substrat entnommen und gründlich mit dem Wasser gespült. Anschließend wurde das beschichtete Substrat für 10 min auf 560 °C im Muffelofen erhitzt. Die Heizrate betrug dabei 5 °C pro Minute. Bis zur weiteren Verarbeitung wurden die Substrate unter Stickstoff gelagert.

5.5.2 Darstellung der p-dotierten Halbleiterschicht

Für die Beschichtung mit PbS-Nanopartikeln wurde eine Lösung der Partikel in n-Oktan mit einer Konzentration von 80 mg/mL hergestellt (siehe 5.3.4). Die Konzentrationsermittlung erfolgte dabei durch das Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und anschließendes Auswiegen. Die Beschichtung erfolgte mithilfe eines sequentiellen Rotationsbeschichtungsverfahrens. Hierbei wurde das Substrat zunächst bei 1500 rpm/20 s mit 100 μL n-Oktan und mit 600 μL Acetonitril gewaschen. Anschließend wurden 40 μL der mit einem

Nylon-Spritzenfilter der Porengröße 0,45 μm gefilterten Partikellösung auf das rotierende Substrat (1500 rpm/20 s) gegeben. Das ruhende Substrat wurde nun mit einer 1,2-Ethandithiollösung in Acetonitril mit einer Konzentration von 0,1 mol/L für 30 s bedeckt. Diese drei Schritte wurden insgesamt fünfmal wiederholt. Am Ende wurde das Substrat erneut bei 1500 rpm/20 s mit 100 μL *n*-Oktan und mit 600 μL Acetonitril gewaschen. Bis zur weiteren Verarbeitung wurden die Substrate unter Stickstoff gelagert.

5.5.3 Darstellung der Goldelektroden

Abhängig vom gewünschten Zelldesign wurden die Substrate mit der geeigneten Schattenmaske bedeckt und anschließend mithilfe des thermischen Verdampfers „UNIVEX 350G“ der Firma Oerlikon Leybold Vacuum mit einer 125 nm dicken Goldschicht bedampft. Hierbei wurden die ersten 25 nm mit einer Aufdampfrate von 0,4 A/s und die restlichen 100 nm mit einer Aufdampfrate von 0,8 A/s aufgedampft. Bis zur weiteren Verarbeitung wurden die Substrate unter Stickstoff gelagert.

5.6 Herstellung von QD-Solarzellen mithilfe der elektrochemischen Abscheidung

5.6.1 Ligandenaustausch

Zu 7 mL einer ethanolischen 0,1 molaren *p*-Aminothiophenollösung wurden unter Rühren 44 μL einer PbS-Nanopartikellösung mit einer Konzentration von 80 mg/mL in *n*-Oktan (siehe 5.3.4) gegeben. Nach 10 min wurde die Lösung direkt für die elektrochemische Abscheidung verwendet.

5.6.2 Elektrochemische Abscheidung

In die nach 5.6.1 hergestellte Lösung wurden eine Arbeitselektrode, eine Gegenelektrode (Platinnetz) und eine Referenzelektrode (Platindraht bzw. Silberdraht) getaucht. Die Arbeits- und die Gegenelektrode wurden mithilfe eines angefertigten Halters immer parallel mit einem Abstand von 2 mm in die Lösung getaucht. Als Arbeitselektrode konnten sowohl geätzte als auch ungeätzte Gläser mit einer ITO-Beschichtung und gegebenenfalls einer Titandioxidbeschichtung (siehe Abschnitt 5.5.1) verwendet werden. Für die elektrochemische Abscheidung wurde eine sich wiederholende Dreiecksspannung angelegt. Dabei wurde mithilfe des „IviumStat“ der Firma Ivium Technologies ein Potentialbereich zwischen -1 V und -1,2 V (*p*-Aminothiophenol) bzw. -1 und 0 V (*p*-Mercaptophenol) angelegt und dieser 300-mal mit einer Geschwindigkeit von 0,1 V/s durchlaufen. Nach der Beschichtung wurde das Substrat gründlich mit Ethanol gespült und bis zur weiteren Verarbeitung unter Stickstoff gelagert. Nach jeder Beschichtung wurden die Gegenelektrode und die Referenzelektrode für 5 min in konz. Salzsäure getaucht und anschließend mit dem Wasser gewaschen.

5.6.3 Darstellung der Aluminiumelektroden

Siehe Abschnitt 5.4.3.

5.7 Herstellung von QD-Filmen unter dem Einsatz von Tetrzolliganden

5.7.1 Ligandenaustausch

Es wurden 714 μL einer PbS-Nanopartikellösung (70 mg/mL; vgl. Abschnitt 5.3.4) in 10 mL Chloroform gelöst. Des Weiteren wurde eine Lösung aus 8,8 mg 1-Ethyl-5-thiotetrazol und 5 mL Chloroform hergestellt. Die beiden Lösungen wurden vereinigt und für 20 h gerührt.

Die Lösung wurde bei 10.000 RZB und einer Temperatur von 5 °C für 20 min zentrifugiert. Der Überstand wurde durch Dekantieren von einem weißen Ausfall grob getrennt. Nachdem die Lösung mit einem PTFE-Filter der Porengröße 0,45 µm gefiltert wurde, wurden die Partikel durch die Zugabe von 40 mL n-Hexan gefällt und in Toluol aufgenommen. Bis zur weiteren Verarbeitung wurde die Lösung kühl und vor Sonneneinstrahlung geschützt gelagert.

5.7.2 Herstellung der Filme

Die Filme wurden mithilfe des Rotationsbeschichtungsverfahrens hergestellt. Hierzu wurde das Substrat (mit ITO beschichtetes Glas) zunächst bei 1500 rpm/20 s mit 600 µL Toluol gewaschen. Anschließend wurden 40 µL der mit einem Nylon-Spritzenfilter der Porengröße 0,45 µm gefilterten Partikellösung auf das rotierende Substrat (1500 rpm/20 s) gegeben. Bis zur weiteren Verarbeitung wurden die Substrate unter Stickstoff gelagert.

6. Literatur

- [1] M. Latif, „Globale Erwärmung“, *Eugen Ulmer KG*, **2012**.
- [2] K. Fent, „Ökotoxikologie“, *Georg Thieme Verlag KG*, **2013**.
- [3] H. Wanner und M. Grosjean, *Physik in unserer Zeit*, **2014**, 45 (4), 176 - 180.
- [4] United Nations Framework Convention on Climate Change, „Kyoto-Protokoll“, zu finden unter: www.unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php, **15.07.2014**.
- [5] Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft e.V., „Energimix“, zu finden unter: www.bdew.de/internet.nsf/id/energimix-de, **15.07.2014**.
- [6] National Renewable Energy Laboratory, „Best reaserch-cell efficiencies“, zu finden unter: www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg, **16.07.2014**.
- [7] D. R. Williams, „Sun Fact Sheet“, *NASA Goddard Space Flight Center*, **01.07.2013**.
- [8] C. Stott, R. Dinwiddie, D. Hughes und G. Sparrow, „Space, Das Weltall“, *Dorling Kindersley Verlag*, **2011**, 209.
- [9] A. Einstein, *Annalen der Physik*, **1905**, 323 (13), 639 - 643.
- [10] „World Energy Consumption Since 1820 in Charts“ zu finden unter: www.ourfiniteworld.com/2012/03/12/world-energy-consumption-since-1820-in-charts/, **07.07.2014**.
- [11] A. Luque, S. Hegedus, „Handbook of Photovoltaic Science and Engineering“, *John Wiley & Sons*, **2003**, 61 - 84.
- [12] „Spektren eines idealen schwarzen Körpers, der Extraterrestrischen und der terrestrischen Sonnenstrahlung“ zu finden unter: www.zebu.uoregon.edu/~imamura/122/images/solar_spectrum.png, **07.07.2014**.
- [13] „Verdeutlichung der Luftmasseneinteilung“ zu finden unter: www.eyesolarlux.com/Solar-simulation-energy.htm, **07.07.2014**.
- [14] P. Würfel und U. Würfel, „Physics of solar cells“, *Weinheim: Wiley-VCH*, **2010**.
- [15] H. G. Wagemann und H. Eschrich, „Photovoltaik: Solarstrahlung und Halbleitereigenschaften, Solarzellenkonzepte und Aufgaben“, *Wiesbaden : Vieweg und Teubner*, **2010**.

- [16] H. Ibach, H. Lüth, „Festkörperphysik“, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, **2009**, 7.
- [17] G. H. Wannier, *Phys. Rev.*, **1937**, 52, 191.
- [18] J. I. Frenkel, *Phys. Rev.*, **1938**, 54, 647.
- [19] A. G. Pattantyus-Abraham, I. J. Kramer, A. R. Barkhouse, X. Wang, G. Konstantatos, R. Debnath, L. Levina, I. Raabe, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel und E. H. Sargent, *ACS NANO*, **2010**, 6, 3374 - 3380.
- [20] P. Auger, *Comptes Rendus.*, **1925**, 180, 65.
- [21] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta und E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **2014**, 22, 1 - 9.
- [22] W. Schottky, *Zeitschrift für Physik*, **1939**, 367 - 414.
- [23] W. Shockley, H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.*, **1961**, 32 (3), 510 - 519.
- [24] V. Wesselak, S. Voswinckel, „Photovoltaik: Wie Sonne zu Strom wird“, *Springer-Verlag, Berlin Heidelberg*, **2012**, 9 - 41.
- [25] P. W. Atkins „Physikalische Chemie“, *Wiley-VCH, Weinheim*, **2001**, 3, 469 - 472.
- [26] P. W. Atkins „Physikalische Chemie“, *Wiley-VCH, Weinheim*, **2001**, 3, 366 - 371.
- [27] I. J. Kramer, E. Sargent, *Chem. Rev.*, **2013**, 114 (1), 863 - 882.
- [28] C. de M. Donega, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 1512.
- [29] Z. Ning, O. Voznyy, J. Pan, S. Hoogland, V. Adinolfi, J. Xu, M. Li, A. R. Kirmani, J.-P. Sun, J. Minor, K. W. Kemp, H. Dong, L. Rollny, A. Labelle, G. Carey, B. Sutherland, I. Hill, A. Amassian, H. Liu, J. Tang, O. M. Bakr, E. H. Sargent, *Nat. Mater.*, **2014**, 13, 822 - 828.
- [30] Z. Ning, Y. Ren, S. Hoogland, O. Voznyy, L. Levina, P. Stadler, X. Lan, D. Zhitomirsky, E. H. Sargent, *Adv. Mater.*, **2012**, 24, 6295 - 6299.
- [31] N. Zhao, T. P. Osedach, L.-Y. Chang, S. M. Geyer, D. Wanger, M. T. Binda, A. C. Arango, M. G. Bawendi, V. Bulovic, , *ACS NANO*, **2010**, 4 (7), 3743 - 3752.
- [32] J. J. Choi, Y.-F. Lim, M. B. Santiago-Berrios, M. Oh, B.-R. Hyun, L. Sun, A. C. Bartnik, A. Goedhart, G. G. Malliaras, H. D. Abrun, F. W. Wise, T. Hanrath, *Nano Lett.*, **2009**, 9, 3749 - 3755.
- [33] M. S. Kang, A. Sahu, D. J. Norris, C. D. Frisbie, *Nano Lett.*, **2010**, 10, 3727.

- [34] M. S. Kang, A. Sahu, D. J. Norris, C. D. Frisbie, *Nano Lett.*, **2011**, *11*, 3887.
- [35] D. S. Chung, J.-S. Lee, J. Huang, A. Nag, S. Ithurria, D. V. Talapin, *Nano Lett.*, **2012**, *12*, 1813 - 1820.
- [36] Y. Liu, M. Gibbs, C. L. Perkins, J. Tolentino, M. H. Zarghami, J. Bustamante, M. Law, *Nano Lett.*, **2011**, *11*, 5349 - 5355.
- [37] M. V. Kovalenko, M. Scheele, D. V. Talapin, *Science*, **2009**, *324*, 1417 - 1420.
- [38] W. Fu, S. Qin, L. Liu, T.-H. Kim, S. Hellstrom, W. Wang, W. Liang, X. Bai, A.-P. Li, E. Wang, *Nano Lett.*, **2011**, *11*, 1913.
- [39] K. J. Williams, W. A. Tisdale, K. S. Leschkies, G. Haugstad, D. J. Norris, E. S. Aydil, X.-Y. Zhu, *ACS Nano*, **2009**, *3*, 1532 - 1538.
- [40] A. A. Lutich, C. Mauser, E. Da Como, J. Huang, A. Vaneski, D. V. Talapin, A. L. Rogach, J. Feldmann, *Nano Lett.*, **2010**, *10*, 4646 - 4650.
- [41] S. Dogan, T. Bielewicz, Y. Cai, C. Klinke, *Appl. Phys. Lett.*, **2012**, *101*, 073102 1 - 4.
- [42] S. Koc, *Czech. J. Phys.*, **1957**, *7*, 91.
- [43] V. S Vavilov, *J. Phys. Chem. Solids*, **1959**, *8*, 223.
- [44] J. Tauc, *J. Phys. Chem. Solids*, **1959**, *8*, 219.
- [45] V. N. Ivakhno, *SoV. Phys. Solid State*, **1972**, *14*, 481.
- [46] O. Christensen, *J. Appl. Phys.*, **1976**, *47*, 689.
- [47] A. R. Beattie, *J. Phys. Chem. Solids*, **1962**, *24*, 1049.
- [48] S. Kolodinski, J. H. Werner, T. Wittchen, H. Queisser, *J. Appl. Phys. Lett.*, **1993**, *63*, 2405.
- [49] N. S. Baryshev, M. P. Shchetinin, S. P. Chashchin, Y. S. Kharionovskii, I. S. Aver'yanov, *SoV. Phys. Semicond.*, **1974**, *8*, 192.
- [50] R. J. Ellingson, M. C. Beard, J. C. Johnson, P. Yu, O. I. Mic'ic', A. J. Nozik, A. Shabaev, A. L. Efros, *A. L. Nano Lett.*, **2005**, *5*, 865.
- [51] A. J. Nozik, M. C. Beard, J. M. Luther, M. Law, R. J. Ellingson, und J. C. Johnson, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 6873 - 6890.
- [52] C. Smith, D. Binks, *Nanomaterials*, **2014**, *4*(1), 19 - 45.

- [53] J. Tang, E. H. Sargent, *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 12 - 29.
- [54] K. Szendrei, W. Gomulya, M. Yarema, W. Heiss, und M. A. Loi, *Appl. Phys. Lett.*, **2010**, *97*, 203501.
- [55] A. H. Ip, S. M. Thon, S. Hoogland, O. Voznyy, D. Zhitomirsky, R. Debnath, L. Levina., L. R. Rollny., G. H. Carey, A. Fischer, K. W. Kemp, I. J. Kramer, Z. Ning, A. J. Labelle., K. W. Chou, A. Amassian und E. H. Sargent, *Nature Nanotechnology*, **2012**, *7*, 577 - 582.
- [56] K. S. Jeong, J. Tang, H. Liu, J. Kim, A. W. Schaefer, K. Kemp, L. Levina, X. Wang, S. Hoogland, R. Debnath, L. Brzozowski, E. H. Sargent und J. B. Asbury, *ACS NANO*, **2012**, *6* (1), 89 - 99.
- [57] S. K. Sarkar und G. Hodes, *J. Phys. Chem.*, **2005**, *109*, 7214 - 7219.
- [58] Y.-J. Shen und Y.-L. Lee, *Nanotechnology*, **2008**, *19*, 045602.
- [59] J. Niehaus, *Dissertation*, **2012**.
- [60] D. Neß, *Dissertation*, **2013**.
- [61] W. Yoon, J. E. Boercker, M. P. Lumb, D. Placencia, E. E. Foos und J. G. Tischler, *Scientific Reports*, **2013**, *3* (2225).
- [62] P. Maraghechi, A. J. Labelle, A. R. Kirmani, X. Lan, M. M. Adachi, S. M. Thon, S. Hoogland, A. Lee, Z. Ning, A. Fischer, A. Amassian, E. H. Sargent, *ACS Nano*, **2013**, *7*, 6111.
- [63] W. Ma, S. L. Swisher, T. Ewers, J. Engel, V. E. Ferry, H. A. Atwater und A. P. Alivisatos, *ACS Nano*, **2011**, *5* (10), 8140 - 8147.
- [64] A. Bettelheim, B. A. White, S. A. Raybuck, und R. W. Murray, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 1009 - 1017.
- [65] Z. Ning, O. Voznyy, J. Pan, S. Hoogland, V. Adinolfi, J. Xu, M. Li, A. R. Kirmani, J.-P. Sun, J. Minor, K. W. Kemp, H. Dong, L. Rollny, A. Labelle, G. Carey, B. Sutherland, I. Hill, A. Amassian, H. Liu, J. Tang, O. M. Bakr und E. H. Sargent, *Nature Materials*, **2014**, *13*, 822 - 828.
- [66] M. Scheele, D. Hanifi, D. Zherebetsky, S. T. Chourou, S. Axnanda, B. J. Rancatore, K. Thorkelsson, T. Xu, Z. Liu, L.-W. Wang, Y. Liu, und A. P. Alivisatos, *ACS NANO*, **2014**, *8* (3), 2532 - 2540.
- [67] J. Lauth, J. Marbach, A. Meyer, S. Dogan, C. Klinke, A. Kornowski und H. Weller, *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, *24*, 1081 - 1088.

-
- [68] S. V. Voitekhovich, D. V. Talapin, C. Klinke, A. Kornowski, und H. Weller, *Chem. Mater*, **2008**, *20*, 4545 - 4547.
- [69] E. Swanson, R. K. Fuyat, *Natl. Bur. Stand. (U.S)*, **1953**, *Circ. 539*, *2*, 18.
- [70] Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **2006**, *61*, 127 - 180.
- [71] T. Bielewicz, S. Dogan und C. Klinke, *small*, **2014**, DOI: 10.1002.
- [72] A. M. Mousa, S. B. Ali, *IJAP*, **2008**, *4 (4)*, 7 - 11.

7. Anhang

7.1 Sicherheitsinformationen der verwendeten Chemikalien gemäß GHS

1,2-Ethandithiol

Signalwort: Gefahr

Gefahrenhinweise: H226, H301, H310, H330

Sicherheitshinweise: P210, P271, P280, P309 + P310, P304 + P340, P302 + P352



1-Ethyl-5-thiotetrazol

Noch nicht vollständig geprüfter Stoff

2-Propanol

Signalwort: Gefahr

Gefahrenhinweise: H225, H319, H336

Sicherheitshinweise: P210, P233, P305 + P351 + P338



3-Mercaptopropionsäure

Signalwort: Gefahr

Gefahrenhinweise: H301, H314

Sicherheitshinweise: P280, P301 + P310, P305 + P351 + P338, P310



Aceton

Signalwort: Gefahr

Gefahrenhinweise: H225, H319, H336, EUH066

Sicherheitshinweise: P210, P233, P305 + P351 + P338



Acetonitril

Signalwort: Gefahr
Gefahrenhinweise: H225, H332, H302, H312, H319
Sicherheitshinweise: P210, P305 + P351 + P338, P403 + P235

**Aluminium**

Signalwort: Achtung
Gefahrenhinweis: H400
Sicherheitshinweis: P273

**Bleisulfid-Nanopartikel**

Noch nicht vollständig geprüfter Stoff

Chloroform

Signalwort: Gefahr
Gefahrenhinweise: H351, H361d, H331, H302, H372, H319, H315
Sicherheitshinweise: P302 + P352 + P314

**Dichlormethan**

Signalwort: Achtung
Gefahrenhinweise: H315, H319, H335, H336, H351, H373
Sicherheitshinweise: P261, P281, P305 + P351 + P338

**Dimethylsulfoxid**

Signalwort: -
Gefahrenhinweise: -
Sicherheitshinweise: -

Ethanol

Signalwort: Gefahr
 Gefahrenhinweis: H225
 Sicherheitshinweis: P210

**Gold**

Signalwort: -
 Gefahrenhinweise: -
 Sicherheitshinweise: -

Indiumzinnoxid

Signalwort: Achtung
 Gefahrenhinweise: H315, H319, H335
 Sicherheitshinweise: P261, P305 + P351 + P338

**Methanol**

Signalwort: Gefahr
 Gefahrenhinweise: H225, H331, H311, H301, H370
 Sicherheitshinweise: P210, P233, P280, P302 + P352

**n-Hexan**

Signalwort: Gefahr
 Gefahrenhinweise: H225, H361f, H304, H373, H315, H336, H411
 Sicherheitshinweise: P210, P240, P273, P301 + P310, P331, P302+ P352, P403 + P235

**n-Oktan**

Signalwort: Gefahr
 Gefahrenhinweise: H225, H304, H315, H336, H410
 Sicherheitshinweise: P210, P273, P301 + P330 + P331, P302+ P352



Ölsäure

Signalwort: Achtung
 Gefahrenhinweise: H315, H319
 Sicherheitshinweise: P305 + P351 + P338

**p-Aminothiophenol**

Signalwort: Gefahr
 Gefahrenhinweis: H314
 Sicherheitshinweise: P280, P305 + P351, P338 + P310

**p-Mercaptophenol**

Signalwort: Achtung
 Gefahrenhinweise: H315, H319, H335
 Sicherheitshinweise: P261, P305 + P351 + P338

**Polyanilinlösung (D1022W-1)**

Noch nicht vollständig geprüfter Stoff

Salzsäure (37 %)

Signalwort: Gefahr
 Gefahrenhinweise: H290, H314, H335
 Sicherheitshinweise: P234, P260, P304, P340, P303 + P361 + P353, P351 + P338, P309 + P311, P501

**Ti-Nanoxide T-L/SC**

Signalwort: Gefahr
 Gefahrenhinweise: H226, H315, H318
 Sicherheitshinweise: P210, P241, P303 + P361 + P353, P305 + P351 + P338, P310, P501



Titantetrachlorid

Signalwort: Gefahr
Gefahrenhinweise: H314, EUH014
Sicherheitshinweise: P280, P305 + P351 + P338, P310

**Toluol**

Signalwort: Gefahr
Gefahrenhinweise: H225, H361d, H304, H373, H315, H336
Sicherheitshinweise: P210, P301 + P310 + P331, P302 + P352

**Zinkpulver**

Signalwort: Achtung
Gefahrenhinweis: H410
Sicherheitshinweise: P273, P501



7.2 Gefahren- und Sicherheitshinweise

7.2.1 Gefahrenhinweise (H-Sätze)

H200-Reihe: Physikalische Gefahren

- H200 Instabil, explosiv.
- H201 Explosiv, Gefahr der Massenexplosion.
- H202 Explosiv; große Gefahr durch Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
- H203 Explosiv; Gefahr durch Feuer, Luftdruck oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
- H204 Gefahr durch Feuer oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
- H205 Gefahr der Massenexplosion bei Feuer.
- H220 Extrem entzündbares Gas.
- H221 Entzündbares Gas.
- H222 Extrem entzündbares Aerosol.
- H223 Entzündbares Aerosol.
- H224 Flüssigkeit und Dampf extrem entzündbar.
- H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.
- H226 Flüssigkeit und Dampf entzündbar.
- H228 Entzündbarer Feststoff.
- H240 Erwärmung kann Explosion verursachen.
- H241 Erwärmung kann Brand oder Explosion verursachen.
- H242 Erwärmung kann Brand verursachen.
- H250 Entzündet sich in Berührung mit Luft von selbst.
- H251 Selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.
- H252 In großen Mengen selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.
- H260 In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase, die sich spontan entzünden können.
- H261 In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase.
- H270 Kann Brand verursachen oder verstärken; Oxidationsmittel.

- H271 Kann Brand oder Explosion verursachen; starkes Oxidationsmittel.
- H272 Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.
- H280 Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.
- H281 Enthält tiefgekühltes Gas; kann Kälteverbrennungen oder –Verletzungen verursachen.
- H290 Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.

H300-Reihe: Gesundheitsgefahren

- H300 Lebensgefahr bei Verschlucken.
- H301 Giftig bei Verschlucken.
- H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
- H304 Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.
- H310 Lebensgefahr bei Hautkontakt.
- H311 Giftig bei Hautkontakt.
- H312 Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt.
- H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
- H315 Verursacht Hautreizungen.
- H317 Kann allergische Hautreaktionen verursachen.
- H318 Verursacht schwere Augenschäden.
- H319 Verursacht schwere Augenreizung.
- H330 Lebensgefahr bei Einatmen.
- H331 Giftig bei Einatmen.
- H332 Gesundheitsschädlich bei Einatmen.
- H334 Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen.
- H335 Kann die Atemwege reizen.
- H336 Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
- H340 Kann genetische Defekte verursachen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).

-
- H341 Kann vermutlich genetische Defekte verursachen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
 - H350 Kann Krebs erzeugen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
 - H350i Kann bei Einatmen Krebs erzeugen.
 - H351 Kann vermutlich Krebs erzeugen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
 - H360 Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen (konkrete Wirkung angeben, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
 - H360 F Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
 - H360 D Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
 - H360 FD Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
 - H360 Fd Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
 - H360 Df Kann das Kind im Mutterleib schädigen. Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
 - H361 Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen (konkrete Wirkung angeben, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
 - H361 f Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
 - H361 d Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
 - H361 fd Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
 - H362 Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.
 - H370 Schädigt die Organe (oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).

-
- H371 Kann die Organe schädigen (oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
 - H372 Schädigt die Organe (alle betroffenen Organe nennen) bei längerer oder wiederholter Exposition (Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
 - H373 Kann die Organe schädigen (alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) bei längerer oder wiederholter Exposition (Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
 - H300+H310 Lebensgefahr bei Verschlucken oder Hautkontakt.
 - H300+H310+H330 Lebensgefahr bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen.
 - H300+H330 Lebensgefahr bei Verschlucken oder Einatmen.
 - H301+H311 Giftig bei Verschlucken oder Hautkontakt.
 - H301+H311+H331 Giftig bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen.
 - H301+H331 Giftig bei Verschlucken oder Einatmen.
 - H302+H312 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken oder Hautkontakt.
 - H302+H312+H332 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen.
 - H302+H332 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken oder Einatmen.
 - H310+H330 Lebensgefahr bei Hautkontakt oder Einatmen.
 - H311+H331 Giftig bei Hautkontakt oder Einatmen.
 - H312+H332 Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt oder Einatmen.

H400-Reihe: Umweltgefahren

- H400 Sehr giftig für Wasserorganismen.
- H410 Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.
- H411 Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
- H412 Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
- H413 Kann für Wasserorganismen schädlich sein, mit langfristiger Wirkung.

- H420 Schädigt die öffentliche Gesundheit und die Umwelt durch Ozonabbau in der äußeren Atmosphäre.

7.2.2 Ergänzende Gefahrenhinweise (EUH-Sätze)

- EUH001 In trockenem Zustand explosiv.
- EUH006 Mit und ohne Luft explosionsfähig.
- EUH014 Reagiert heftig mit Wasser.
- EUH018 Kann bei Verwendung explosionsfähige / entzündbare Dampf /Luft-Gemische bilden.
- EUH019 Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
- EUH044 Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss.
- EUH029 Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.
- EUH031 Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.
- EUH032 Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.
- EUH059 Die Ozonschicht schädigend.
- EUH066 Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.
- EUH070 Giftig bei Berührung mit den Augen.
- EUH071 Wirkt ätzend auf die Atemwege.
- EUH201 Enthält Blei. Nicht für den Anstrich von Gegenständen verwenden, die von Kindern gekaut oder gelutscht werden könnten.
- EUH201 A Achtung! Enthält Blei.
- EUH202 Cyanacrylat. Gefahr. Klebt innerhalb von Sekunden Haut und Augenlider zusammen. Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
- EUH203 Enthält Chrom(VI). Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
- EUH204 Enthält Isocyanate. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
- EUH205 Enthält epoxidhaltige Verbindungen. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.

-
- EUH206 Achtung! Nicht zusammen mit anderen Produkten verwenden, da gefährliche Gase (Chlor) freigesetzt werden können.
 - EUH207 Achtung! Enthält Cadmium. Bei der Verwendung entstehen gefährliche Dämpfe. Hinweise des Herstellers beachten. Sicherheitsanweisungen einhalten.
 - EUH208 Enthält (Name des sensibilisierenden Stoffes). Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
 - EUH209 Kann bei Verwendung leicht entzündbar werden.
 - EUH209 A Kann bei Verwendung entzündbar werden.
 - EUH210 Sicherheitsdatenblatt auf Anfrage erhältlich.
 - EUH401 Zur Vermeidung von Risiken für Mensch und Umwelt die Gebrauchsanleitung einhalten.

7.2.3 Sicherheitshinweise (P-Sätze)

P100-Reihe: Allgemeines

- P101 Ist ärztlicher Rat erforderlich, Verpackung oder Kennzeichnungsetikett bereithalten.
- P102 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
- P103 Vor Gebrauch Kennzeichnungsetikett lesen.

P200-Reihe: Prävention

- P201 Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
- P202 Vor Gebrauch alle Sicherheitshinweise lesen und verstehen.
- P210 Von Hitze / Funken / offener Flamme / heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen.
- P211 Nicht gegen offene Flamme oder andere Zündquelle sprühen.

-
- P220 Von Kleidung /.../ brennbaren Materialien fernhalten/entfernt aufbewahren.
 - P221 Mischen mit brennbaren Stoffen /... unbedingt verhindern.
 - P222 Kontakt mit Luft nicht zulassen.
 - P223 Kontakt mit Wasser wegen heftiger Reaktion und möglichem Aufflammen unbedingt verhindern.
 - P230 Feucht halten mit
 - P231 Unter inertem Gas handhaben.
 - P232 Vor Feuchtigkeit schützen.
 - P233 Behälter dicht verschlossen halten.
 - P234 Nur im Originalbehälter aufbewahren.
 - P235 Kühl halten.
 - P240 Behälter und zu befüllende Anlage erden.
 - P241 Explosionsgeschützte elektrische Betriebsmittel / Lüftungsanlagen / Beleuchtung /... verwenden.
 - P242 Nur funkenfreies Werkzeug verwenden.
 - P243 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.
 - P244 Druckminderer frei von Fett und Öl halten.
 - P250 Nicht schleifen / stoßen /.../ reiben.
 - P251 Behälter steht unter Druck: Nicht durchstechen oder verbrennen, auch nicht nach der Verwendung.
 - P260 Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol nicht einatmen.
 - P261 Einatmen von Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol vermeiden.
 - P262 Nicht in die Augen, auf die Haut oder auf die Kleidung gelangen lassen.
 - P263 Kontakt während der Schwangerschaft / und der Stillzeit vermeiden.
 - P264 Nach Gebrauch ... gründlich waschen.
 - P270 Bei Gebrauch nicht essen, trinken oder rauchen.
 - P271 Nur im Freien oder in gut belüfteten Räumen verwenden.
 - P272 Kontaminierte Arbeitskleidung nicht außerhalb des Arbeitsplatzes tragen.
 - P273 Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
 - P280 Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen.
 - P281 Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung verwenden.

- P282 Schutzhandschuhe / Gesichtsschild / Augenschutz mit Kälteisolierung tragen.
- P283 Schwer entflammbar / flammhemmende Kleidung tragen.
- P284 Atemschutz tragen.
- P285 Bei unzureichender Belüftung Atemschutz tragen.
- P231 + P232 Unter inertem Gas handhaben. Vor Feuchtigkeit schützen.
- P235 + P410 Kühl halten. Vor Sonnenbestrahlung schützen.

P300-Reihe: Reaktion

- P301 Bei Verschlucken:
- P302 Bei Berührung mit der Haut:
- P303 Bei Berührung mit der Haut (oder dem Haar):
- P304 Bei Einatmen:
- P305 Bei Kontakt mit den Augen:
- P306 Bei kontaminierter Kleidung:
- P307 Bei Exposition:
- P308 Bei Exposition oder falls betroffen:
- P309 Bei Exposition oder Unwohlsein:
- P310 Sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P311 Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P312 Bei Unwohlsein Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P313 Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P314 Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P315 Sofort ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P320 Besondere Behandlung dringend erforderlich (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
- P321 Besondere Behandlung (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
- P322 Gezielte Maßnahmen (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
- P330 Mund ausspülen.
- P331 Kein Erbrechen herbeiführen.

-
- P332 Bei Hautreizung:
 - P333 Bei Hautreizung oder -ausschlag:
 - P334 In kaltes Wasser tauchen / nassen Verband anlegen.
 - P335 Lose Partikel von der Haut abbürsten.
 - P336 Vereiste Bereiche mit lauwarmem Wasser auftauen. Betroffenen Bereich nicht reiben.
 - P337 Bei anhaltender Augenreizung:
 - P338 Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter ausspülen.
 - P340 Die betroffene Person an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
 - P341 Bei Atembeschwerden an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
 - P342 Bei Symptomen der Atemwege:
 - P350 Behutsam mit viel Wasser und Seife waschen.
 - P351 Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen.
 - P352 Mit viel Wasser und Seife waschen.
 - P353 Haut mit Wasser abwaschen / duschen.
 - P360 Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen.
 - P361 Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen.
 - P362 Kontaminierte Kleidung ausziehen und vor erneutem Tragen waschen.
 - P363 Kontaminierte Kleidung vor erneutem Tragen waschen.
 - P370 Bei Brand:
 - P371 Bei Großbrand und großen Mengen:
 - P372 Explosionsgefahr bei Brand.
 - P373 Keine Brandbekämpfung, wenn das Feuer explosive Stoffe / Gemische / Erzeugnisse erreicht.
 - P374 Brandbekämpfung mit üblichen Vorsichtsmaßnahmen aus angemessener Entfernung.
 - P375 Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.

- P376 Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich.
- P377 Brand von ausströmendem Gas: Nicht löschen, bis Undichtigkeit gefahrlos beseitigt werden kann.
- P378 ... zum Löschen verwenden.
- P380 Umgebung räumen.
- P381 Alle Zündquellen entfernen, wenn gefahrlos möglich.
- P390 Verschüttete Mengen aufnehmen, um Materialschäden zu vermeiden.
- P391 Verschüttete Mengen aufnehmen.
- P301 + P310 Bei Verschlucken: Sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P301 + P312 Bei Verschlucken: Bei Unwohlsein Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P301 + P330 + P331 Bei Verschlucken: Mund ausspülen. Kein Erbrechen herbeiführen.
- P302 + P334 Bei Kontakt mit der Haut: In kaltes Wasser tauchen / nassen Verband anlegen.
- P302 + P350 Bei Kontakt mit der Haut: Behutsam mit viel Wasser und Seife waschen.
- P302 + P352 Bei Kontakt mit der Haut: Mit viel Wasser und Seife waschen.
- P303 + P361 + P353 Bei Kontakt mit der Haut (oder dem Haar): Alle beschmutzten, getränkten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen/duschen.
- P304 + P340 Bei Einatmen: An die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P304 + P341 Bei Einatmen: Bei Atembeschwerden an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P305 + P351 + P338 Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
- P306 + P360 Bei Kontakt mit der Kleidung: Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen.
- P307 + P311 Bei Exposition: Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P308 + P313 Bei Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat Einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.

-
- P309 + P311 Bei Exposition oder Unwohlsein: Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
 - P332 + P313 Bei Hautreizung: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
 - P333 + P313 Bei Hautreizung oder -ausschlag: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
 - P335 + P334 Lose Partikel von der Haut abbürsten. In kaltes Wasser tauchen /nassen Verband anlegen.
 - P337 + P313 Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
 - P342 + P311 Bei Symptomen der Atemwege: Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
 - P370 + P376 Bei Brand: Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich.
 - P370 + P378 Bei Brand: ... zum Löschen verwenden.
 - P370 + P380 Bei Brand: Umgebung räumen.
 - P370 + P380 + P375 Bei Brand: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.
 - P371 + P380 + P375 Bei Großbrand und großen Mengen: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.

P400-Reihe: Aufbewahrung

- P401 ... aufbewahren.
- P402 An einem trockenen Ort aufbewahren.
- P403 An einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P404 In einem geschlossenen Behälter aufbewahren.
- P405 Unter Verschluss aufbewahren.
- P406 In korrosionsbeständigem /... Behälter mit korrosionsbeständiger Auskleidung aufbewahren.
- P407 Luftspalt zwischen Stapeln / Paletten lassen.
- P410 Vor Sonnenbestrahlung schützen.

-
- P411 Bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C / ... aufbewahren.
 - P412 Nicht Temperaturen von mehr als 50 °C aussetzen.
 - P413 Schüttgut in Mengen von mehr als ... kg bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C aufbewahren.
 - P420 Von anderen Materialien entfernt aufbewahren.
 - P422 Inhalt in / unter ... aufbewahren
 - P402 + P404 In einem geschlossenen Behälter an einem trockenen Ort aufbewahren.
 - P403 + P233 Behälter dicht verschlossen an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
 - P403 + P235 Kühl an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
 - P410 + P403 Vor Sonnenbestrahlung geschützt an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
 - P410 + P412 Vor Sonnenbestrahlung schützen und nicht Temperaturen von mehr als 50 °C aussetzen.
 - P411 + P235 Kühl und bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C aufbewahren.

P500-Reihe: Entsorgung

- P501 Inhalt / Behälter ... zuführen.
- P502 Informationen zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten erfragen.

7.4 Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei **Herrn Prof. Dr. Horst Weller** für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die Überlassung meines Promotionsthemas und die Unterstützung bei der Erstellung dieser Doktorarbeit bedanken.

Bei **Herrn Prof. Dr. Christian Klinke** bedanke ich mich für die freundliche und produktive Unterstützung und die Begutachtung dieser Arbeit.

Bei **Frau Beate Kreutzer** möchte ich mich für die Hilfe bei der Bewältigung von sämtlichen organisatorischen und bürokratischen Dingen bedanken.

Mein besonderer Dank gilt **Dr. Christoph Gimmler** für die erfolgreiche Zusammenarbeit und das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Auch bei **Dr. Fabian Werner, Dominique Ehlert, Katharina Poulsen** und **Dr. Hauke Lehmann** möchte ich mich für die freundliche und produktive Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit bedanken.

Bei **Christoph Hahn, Dr. Johannes Ostermann** und **Alexey Petrov** möchte ich mich für die unzähligen produktiven Besprechungen bedanken.

Mein weiterer Dank gilt allen übrigen Mitgliedern des **AK Weller** für die freundliche Aufnahme und die große Hilfsbereitschaft.

Meinen Eltern **Antje und Martin Gräfe** möchte ich dafür danken, dass sie es mir durch ihre fortlaufende Unterstützung und ihre außergewöhnliche Geduld ermöglichten, meine Promotion mit dieser Doktorarbeit abzuschließen.

Auch meiner Schwester **Melanie Gräfe** und meiner Freundin **Annika Graubner** möchte ich für die tolle Unterstützung und das Verständnis in den arbeitsintensiven Zeiten danken.

7.5 Lebenslauf

entfällt aus datenschutzrechtlichen Gründen

Tagungen

- 05/2014 Bunsentagung
 „Electrochemical deposition as an alternative for the spin coating
 preparation of active layers for quantum dot solar cells“
- 09/2013 DPG Physics School „Innovative Concepts in Photovoltaics“

7.6 Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und alle verwendeten Quellen und Hilfsmittel als solche gekennzeichnet habe.

Diese Arbeit ist zuvor in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde zur Erlangung des Doktorgrades vorgelegt worden.

Hamburg, den 27.02.2015

Alexander Gräfe