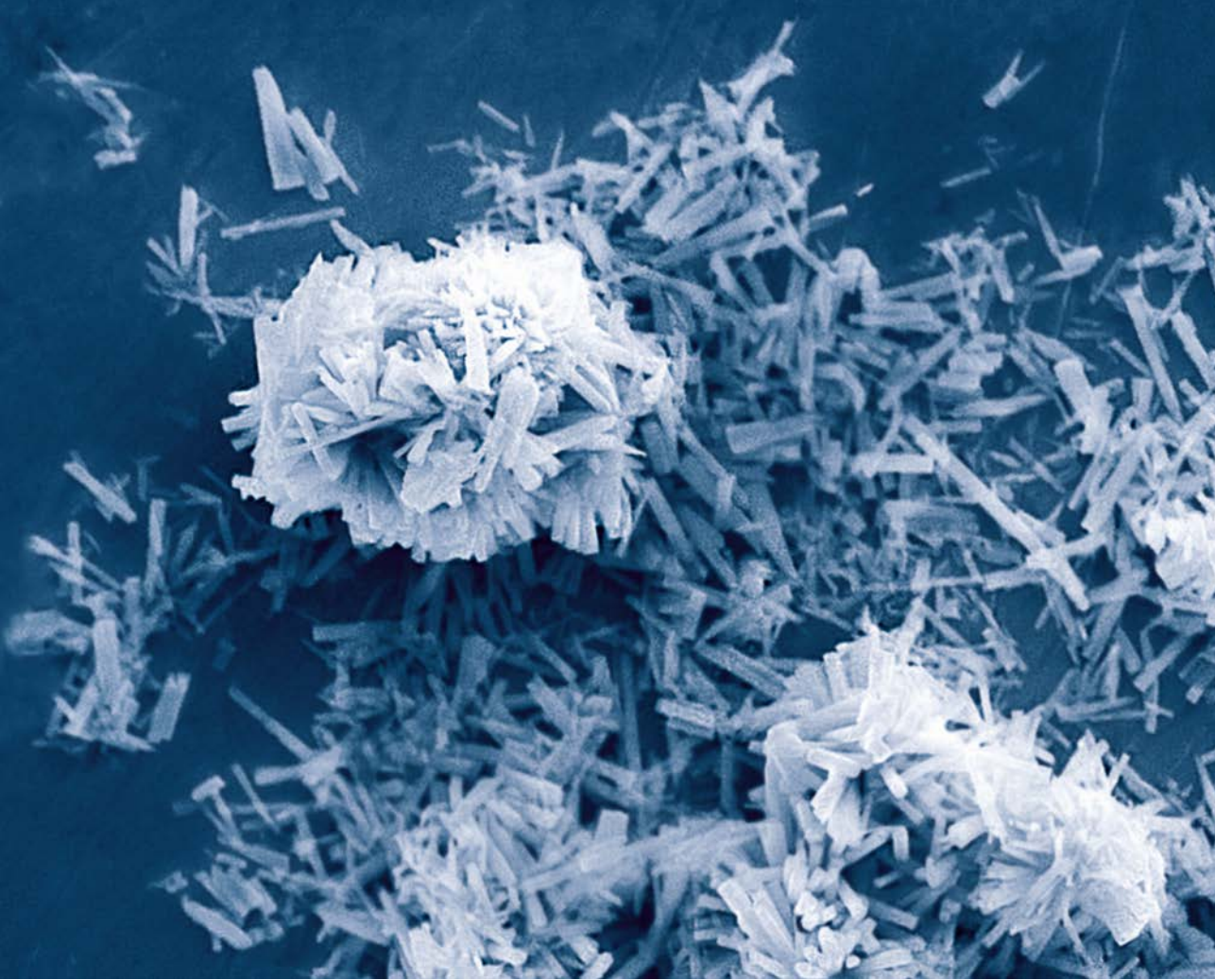




FAU Forschungen, Reihe B, Medizin, Naturwissenschaft, Technik 4

Ivan Atanasov Litzov

Design, Synthesen und Charakterisierung
von n-Typ-Metalloxidhalbleitern als
Interfacematerialien für
(opto)-elektronische Bauelemente

Ivan Atanasov Litzov

**Design, Synthesen und Charakterisierung von
n-Typ-Metalloxidhalbleitern als Interfacematerialien
für (opto)-elektronische Bauelemente**

FAU Forschungen, Reihe B
Medizin, Naturwissenschaft, Technik
Band 4

Herausgeber der Reihe:
Wissenschaftlicher Beirat der FAU University Press

Ivan Atanasov Litzov

**Design, Synthesen und Charakterisierung
von n-Typ-Metalloxidhalbleitern als
Interfacematerialien für
(opto)-elektronische Bauelemente**

**Erlangen
FAU University Press
2015**

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind
im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Das Werk, einschließlich seiner Teile, ist urheberrechtlich geschützt.
Die Rechte an allen Inhalten liegen bei ihren jeweiligen Autoren.
Sie sind nutzbar unter der Creative Commons Lizenz BY-NC-ND.

Der vollständige Inhalt des Buchs ist als PDF über den OPUS Server
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg abrufbar:
<https://opus4.kobv.de/opus4-fau/home>

Verlag und Auslieferung:
FAU University Press, Universitätsstraße 4, 91054 Erlangen

Druck: docupoint GmbH

ISBN: 978-3-944057-34-7
ISSN: 2198-8102

**Design, Synthesen und Charakterisierung von
n-Typ-Metalloxidhalbleitern als Interfacematerialien für
(opto)-elektronische Bauelemente**

Der Technischen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Doktorgrades

DOKTOR-INGENIEUR

vorgelegt von

Ivan Atanasov Litzov

aus Kardzali, Bulgarien

Als Dissertation genehmigt
von der Technischen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Tag der mündlichen Prüfung: 17.12.2014

Vorsitzende des Promotionsorgans: Prof. Dr.-Ing. habil Marion Merklein

1. *Gutachter:* Prof. Dr. Christoph J. Brabec
2. *Gutachter:* Prof. Dr. Carola Kryschi

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich besonders herzlich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Christoph J. Brabec für die nette Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe und die interessante Themenstellung bedanken. Seine tatkräftige Unterstützung und Betreuung waren entscheidend für den Erfolg dieser Arbeit.

Sehr bedanken möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. Carola Kryschi für das stetige Interesse an der Arbeit und die sehr gute Kooperation. Außerdem möchte ich mich ganz herzlich bedanken, dass sich Frau Prof. Dr. Carola Kryschi als Zweitgutachter zur Verfügung gestellt hat.

Besonders möchte ich mich bei Frau Dr. Tayebbeh Ameri und Herrn Dr. Hamed Azimi für die tolle Unterstützung und die gute Zusammenarbeit bedanken.

Ein Dankeschön geht an Frau Dr. Edda Stern, Herrn Priv.-Doz. Dr. Mirosław Batentschuk, Herrn Dr.-Ing. Gebhard Matt, Herrn Dr. Andres Osvet, Herrn Dr. Christian Ölsner und Herrn Dr. Rubén D. Costa für ihre Kooperation und für ihre tolle Unterstützung.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei den Kolleginnen und Kollegen (Diana Galli, Nusret Sena Güldal, Derya Baran, Karen Forberich, Peter Kubis, Tobias Stubhan, Florian Machui, Moses Richter, Johannes Krantz, Frank Fecher, Ning Li, Jie Min, Yilei Shen, Fei Guo) für die gute Arbeitsatmosphäre bedanken.

Ein Dankeschön geht an Frau Corina Winkler, Herrn Winfield Habel, Herrn Ronald Wirth und Herrn Dirk Harnisch für ihre Hilfe bei technischen Problemen und die nette Unterstützung bedanken.

Ich danke Herrn Leonid Kuper für die Durchführung einer Vielzahl von XRD-Messungen. Frau Edeltraud Völkel und Frau Elena Epelbaum danke ich für die Durchführung der REM-Messungen bzw. der TEM-Messungen und ihre stete Hilfsbereitschaft.

Frau Ulrike Knerr, Frau Elisabeth Henneberger, Frau Manuela Baumer, sowie Frau Sandra Wehlmann möchte ich für die freundliche und administrative Unterstützung danken.

Mein Dank gilt weiterhin Frau Dr. Nadja Wunderlich für ihre Hilfe bei der Korrektur der Arbeit.

Sehr bedanken möchte ich mich noch bei Frau Damhee Kim für die tolle Unterstützung bei der Formatierung der Arbeit.

Anschließend gilt mein Dank allen Mitarbeitern, die zum Gelingen der Arbeit in vielerlei Hinsicht beigetragen haben, hier aber nicht namentlich genannt sind.

Diese Doktorarbeit möchte ich meinen Eltern, sowie Elina und Axel Scheller widmen, da Sie mich nicht nur großartig unterstützt haben, sondern auch ständig ein sehr großes Interesse an meiner Arbeit zeigten. Ich danke euch von ganzem Herzen!

Erlangen, im Mai 2015

Ivan Litzov

Abstract

Over the past few years, there have been a large number of efforts on wet-chemical synthesis of semiconductor metal oxide nanoparticles (MeO_x NPs) and metal oxide precursor solutions (sMeO_x) due to their decisive role in research and development of new materials and devices. The main goal of the novel synthetic routes is and remains the development of new synthesis strategies and production methods for MeO_x NPs and sMeO_x allowing one to precisely predict the composition, structure, size and opto-electronic properties. In this regard in-depth studies of synthesis and product characterizations are an important step towards more new technological applications.

In the present work various sol-gel techniques, which should help preparation and processing of undoped and doped n-type metal oxide semiconductor materials (ZnO NPs, $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ NPs, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ NPs, $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ NPs, Al^{3+} doped ZnO (sAZO), TiO_2 NPs, $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ NPs) in the nanometer range, are slightly modified and performed.

In order to find and to optimize a simple, cost-effective, environmentally friendly and efficiently synthetic route the advantages and disadvantages of applied sol-gel methods are in detail discussed and compared. Additionally, the reaction mechanisms which provide important and in-depth insights in the formation of synthesized undoped and doped ZnO NPs, TiO_2 NPs and sAZO are thoroughly analyzed.

Using a wide range of characterization methods (UV-Vis spectroscopy, XRD, SEM, TEM, FTIR spectroscopy, PL spectroscopy, Raman spectroscopy) and measurement techniques (Kelvin probe (WF), conductivity (σ)), the structural, morphological and opto-electronic properties of produced n-type metal oxide semiconductors (ZnO NPs, $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ NPs, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ NPs, $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ NPs, Al^{3+} doped ZnO (sAZO), TiO_2 NPs, $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ NPs) in both bulk and thin transparent films are investigated and tested. The aim of those investigations is to gain sufficient information concerning the integration of synthesized binary metal oxides (ZnO NPs, $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ NPs, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ NPs, $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ NPs, Al^{3+} doped ZnO (sAZO), TiO_2 NPs, $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ NPs) as interface materials or as intermediate layers in inverted organic BHJ solar cells (ioBHJ).

According to achieved experimental results, the produced interfacial layers via doctor blading based on synthesized n-type-metal oxide semiconductor nanomaterials (ZnO NPs, $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ NPs, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ NPs, $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ NPs, Al^{3+} doped ZnO (sAZO), TiO_2 NPs, $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ NPs) can satisfy even the most requirements for interface layers. They possess large

band gaps (E_g) and the transmission (%T) of all thin transparent films in the visible range is more than $\geq 85\%$. The differences in the measured work functions (WF) are also not so much. The compared conductivity (σ) values confirmed that selected synthesis method and the applied coating technology can play an important role by producing thin interfacial metal oxide films with suitable physical and chemical properties.

A direct comparison of synthesized (ZnO NPs, $Zn_{1-x}Al_xO$ NPs, $Zn_{1-x}Co_xO$ NPs, $Zn_{1-x}Ni_xO$ NPs, Al^{3+} doped ZnO (sAZO), TiO_2 NPs, $Li_xTi_{1-x}O_2$ NPs) as electron extraction layers or electron transport layers in *io*BHJ solar cells provides that Al^{3+} doped ZnO precursor solutions (HT-AZO or LT-AZO) are in advantage towards particulate dispersions based on ZnO NPs. They have more compact and dense layers which include relatively good conductivity (σ) and higher transmission (%T). By the variation of their layer thickness no perceptible influence on the performance of *io*BHJ solar cells are observed, compared to interfacial layers based on ZnO NPs. In addition, it is determined that TiO_2 NPs and $Li_xTi_{1-x}O_2$ NPs interface layers allow the construction of reproducible and efficiently *io*BHJ solar cells and therefore they prove to be a good alternative for replacement of interface layers based on ZnO NPs.

However, development and fabrication of efficient *io*BHJ solar cells require intensive stability tests. The most significant studies up to now focus on fundamental degradation mechanisms of organic semiconductors, but not on the degradation behavior of metal oxide interfacial layers (MeO_x NPs, $sMeO_x$). In this regard, the effect of temperature, adsorption of oxygen (O_2), diffusion of moisture or moisture vapor and UV-light on the optical and electrical properties of metal oxide thin films (HT-AZO or LT-AZO) by applying damp heat test and UV radiation test were investigated and correlated to device degradation. The achieved experimental results show that the optical properties like transmittance (%T) and band gap (E_g) are not influenced by damp heat test and UV radiation test.

It is recognized that the electrical properties of both HT- and LT-AZO thin films, i.e. work function (WF) and conductivity (σ) showed evident degradation upon damp heat exposure indicating the strong interaction between the metal oxide surface and the ambient conditions leading to the formation of a depletion layer. Accelerated device degradation under damp heat testing underlines the formation of a barrier or depletion layer at the interface, reducing V_{OC} , J_{SC} , and FF.

In contrast, UV-irradiation of HT-AZO or LT-AZO thin films provides an increase of the conductivity (σ) and a decrease of the work function (WF). It is assumed that desorption of adsorbed oxygen species influence both electrical parameters. However this effect lasts only for a short time. After 6 min UV treatment, the conductivity (σ) decreases and the work function (WF) becomes again higher after 8 min UV treatment.

Fundamental investigations on degradation mechanisms of metal oxide thin films are very essential, because only due to complete studies we are able to fabricate more efficient and stable devices (ioBHJ solar cells).

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Motivation und Zielsetzung	5
2.1	Motivation.....	5
2.2	Zielsetzung	7
3	Sol-Gel-Chemie – Grundlagen und Stand der Forschung	9
3.1	Hydrolytische (klassische) Sol-Gel-Chemie	12
3.2	Nichthydrolytische Sol-Gel-Chemie.....	14
3.2.1	Tensid-gesteuerte und Lösungsmittel-gesteuerte nichthydrolytische Sol-Gel-Prozesse	16
3.2.2	Reaktionsmechanismen	18
4	Zinkoxid (ZnO).....	33
4.1	Allgemeine Eigenschaften von ZnO	33
4.1.1	Kristallstruktur	33
4.1.2	Gitterparameter von Zinkoxid (ZnO)	35
4.1.3	Elektronische Bandstruktur (Valenz- und Leitungsband)	37
4.2	Natürliche Punktdefekte in ZnO	40
4.2.1	Natürliche Punktdefekte-Donatoren	40
4.2.2	Natürliche Punktdefekte-Akzeptoren	44
5	Titaniumdioxid (TiO₂)	49
5.1	Allgemeine Eigenschaften von TiO ₂	49
5.1.1	Kristallstruktur	49
5.1.2	Elektronische Bandstruktur, Eigenschaften und natürliche Punktdefekte	52

6 Hetero-Junction-Technologie der organischen Polymersolarzellen ...	57
6.1 Organische BHJ Solarzellen (oBHJ).....	57
6.2 Strom-Spannungskennlinien (J-V) und Parameter der organischen BHJ Solarzellen	62
7 Experimenteller Teil	65
7.1 Verwendete Chemikalien.....	65
7.2 Hydrolytische (klassische) Sol-Gel-Synthese von kolloidalen ZnO-NPs via Fällungsreaktionen.....	66
7.2.1 Dotierung der kolloidalen ZnO-NPs	66
7.3 Nichthydrolytische Solvothermalsynthese von ZnO-NPs	67
7.3.1 Dotierung der solvothermalen ZnO-NPs	67
7.4 Nichthydrolytische Sol-Gel-Synthesen von Precursorlösungen (ohne Fällung).....	68
7.4.1 Synthesen von Al^{3+} dotierter ZnO-Precursorlösungen (HT-AZO)....	68
7.4.2 Synthesen von Al^{3+} dotierter ZnO-Precursorlösungen (LT-AZO)....	69
7.5 Nichthydrolytische Lösungsmittel-gesteuerte Synthese von TiO_2 -NPs ...	69
7.5.1 Dotierung der TiO_2 -Nanopartikeln ($Li_xTi_{1-x}O_2$ -NPs)	69
7.6 Prinzip des nasschemischen „doctor blade“ Verfahrens.....	70
7.6.1 Rakeln („doctor blading“)	70
7.6.2 Herstellung der invertierten organischen BHJ Solarzellen (ioBHJ) .	72
8 Ergebnisse und Diskussion.....	75
8.1 Nasschemische Synthesen von kolloidalen n-Typ-Zinkoxid-Nanopartikeln (ZnO -NPs)	76
8.1.1 Herstellung von kolloidalen ZnO -NPs via Fällungsreaktionen.....	77
8.1.2 Herstellung von kolloidalen ZnO -NPs via nichthydrolytische Solvothermalsynthese	95

8.2 Alternativen zu den kolloidalen ZnO-NPs	111
8.2.1 Herstellung von Al ³⁺ dotierten ZnO-Precursorlösungen via Sol-Gel-Synthese (ohne Fällung)	112
8.2.2 Herstellung von kolloidalen TiO ₂ -NPs via nichthydrolytische Lösungsmittel-gesteuerte Synthese	117
8.3 Voraussetzungen für metalloxidische Interfacematerialien	128
8.4 Invertierte organische BHJ Solarzellen	134
8.4.1 n-Typ-Metalloxide (ZnO; Al ³⁺ :ZnO; TiO ₂) als kathodische Zwischenschichten in der invertierten organischen BHJ Solarzelle	136
8.5 Zersetzungsmechanismen von metalloxidischen Interfaceschichten (MeO _x) und Stabilität der invertierten organischen BHJ Solarzellen.....	147
8.5.1 Beschleunigte Zersetzung von Al ³⁺ dotierten ZnO-Interfaceschichten via Feuchte-Wärme-Tests („Damp Heat Test“)	149
8.5.2 Ultraviolette (UV) Bestrahlungstests von Al ³⁺ dotierten ZnO-Interfaceschichten	160
9 Zusammenfassung	169
10 Anhang A	177
11 Anhang B	179
12 Anhang C	180
13 Literaturverzeichnis	181
14 Publikationsliste	189

Kapitel 1

Einleitung

Die Synthesen, einschließlich der Charakterisierung von Metalloxid-Nanopartikeln ($\text{MeO}_x\text{-NPs}$) mit kontrollierbarer und definierter Form und Größe ist eine große Herausforderung, nicht nur für die gesamte Nanowissenschaft, sondern auch für die Kolloidchemie [68].

Lange Zeit haben sich Wissenschaftler hauptsächlich auf die Grundlagenforschung im Bereich der Präparation von einheitlichen und fein dispergierten Nanopartikeln (NPs) konzentriert. Aber die Entwicklung der Nanowissenschaft hat die Lage völlig verändert. Heutzutage besteht kein Zweifel mehr, dass Nanopartikel eine wichtige Rolle in vielen Gebieten der Wissenschaft und der Technologie spielen [68].

Gleichzeitig, mit der Entwicklung von Geräten, die eine atomare Auflösung ermöglichen, nahm die Charakterisierung der kleinen Strukturen sehr schnell im Nanometerbereich ($\sim 100 \text{ nm}$) zu. Die Präparation der Nanopartikel (NPs) auf solch einer kleinen Skala ($\leq 100 \text{ nm}$) stellt eine hohe Anforderung an die Synthese-Methodik und ist deshalb eine große Herausforderung für die synthetische Chemie. Allgemein werden zwei verschiedene Strategien für die Synthese von Nanopartikeln verwendet: die „*Top-Down*“ Methode (von oben nach unten), welche physikalische, fotolithographische oder verwandte Techniken benutzt und die „*Bottom-Up*“ Methode (von unten nach oben), die physikalische und chemische Techniken verwendet (Abb.1.1) [68].

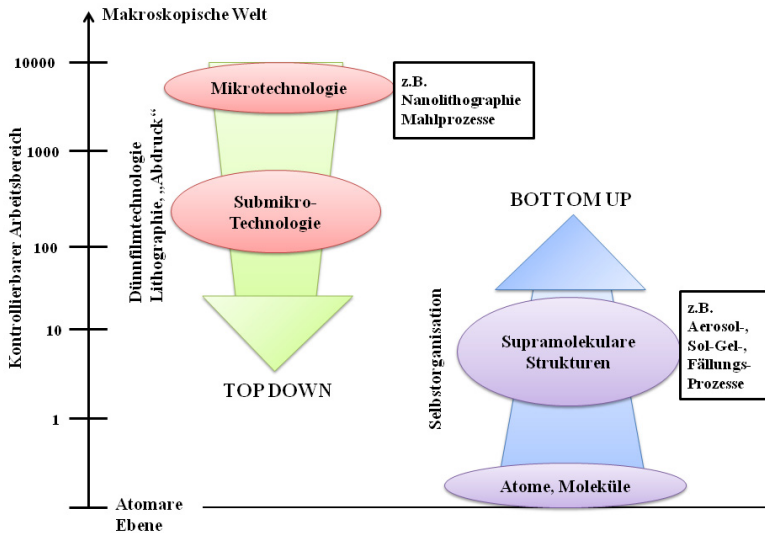


Abb. 1.1: Methoden der Nanopartikelherstellung: „Top-Down“ und „Bottom-Up“ [44]

Die Miniaturisierung durch die lithographische Technik wird hauptsächlich von der Mikroelektronikindustrie genutzt. Man hat ein Niveau erreicht, dass Größen von ungefähr 10 nm erzeugt werden können. Die Kosten für die lithographische Ausrüstung sind jedoch sehr hoch. Außerdem besitzen die erhaltenen Nanopartikel (NPs) unregelmäßige Eigenschaften. Eine wertvolle Alternative zur weiteren Miniaturisierung, um maßgeschneiderten Nanostrukturen herzustellen, bietet die „Bottom-Up“ Methode [68].

Der Vorteil dieser Methode liegt bei der Verwendung spezifischer als auch kovalenter Wechselwirkungen (z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, elektronische und van-der-Waals Wechselwirkungskräfte) zwischen Molekülen oder kolloidalen Nanopartikel. Außerdem werden in diesem Herstellungsverfahren komplexere Strukturen gezielt aus Atomen bzw. Molekülen aufgebaut, wodurch die Kontrolle der Partikelgröße und Form, sowie der Partikelgrößenverteilung ermöglicht wird [68]. Darunter zählen zum Beispiel Aerosolverfahren, Fällungsreaktionen und Sol-Gel-Prozesse (Abb.1.2). Das alles, deutet darauf hin, dass die „Bottom-Up“ Methode, sich als eine nützliche Lösung für die technologischen Herausforderungen der Halbleiterindustrie erweisen könnte [44, 68].

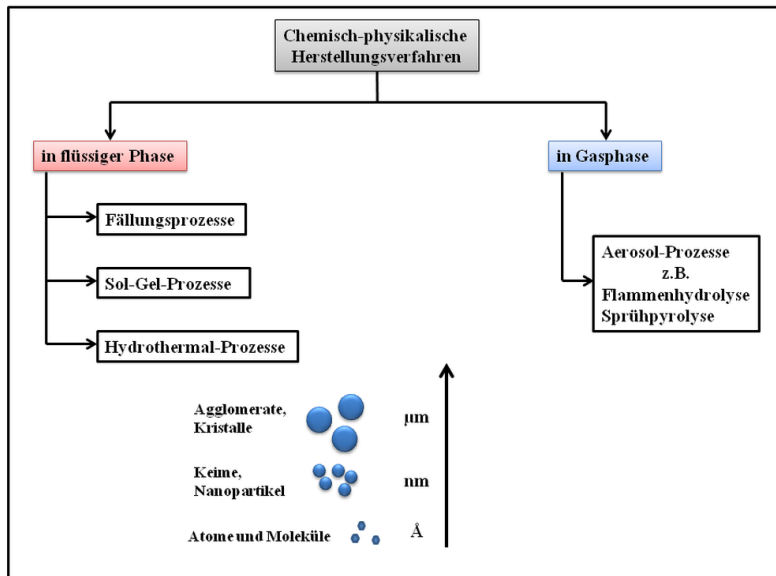


Abb. 1.2: Chemisch-physikalische Prozesse zur Nanopartikelherstellung [44]

Die Reproduzierbarkeit der Synthesemethoden, bei denen Metalloxid-Nanopartikel ($\text{MeO}_x\text{-NPs}$) mit einer bestimmten Morphologie und mit gut definierten Oberflächeneigenschaften hergestellt werden können, spielt eine sehr wichtige Rolle. Die Forschung über die Herstellung von Nanopartikeln (NPs) ist das Herz der Nanowissenschaft und wird in den nächsten Jahren an Bedeutung zunehmen [68].

Die Bedeutung der Nanopartikelsynthesen wird in der Tatsache widerspiegelt, dass viele innovative Forschungsergebnisse, die als Meilenstein in der Geschichte der Nanowissenschaft betrachtet werden können, direkt mit der synthetischen Arbeit, wie z.B. die Entdeckung der Kohlenstoffnanotubes (CNT), die Synthese von bestimmten Quantenpunkten oder die Synthese von CdSe-Nanopartikeln mit bestimmter Morphologie und Größe, verknüpft sind [68].

Zusammenfassend kann man sagen, dass die neuen Anwendungen und Eigenschaften mehr ein Ergebnis der gut kontrollierbaren Strukturen und Größen sind, als das Ergebnis von Aufbauänderungen [68].

Kapitel 2

Motivation und Zielsetzung

2.1 Motivation

Von allen funktionellen Materialien im Nanometerbereich sind die Metalloxide (MeO_x) besonders attraktive Kandidaten für die Wissenschaft [68]. Sie spielen eine Schlüsselrolle in den Bereichen der anorganischen Chemie, der Physik, der Geologie, der Materialwissenschaft, dem Maschinenbau, der Elektrotechnik und der Photovoltaik.

Die einzigartigen Eigenschaften der Metalloxide führen zu der Entwicklung verschiedenster Klassen von Materialien, mit Beschaffenheiten, die fast alle Aspekte der Materialwissenschaft und der Physik des festen Zustandes abdecken können. Die große Vielfalt der Strukturen und der Eigenschaften macht Sie zu einem wichtigen Forschungsschwerpunkt in der Chemie des festen Zustandes und motiviert zur Entwicklung von neuen Materialien [68].

Die Metalloxide bieten eine Vielfalt an Kristallstrukturen von einfachem Steinsalz bis zu den hoch komplizierten Strukturen (z.B. Perowskite). Die Metall-Sauerstoff-Bindungen ändern sich von fast ionisch zu kovalent oder metallisch. Solche Änderungen in der Struktur und in der Bindungen der metallischen Oxiden stellen faszinierende, elektronische und magnetische Eigenschaften dar. Einige Oxide wie z.B. RuO_2 oder ReO_3 sind metallisch, während BaTiO_3 ein Isolator ist. Die magnetischen Eigenschaften der Oxide schließen ferro-, ferri-, oder antimagnetisches Verhalten ein [68].

Dieses außergewöhnliches Spektrum von Eigenschaften macht die MeO_x zu einem wichtigen Bestandteil in den technologischen Anwendungen, wie die Gassensorik (Gasüberwachung), die Elektronik (Dünnschichttransistoren), die Keramik, die Energieumwandlung (Solarzellen), die Speicherung (Batterien) und die Oberflächenbeschichtungen (Flachbildschirmen, Membrantastaturen) (Abb.2.1) [68].

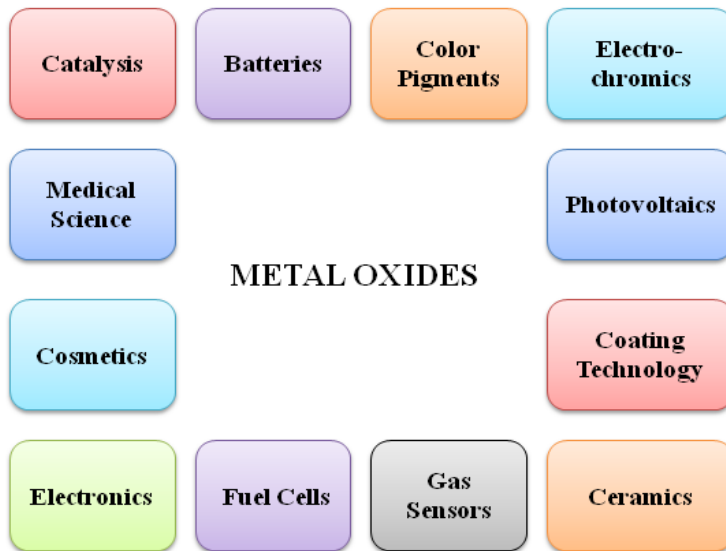


Abb. 2.1: Ausgewählte Anwendungen der Metalloxiden (MeO_x) [68]

Generell ist die Anwendung durch Aspekte der Miniaturisierung, der Gewichtsreduktion sowie der Material- und Kostenersparnis getrieben. Traditionell werden zum Beispiel, Dünnschichten aus Metalloxiden über Gasphasenmethoden auf einem thermisch stabilen Substrat abgeschieden und danach lithographisch strukturiert. Dies erfordert verdampfbare Vorstufen sowie den Einsatz von Vakuumprozessen und thermischen Verfahren. Die einsetzbaren Substrate sind zumeist auf Glas, Keramik oder Metall beschränkt. Letztlich bedingt die lithographische Strukturierung hohe Materialverluste von bis zu 90% des zuvor abgeschiedenen Materials [13].

Im Gegensatz dazu setzen metalloxidische Dünnschichtelektroden, basierend auf Nanopartikel (NPs), die heutzutage für die Elektronik und die Photovoltaik sehr wichtig sind, an zwei Punkten an [13]:

- 1) der simultanen Abscheidung und Strukturierung ohne nennenswerte Materialverluste durch Drucktechniken (z.B. Tintenstrahl-, Offset-, Sieb-, Hoch- oder Tiefdruck).
- 2) der Verwendbarkeit thermolabiler und flexibler Substrate wie Kunststoff oder Papier.

Beide Aspekte sind hauptsächlich für einfache kostengünstige elektrische Bauelemente sehr interessant. Voraussetzung für ein Drucken aus der Lösung von metalloxidischen Dünnschichten ist jedoch die Verfügbarkeit dispergierbarer und agglomeratfreier Lösungen [13].

Die elektrischen Eigenschaften der gedruckten Dünnschichten sollen dabei den klassischen über Gasphasenabscheidung erhaltenen Schichten möglichst nahe kommen. In Hinblick auf die elektrische Leitfähigkeit (σ) der oxidischen Nanopartikeln (NPs) ist wiederum deren Kristallinität von größter Bedeutung. Außerdem ist in gedruckten Schichten der elektrische Kontakt zwischen den Nanopartikel entscheidend. Vor diesem Hintergrund ist nach dem Druckprozess in der Regel eine thermische Nachbehandlung erforderlich, um die Kristallinität der Nanopartikeln zu erhöhen, Restfeuchtigkeit oder Hydroxidanteile zu entfernen und um organische Stabilisatoren auszubrennen [13].

Über nichthydrolytische Sol-Gel-Synthesen, Synthesen in ionischen Flüssigkeiten oder Synthesen in hochsiedenden Alkoholen gelingt inzwischen die direkte Herstellung von metalloxidischen Nanopartikeln (MeO_x -NPs) mit hoher Kristallinität [13].

Von größter Wichtigkeit ist neben den elektrischen Eigenschaften, die Materialauswahl im Hinblick auf Toxizität, die Materialkosten und die Verfügbarkeit. Klassische Metalloxid-Materialien wie CdO oder $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (ATO, Antimonzinnoxid) sind in ihrer Anwendung inzwischen stark eingeschränkt. Wichtig und wünschenswert wäre eine kostengünstigere Alternative zu ITO (Indiumzinnoxid) zu finden, um es als Elektrodenmaterial zu modifizieren oder zu ersetzen. In Frage kommen hier vor allem $\text{ZnO}:\text{Al}$ (AZO, Aluminiumzinkoxid), $\text{ZnO}:\text{In}$ (IZO, Indiumzinkoxid), $i\text{-ZnO}$, TiO_2 oder $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO, Fluorzinnoxid), die inzwischen auch als Nanopartikel käuflich erhältlich sind [13].

2.2 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthesen von metalloxidischen n-Halbleitermaterialien (MeO_x -NPs) im Nanometerbereich, wobei das Sol-Gel-Verfahren eingesetzt werden soll. Generell beinhaltet der Sol-Gel-Prozess zwei wichtige Synthesemethoden, nämlich (i) die hydrolytische (klassische) und (ii) die nichthydrolytische Sol-Gel-Methode. Um eine unkomplizierte, preisgünstige, umweltfreundliche und effiziente Sol-Gel-Technik zu finden und zu optimieren, wurden die Vorteile und die Nachteile der angewandten Sol-Gel-Methoden ausführlich diskutiert und miteinander verglichen. Außerdem sollten die Reaktionsmechanismen der Metalloxidsynthesen gründlich analysiert werden. Zusätzlich sollten

der Einfluss der Präparationsmethoden und des Einbaues von Fremd-
atomen auf die strukturellen, morphologischen und optischen Eigen-
schaften erforscht werden.

Des Weiteren sollte die Integration der hergestellten binären
n-Metalloxidnanopartikel ($\text{MeO}_x\text{-NPs}$) als Interfacematerialien in der
invertierten organischen BHJ Solarzelle (ioBHJ) überprüft werden. Zu
diesem Zweck wurden dünne MeO_x -Schichten über die Rakeltechnik
hergestellt und ihre optischen und elektrischen Eigenschaften untersucht.
Eine wichtige Aufgabe bestand in der Aufklärung der Zersetzungs-
mechanismen und der Stabilität von den hergestellten MeO_x -Schichten
durch Wärme-Feuchte-Tests („*Damp Heat Test*“) und UV-Bestrahlungs-
tests. Dabei wurde hauptsächlich die nachfolgende Auswirkung auf die
Leistung der produzierten ioBHJ Solarzellen untersucht und vollständig
analysiert.

Kapitel 3

Sol-Gel-Chemie – Grundlagen und Stand der Forschung

Das meist verwendete Syntheseverfahren für metallische Oxide (MeO_x) ist die keramische Methode, die auf einer direkten Oxid-Pulvermischung beruht. Diese Reaktionen werden völlig von der Diffusion der atomaren oder ionischen Spezies durch die Reaktionspartner und die Produkte kontrolliert. Um die Reaktionspartner zusammenzubringen und eine hohe Beweglichkeit zu erzielen, benötigen diese Prozesse im Festzustand, hohe Temperaturen und kleine Partikelgrößen. Diese extremen Reaktionsbedingungen führen zu thermodynamisch stabilen Phasen und verhindern gleichzeitig die Bildung von anderen metastabilen Phasen, wodurch man zu neuen festen Verbindungen gelangen kann. Im Vergleich zur organischen Chemie, bei der man auf gut entwickelte Syntheserouten zugreifen kann, um chemische Bindungen zu erzeugen und zu brechen, stellt die keramische Methode eine ziemlich grobe Technik dar. Deshalb ist es keine Überraschung, dass die chemischen Synthesen im flüssigen Milieu eine gute Alternative zur Kontrolle der Partikelgröße und Form sind [68].

Im Gegensatz zur Festkörperchemie, aber analog zur organischen Chemie, bieten die „*chimie douce*“ Methoden (flüssiges Milieu, Temperaturen unter $< 500^\circ\text{C}$) die Möglichkeit an, die Reaktionswege auf einen molekularen Niveau während der Transformation der Ausgangsstoffe zu den Endprodukten zu kontrollieren und ermöglichen damit die Synthesen von Nanopartikeln mit bestimmten Morphologie und Reinheit [68].

Unter den verschiedenen chemischen Syntheseverfahren für metallische Oxide hat sich der Sol-Gel-Prozess als besonders erfolgreich etabliert. Die Sol-Gel-Synthesen (Herstellung eines Gels aus pulverförmigen Stoffen) sind nasschemische Reaktionen zur Herstellung poröser Nanomaterialien, keramisch nanostrukturierter Polymere und Beschichtungen sowie oxidischer Nanopartikeln. Aber trotz des guten Erfolges der Sol-Gel-Chemie ist die Zahl der synthetisierten metalloxidischen Nanopartikeln eher klein im Vergleich zu den keramischen Methoden. Man stellte heraus, dass nicht alle Synthesen für „*bulk*“ Metalloxiden auf dem

Nanometerbereich angepasst werden können. Dafür gibt es mehrfache Gründe [68].

Der hydrolytische Sol-Gel-Prozess ist komplex. Das ergibt sich aus der Reaktionsfähigkeit der Ausgangsstoffe mit Wasser (H_2O) oder mit dem Hydroxidion (OH^-), aber auch aus der doppelten Rolle des Wassers als Ligand und Lösungsmittel. Hinzu kommt die Vielzahl von Reaktionsparametern, die zu kontrollieren sind, wie z.B. (Hydrolyse und Kondensationsrate der Ausgangsstoffe, pH, Temperatur, Mischungstechnik usw.), um eine gute Reproduzierbarkeit der Synthesen zu garantieren. Ein anderes grundsätzliches Problem der hydrolytischen Sol-Gel-Chemie besteht darin, dass die synthetisierten metalloxidischen Nanopartikeln ($\text{MeO}_x\text{-NPs}$) im Allgemeinen amorph sind. Das erfordert als nächster Schritt eine Temperaturbehandlung dieser amorphen metallischen Oxide, um die Kristallinität zu erhöhen, wobei man die Kontrolle über die Form und die Größe der Partikel verliert [59, 68].

Die nichthydrolytische Sol-Gel-Chemie (oder *non-hydrolytic*) in organischen Lösungsmitteln erfolgt unter dem Ausschluss von Wasser oder Basen. So bietet sich eine vielseitige Alternative an, einige der Hauptbeschränkungen der hydrolytischen Systeme zu umgehen. Die Vorteile bestehen darin, dass einerseits die Precursormolekülen und die Molekülen des Lösungsmittels in den meisten Fällen als Sauerstoffquellen dienen und somit die Partikelgröße, Form und sogar die Oberflächeneigenschaften beeinflussen können. Andererseits hat die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung (C-O) eine moderate Reaktionsfähigkeit und somit langsamere Reaktionsraten. Diese Eigenschaften der nichthydrolytischen Sol-Gel-Chemie macht es möglich metalloxidische Nanopartikel im Nanometerbereich mit einheitlicher Form, Morphologie, guter Kristallinität und mit höheren Dispergierbarkeit in organischen Lösungsmitteln herzustellen [68].

Die Tatsache, dass die Chemie der C-O-Bindung sehr gut von der organischen Chemie untersucht und bekannt ist, ermöglicht es, durch die Entstehung der organischen Nebenprodukte in den nichthydrolytischen Sol-Gel-Synthesen, die Ausbildung der oxidischen Nanopartikel mit Hilfe der retrosynthetischen Methoden zu verfolgen. Allgemein kann man den Sol-Gel-Prozess als die Transformation der Edukte zu den gewünschten oxidischen Verbindungen als Kondensationsreaktionen unter milden Bedingungen betrachten. Diese Betrachtungsweise ermöglicht den direkten Vergleich zwischen hydrolytischen und nichthydrolytischen Sol-Gel-Prozesse [68].

Der Sol-Gel-Prozess besteht aus den folgenden Teilprozessen: (1) Vorbereitung einer homogenen Lösung beim Auflösen eines metall-

organischen Precursors in organischen Lösungsmitteln oder beim Auflösen von anorganischen Salzen im Wasser oder in organischen Lösungsmitteln; (2) Umwandlung der homogenen Lösung in ein Sol durch die Behandlung mit einem passenden Reagenz (Base/Säure oder Wasser); (3) Altern; (4) Formen; (5) Thermische Behandlung/Sinterung (Abb.3.1) [15, 68].

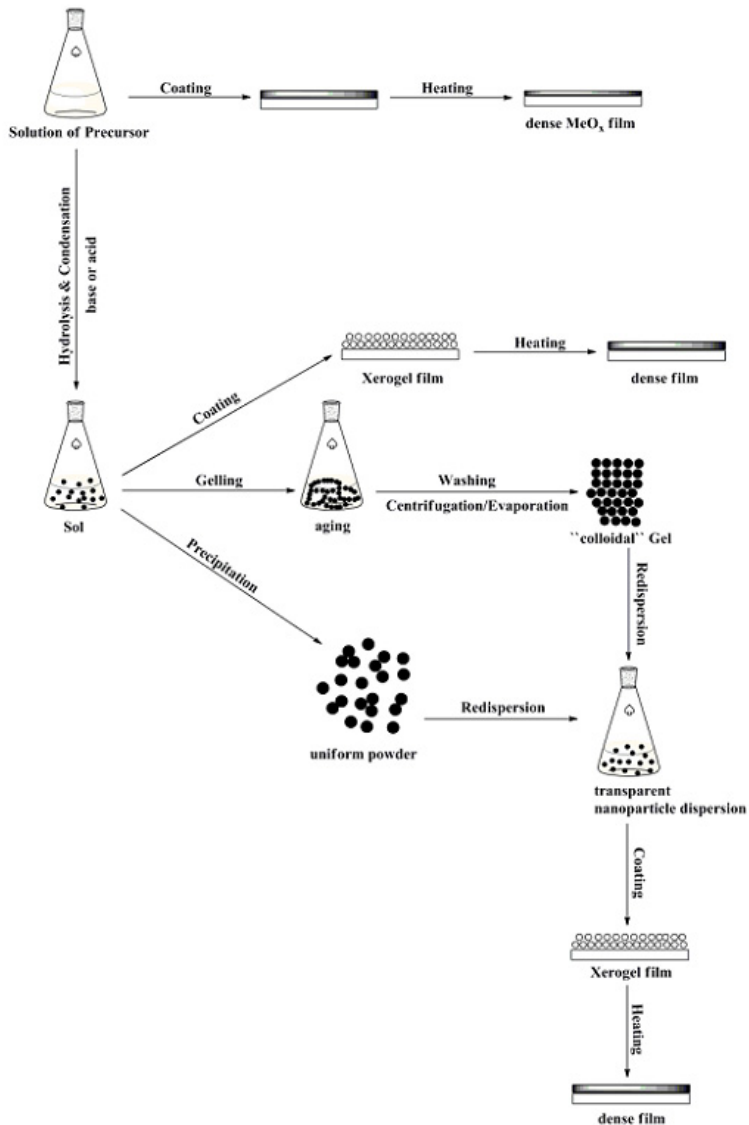
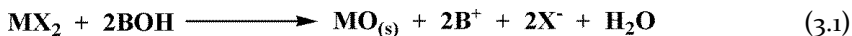


Abb. 3.1: Die verschiedenen Reaktions- und Verarbeitungsschritte im Sol-Gel-Prozess [15].

Die erste Stufe in einer Sol-Gel-Reaktion ist die Bildung eines anorganischen Polymers durch Hydrolyse und Kondensationsreaktionen, d.h. die Transformation der Edukte in einem vernetzten Feststoff. Die Hydrolyse führt zu einem Sol, das eine Feinverteilung der Partikeln in der Lösung darstellt. Die weitere Kondensation ergibt ein Gel, ein starres und poröses anorganisches Netz, das von einer flüssigen Phase umschlossen ist. Dieser Vorgang wird als Sol-Gel-Transformation bezeichnet. Eine der hoch attraktiven Eigenschaften des Sol-Gel-Prozesses ist die Möglichkeit, die Morphologie der Endprodukten zu kontrollieren (Monolithen, Filmen, Fasern usw.) [68].

3.1 Hydrolytische (klassische) Sol-Gel-Chemie

Der hydrolytische (klassische) Sol-Gel-Prozess wird als die Umwandlung einer Precursorlösung in einen anorganischen Feststoff (Fällungsreaktionen) durch starke Basen (KOH; NaOH; LiOH·H₂O; LiOH) oder Wasser (H₂O) induzierte anorganische Polymerisation definiert. Im Allgemeinen sind die Edukte ein anorganisches Metallsalz (Chlorid, Nitrat, Sulfat u.ä.) oder metallorganische Verbindungen wie Alkholate ((RO)_nM, M = Metallion) oder Acetate (AcO-M⁺) (Gl. 3.1) [15].



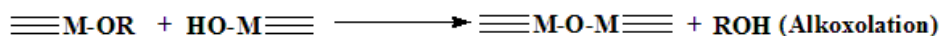
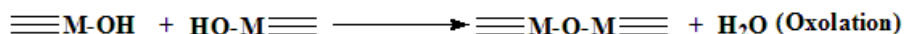
X = (CH₃COO⁻; Cl⁻; NO₃⁻); B = (Na⁺; K⁺; Li⁺); Lösungsmittel: Methanol; Ethanol; *iso*-Propanol; Wasser (H₂O).

Die Alkholate sind die am häufigsten verwendeten Edukte, weil sie leicht und schnell mit Wasser reagieren. Einige von ihnen stehen leicht zur Verfügung, wie (Si, Ti, Al, Zr), andere sind schwer verfügbar, wie (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Nb, Ta usw.). Im Vergleich zu den Synthesen der Silicate, ausgehend von Silizium-Alkholaten, ist der Sol-Gel-Prozess mit Übergangsmetalloxiden weniger untersucht. Der Grund dafür ist, dass diese Übergangsmetalle eine hohe Reaktionsfähigkeit besitzen [68].

In Abhängigkeit von der Natur der Vorstufen kann der klassische Sol-Gel-Prozess über zwei verschiedene Reaktionswege verlaufen: (a) der Reaktant ist eine wässrige Lösung eines anorganischen Salzes oder (b) der Reaktant ist eine metallorganische Verbindung. Der anorganische Weg (a) ist verknüpft mit der Bildung von kondensierten Verbindungen durch Regulieren des pH-Wertes, der Temperatur und mit der Änderung der Oxidationszahl. Aber diese Methode hat mehrere Nachteile [68].

Die wässrige Chemie der Übergangsmetallionen kann wegen der Bildung von Oligomeren, die abhängig von der Oxidationszahl, dem pH-Wert oder der Konzentration sind, sehr komplex werden. Außerdem ist es schwer vorherzusagen, welches Verhalten die gebildeten Produkte gegenüber Hydrolyse und Kondensation zeigen, da dieses Verhalten stark von dem jeweiligen Gegenion abhängig ist. Diese Ionen können die Morphologie, die Struktur sogar die chemische Zusammensetzung des resultierenden Feststoffes beeinflussen. Ein anderes Problem ist, dass sich die Gegenionen schwer entfernen lassen. Diese Probleme lassen sich umgehen, wenn man als Edukt metallorganischer Verbindungen verwendet. Sie lösen sich leicht in organischen Lösungsmitteln und können leicht zu den entsprechenden Oxiden überführt werden [68].

Der hydrolytische (klassische) Sol-Gel-Prozess mit Metallalkoholaten umfasst zwei Hauptreaktionen: die Hydrolyse und Kondensation (s. Schema: 3.1.). Während der Hydrolyse bildet sich ein Metallhydroxid durch den nucleophilen Angriff des Sauerstoffatoms des Wassers auf das Metallzentrum (M), wobei die Alkoxygruppe (-OR) gespalten wird. Die Kondensation erfolgt dann zwischen zwei hydroxylierten Metallverbindungen unter Bildung von M-O-M-Bindungen und der Abspaltung von Wasser (H₂O), wobei die Reaktion zwischen einem Hydroxid und einem Alkoxid auch zur M-O-M-Bindung führt, wobei ein Alkohol-Molekül abgespalten wird [68].



Schema 3.1: Hauptreaktionen im klassischen Sol-Gel-Prozess unter Verwendung von Metallalkoxide [68]

Die Reaktionsfähigkeit der Metallalkoxide zum Hydrolysieren und Kondensieren hängt von der Elektronegativität des Metallatoms (M), von der Oxidationszahl, von der Größe der Gruppe und von der Struktur des Moleküls (Monomer oder Oligomer) ab. Die Menge des Wassers im Hydrolyseschritt und die Art der Wasser-Zugabe bestimmen, ob die Alkoxide vollständig hydrolysiert sind oder nicht. Zusätzliche Parameter, wie die

Polarität, das Dipolmoment und das Lösungsmittel beeinflussen diese Reaktionen. Das Hauptproblem des hydrolytischen Sol-Gel-Prozesses ist die Kontrolle der Reaktionsrate [68].

Für den größten Teil der Übergangsmetalle verlaufen diese Reaktionen sehr schnell mit Verlust der Struktur der Endprodukte (Oxide). Eine Möglichkeit, die Reaktivität der Reaktanten zu kontrollieren, ist die Verwendung von organischen Additiven, wie z.B. Carbonsäuren oder β -Diketonen, welche als Liganden fungieren. Aufgrund der starken Empfindlichkeit des hydrolytischen Sol-Gel-Prozesses gegenüber den kleinsten Änderungen bei der Synthese und der gleichzeitige Verlauf der Hydrolyse und der Kondensation, macht eine Kontrolle der Reaktionsbedingungen und die Struktur der Produkte im wässrigen Medium unmöglich [68].

3.2 Nichthydrolytische Sol-Gel-Chemie

Bei der nichthydrolytischen Sol-Gel-Methode erfolgt die Transformation der Reaktanten in den organischen Lösungsmitteln unter Ausschluss von Wasser (H_2O). Im Vergleich zu der hydrolytischen Sol-Gel-Chemie kann man außer anorganischen Metallsalzen und Metallalkoxiden noch zusätzlich Metallacetate und Metallacetylacetonate verwenden [59, 68].

Die Forschung an den nichthydrolytischen Methoden wurde erst Mitte der 1980er Jahre und am Anfang der 1990er Jahre intensiver. In dieser Zeit haben sich zwei Forschungsrichtungen entwickelt: die eine konzentriert sich auf die Herstellung von metalloxidischen Gelen, die andere beschäftigt sich mit der Herstellung von metalloxidischen Pulvern. Das hat dazu geführt, dass heutzutage die Vielfalt der metalloxidischen Nanopartikeln von binären Metalloxiden zu viel komplexeren Metalloxiden, wie dotierten und ternären Oxiden, viel grösser ist [60, 68].

Bei der hydrolytischen Sol-Gel-Synthese sind die meist benutzten Edukte Metallalkoholate (Metallalkoxide), die durch Hydrolyse und Kondensation zu den gewünschten Oxiden umgewandelt werden können. Der benötigte Sauerstoff für die Bildung der Oxide wird durch die Wassermoleküle geliefert. Bei den nichthydrolytischen Systemen, wo kein Wasser vorhanden ist, ist bisher ungeklärt, woher der Sauerstoff für die Metall-Sauerstoff-Metall-Bildung (M-O-M) kommt. Der Sauerstoff wird hier durch Lösungsmittelmoleküle (Ether, Alkohole, Ketone, Aldehyde) oder von den organischen Komponenten der Edukte (Alkoxide, Acetylacetonate) geliefert [68].

Die Entstehung der Metall-Sauerstoff-Metall-Bindung (M-O-M) bei den nichthydrolytischen Sol-Gel-Prozessen kann in fünf Schritte zusammengefasst werden (Gl. 3.2-Gl. 3.6) [15, 59, 60, 68]:

(3.2) Alkyl-Halogenidabspaltung/Eliminierung (Gl. 3.2)

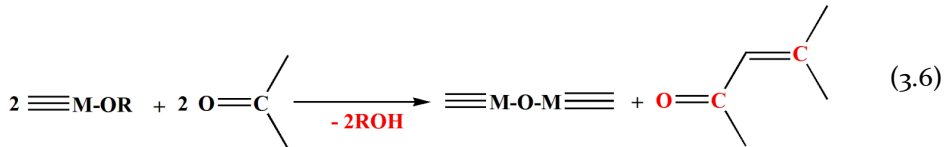
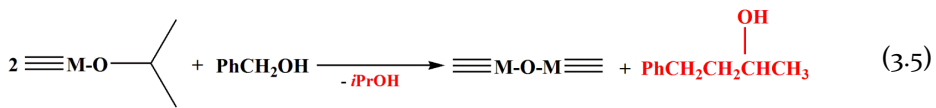
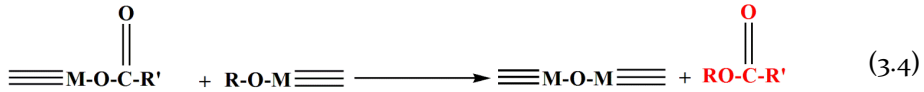
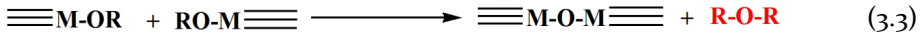
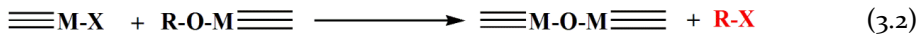
(3.3) Etherabspaltung/Eliminierung (Gl. 3.3)

(3.4) Kondensation der Carboxylate/Eliminierung von Ester oder Amide (Gl. 3.4)

(3.5) C-C-Verknüpfung zwischen Benzylalkohol oder Alkoxiden (Gl. 3.5)

(3.6) Aldol/Ketimin-Kondensation (Gl. 3.6)

Bei der Alkyl-Halogenidabspaltung/Eliminierung erfolgt der Kondensationsschritt zwischen den Metallalkoxiden (entweder am Anfang zugegeben oder während der Reaktion zwischen dem Metallhalogenid und dem Alkohol) unter Abspaltung von Alkylhalogeniden (Gl. 3.2). Die Ether-Eliminierung entsteht durch die Reaktion zwischen zwei Metallalkoxide (Gl. 3.3). Die Ester-Eliminierung beinhaltet die Reaktion zwischen ein Metallcarboxylat und ein Metallalkoxid oder zwischen Metallcarboxylat und Alkohol (Gl. 3.4). Analog zu der Ester-Eliminierung erfolgt die Amid-Eliminierung zwischen Metallcarboxylate und Amine. Über diese drei Reaktionsschritte hat man bisher die meisten Informationen. Aber man kann viel komplizierten Reaktionen, wie die Formierung von C-C-Bindungen zwischen den Alkoxygruppen beobachten (Gl. 3.5). Wenn Ketone als Lösungsmittel benutzt werden, erfolgt eine Aldol-Kondensation, wobei zwei Carbonylverbindungen miteinander unter Abspaltung von Wasser reagieren (Gl. 3.6). Diese Wassermoleküle liefern dann den Sauerstoff für die Metall-Sauerstoff-Bindung (M-O-M) [68].



3.2.1 Tensid-gesteuerte und Lösungsmittel-gesteuerte nichthydrolytische Sol-Gel-Prozesse

Der nichthydrolytische Sol-Gel-Prozess kann in spezifische Tensid-kontrollierte und in Lösungsmittel-kontrollierte Methoden aufgeteilt werden. Die Tensid-kontrollierte Synthese beinhaltet die Umwandlung der Startverbindungen in Gegenwart von Stabilisatoren/Liganden in die oxidischen Verbindungen bei einer Temperatur zwischen 250°C und 350°C. Die erfolgreiche Synthese mit dieser Strategie heißt „hot-injection“-Methode, wo die Reaktanten zu einer heißen Surfactant-lösung zugegeben werden. Diese Methode ist sehr gut für die Herstellung von Halbleiternanopartikeln einsetzbar. Eine elegante Alternative zu der Tensid-kontrollierten Methode ist die Verwendung von organischen Lösungsmitteln (Lösungsmittel-kontrollierte Methode), die als Reaktanten das Wachstum und die Form der Nanopartikeln kontrollieren. Die Lösungsmittel-kontrollierte Synthese ist im Vergleich zu der Tensid-kontrollierten Synthese einfacher, weil bei der Reaktion nur zwei Komponenten (Precursor und organische Lösungsmittel) vorhanden sind. Die kleine Zahl der Reaktionspartner erleichtert die Charakterisierung der Produktlösung und vereinfacht die Aufklärung des Reaktionsmechanismus. Die Temperatur, die man bei der Synthese einstellt, ist mit

50°C bis 200°C außerdem deutlich niedriger, als für die „hot-injection“-Methode [68].

Die Tensid-Methode erlaubt eine hervorragende Kontrolle des Wachstums der metalloxidischen Nanopartikeln. Diese Fähigkeit der Tenside, die Oberfläche der Nanopartikeln zu bedecken, kombiniert mit der Selektivität der verschiedenen kristallinen Phasen, erlaubt eine gute Formkontrolle, niedrige Agglomeration, und gute Dispergierbarkeit der Nanopartikeln (NPs) in organischen Lösungsmitteln. Außerdem besteht die Möglichkeit, die Oberflächeneigenschaften gezielt zu ändern. Die Nachteile dieses Prozesses beruhen auf den adsorbierten Substanzen an der Oberfläche, die zu einem unvorhersehbaren Einfluss auf die Giftigkeit der Nanopartikeln führen [59, 68].

Obwohl die Lösungsmittel-kontrollierte Methode eine höhere Agglomeration bewirkt, kann man die Dispergiereigenschaften der Nanopartikel durch die postsynthetische Funktionalisierung verbessern. Manchmal reicht eine sehr kleine Menge von Liganden, um völlig transparente nanopartikuläre Lösungen zu erhalten. Die Strategie der ausgewählten Synthesetechnik muss sehr sorgfältig ausgewählt werden [59, 60, 68].

Die folgende Tabelle 3.1 fasst die Vorteile und die Nachteile der beiden Strategien zusammen.

Tab. 3.1: Vor- und Nachteile der Tensid- und Lösungsmittel-gesteuerten Synthesetechnik zur Präparation von Metalloxid-Nanopartikeln ($\text{MeO}_x\text{-NPs}$) in nichthydrolytischen Sol-Gel-Prozessen [60, 68]

Tensid-gesteuerte Reaktionen		Lösungsmittel-gesteuerte Reaktionen
Pro	Exzellente Kontrolle der Kristallgrößen Enge Größenverteilung Gute Kontrolle der Kristallformen Geringe Agglomerationsneigung Gute Redispergierbarkeit	Geringe Menge an organischen Verunreinigungen keine toxischen Lösungsmittel Einfache, robuste und breit anwendbare Synthesevorschriften Gute Zugänglichkeit der Nanopartikeloberfläche
Contra	Große Menge an organischen Verunreinigungen Toxizität der Tenside Beschränkte Zugänglichkeit der Nanopartikeloberfläche Komplexe Reaktionsgemische	Geringe Kontrolle der Kristallgröße und Form Breite Größenverteilung Agglomeratbildung Eingeschränkte Redispergierbarkeit

3.2.2 Reaktionsmechanismen

Die Reaktionen, die bei der nichthydrolytischen Synthese stattfinden, folgen den Prinzipien der organischen Chemie, aber ihre Rolle für die Entstehung der metalloxidischen Nanopartikeln ($\text{MeO}_x\text{-NPs}$) ist noch nicht vollständig verstanden. Die Bildung der Nanopartikeln (NPs) in organischen Lösungsmitteln ist immer von Nebenreaktionen begleitet, die die Umwandlung der Startreaktanten in die gewünschten Oxide steuern. In allen dieser Reaktionen führt das Wechselspiel zwischen den Precursor und den Lösungsmitteln zu einer formalen Versorgung mit Sauerstoff, wobei die Metallzentren der Precursorkomplexe als Katalysatoren für diese Reaktionen fungieren. Einige dieser Reaktionsmechanismen sind allgemeine Kondensationsreaktionen, die fähig sind, Wasser (H_2O) *in situ* zu erzeugen, welches sofort mit den Startverbindungen reagiert. In vielen Fällen wird das Wasser nicht gebildet, sondern die organischen Kondensationsreaktionen und die Bildung der Metall-Sauerstoff-Metall (M-O-M)-Bindungen verlaufen gleichzeitig [68]. Durch die Identifizierung der organischen Nebenprodukte, die als Endreaktionsprodukte oder als Gase in der Reaktionsmischung vorhanden sind, kann man Information über die chemischen Reaktionsmechanismen gewinnen. Mit den so genannten retrosynthetischen Methoden ist es außerdem möglich, die Prozesse, die zur Bildung von oxidischen Nanopartikeln führen miteinander zu vergleichen [68].

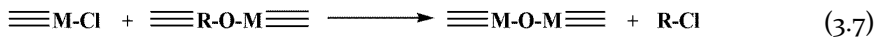
Im Gegensatz zu den hydrolytischen Systemen, die eine nahezu unbestimmten Zusammensetzung haben, kann die Charakterisierung von organischen Haupt- und Nebenprodukte bei der nichthydrolytischen Methode mit Standardtechniken, wie NMR oder Gaschromatographie-Massenspektroskopie (GC-MS), leicht ausgeführt werden. In diesem Zusammenhang sind insbesondere die Tensid-freien nichthydrolytischen Synthesen für die Untersuchung der Reaktionsmechanismen gut geeignet, weil hier die Zahl der Ausgangsverbindungen relativ gering ist [68].

Die Sol-Gel-Synthese von metalloxidischen Nanopartikeln beruht auf die Bildung der M-O-M-Bindungen, welche die erste Stufe zur Formierung von pulverförmigen Metalloxidstrukturen darstellt. In den nicht-hydrolytischen Sol-Gel-Prozessen kann der erforderliche Sauerstoff zur Ausbildung der M-O-M-Bindung nicht durch das Wasser sondern durch die organischen Lösungsmittel oder die Edukte zur Verfügung gestellt werden [68].

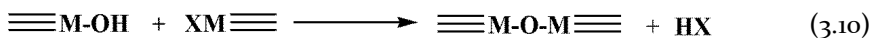
Die verschiedenen Möglichkeiten der Sauerstoffübertragung können einen starken Einfluss auf die intrinsischen Eigenschaften der gebildeten Metalloxide, auf ihre Zusammensetzung und auf ihre Kristallstruktur haben. Deshalb ist eine genaue Betrachtung dieses Prozesses für die Entstehung der metalloxidischen Nanopartikeln sehr wichtig. Vor allem die Ausbildung der M-O-M-Bindungen spielt eine wichtige Rolle bei der Charakterisierung der Eigenschaften der verschiedenen Nanostrukturen. Eine langsame und kontrollierte Progression der Kondensation sichert die höhere Kristallinität der synthetisierten metalloxidischen Nanopartikeln [68].

Halogenalkan-Eliminierung

Diese nichthydrolytische Synthese von metalloxidischen Nanopartikeln basiert auf Reaktionen zwischen Metallhalogeniden und Alkoholen. Der Hauptgrund ist dabei die Verwendung von nicht-toxischen Alkoholen als Lösungsmittel. Der Sauerstoff des Alkoholmoleküls wird zunächst an das Metallzentrum des Reaktants koordiniert. Dann erfolgt die Eliminierungsreaktion unter Abspaltung des Halogenalkans. Die ersten systematischen Untersuchungen von Halogenalkan-Eliminierungsreaktionen wurden für metalloxidische Gele ausgeführt. Diese Eliminierungen beziehen sich auf die Kondensationsreaktionen zwischen den Metallalkoxiden und den Metallhalogeniden unter Abspaltung eines Alkylhalogenids ein (Gl. 3.7) [68]:



Die Metallalkoxide werden meistens *in situ* durch Alkoholyse oder Etherolyse von Metallhalogeniden hergestellt. Im ersten Fall wird das Metallhalogenid (MX) direkt mit dem Alkohol gemischt, wobei ein Metall-Alkoxo-Halogenid ((RO)_yMX_{x-y}) und Halogenwasserstoff (HX) entstehen (Gl. 3.8) [68]:



Die meisten Metallhalogenide erleiden nur zum Teil eine Solvolyse, wobei die Zahl (y) der ausgetauschten Halogenide sehr stark vom Metallzentrum abhängt und variiert. Im zweiten Schritt reagiert die Alkoxygruppe *in situ* mit dem Metallhalogenid ($M-X$) entsprechend der Gleichung (3.7).

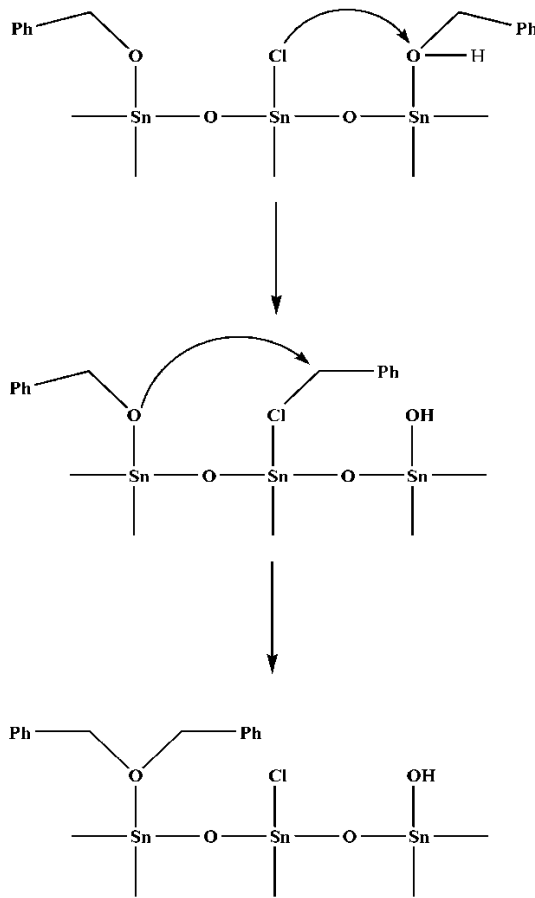
Bei der Reaktion eines Metallhalogenids mit einem Alkohol erfolgt die Eliminierung eigentlich zwischen einem Halogenid und einem Metallalkoxid und nicht direkt mit dem Alkohol, da vorher eine Ligand-Austauschreaktion erfolgt (Gl. 3.8). Dieser Reaktionsmechanismus gilt jedoch nicht für tertiäre Alkohole und Benzylalkohol. Diese reagieren direkt mit dem Alkylhalogenid unter Bildung von Hydroxyverbindungen (Gl. 3.9). Alkohole mit elektronziehenden Gruppen, welche die positive Ladung stabilisieren, wie z.B. sekundäre und tertiäre Kohlenwasserstoffe, Allyl- und Benzyl-Gruppen neigen zu einer direkten Eliminierung von Alkylhalogeniden (Gl. 3.9). In diesem Fall wird ein Metallhydroxid gebildet. Deshalb kann man die Reaktion als eine nichthydrolytische Hydroxylierung bezeichnen. Die Kondensation zwischen dem Metallhydroxid ($M-OH$) und dem nicht solvolysierten Metallhalogenid erfolgt dann nach der Gleichung (Gl. 3.10). Die Unterscheidung zwischen diesen beiden Mechanismen ist jedoch nicht immer einfach. Die als Zwischenstufe gebildete Hydroxylgruppe ist viel reaktiver als die Alkoxygruppe, und das führt zu einer sehr schnellen Gelierung der Systeme [68].

Für die Etherolyse, die Reaktion zwischen einem Metallhalogeniden und einem Ether, wurde nur ein Mechanismus beobachtet (Gl. 3.11):



Die gebildeten Nanopartikeln sind jedoch im Stande, Nebenreaktionen wie Ethereliminierung zu katalysieren. Diese Eigenschaft macht es eine Unterscheidung zwischen den Produkten der Hauptreaktion und den Produkten der Nebenreaktion unmöglich [68].

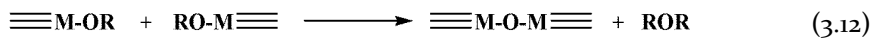
Zur Verdeutlichung kann man die Reaktion zwischen $SnCl_4$ und Benzylalkohol betrachten, die zur Ausbildung von SnO_2 -Nanopartikeln führt. Während der Reaktion liegt der Benzylalkohol im Überschuss vor. Am Ende ist er vollständig zu Dibenzylether umgesetzt. Der Grund dafür sind Chlorionen, die auf der Oberfläche von SnO_2 -Nanopartikeln adsorbieren. Die Chlorionen katalysieren die Etherbildung zwischen den Alkoholen. Benzylchlorid wurde ebenfalls in kleinen Mengen nachweisen. Das Benzylchlorid ist nicht nur ein Nebenprodukt der Reaktion, sondern tritt als Zwischenstufen bei der Bildung des Dibenzylethers auf (s. Schema: 3.2.) [68]:



Schema 3.2: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die Bildung von SnO₂-Nanopartikeln (SnO₂-NPs) [68]

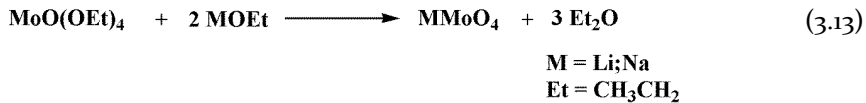
Ether-Eliminierung

Die Ether-Eliminierung beinhaltet die Bildung der M-O-M-Bindung durch die Reaktion zwischen zwei Metallalkoxiden (Gl. 3.12) [68]:

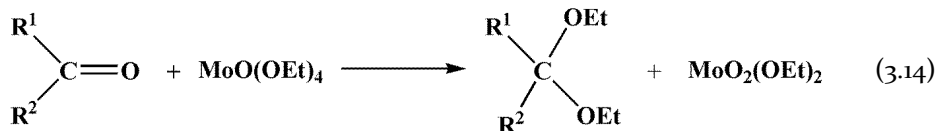


Bei der Untersuchung des Umwandlungsmechanismus von Metallalkoxiden in Oxoalkoxiden, die als Zwischenstufen während der Synthese von Metalloxiden fungierten, wurde dieser Eliminierungsprozess von Bradly und seine Mitarbeiter entdeckt [68].

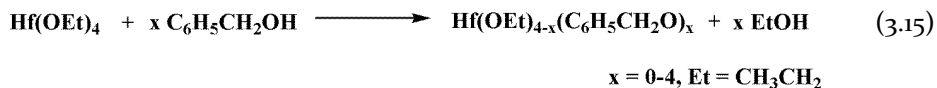
Die Ether-Eliminierung ist für die Derivate der Übergangsmetalle, wie Mo(VI), W(VI) und Nb(V) sehr charakteristisch und führt direkt bei der Anwesenheit von Alkali- und Erdalkalialkoxide zu anorganischen Molybdaten oder Wolframaten (Gl. 3.13) [68]:



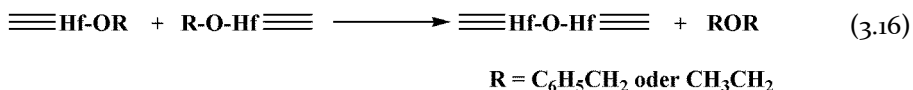
Oxo-Verbindungen entstehen bei der Reaktion von Metallalkoxiden mit Aldehyden und Ketonen. Die Molybdänalkoxide, wie MoO(OMe)₄ und MoO(OEt)₄ haben die Eigenschaft, Acetaldehyde und Aceton in Acetale und Ketale zu transformieren mit der Ausbildung der entsprechenden Oxidverbindungen (Gl. 3.14) [68]:



Die Synthese von HfO₂-Nanopartikeln mit der Solvothermalmethode ist ein weiteres Beispiel der Ether-Eliminierung. Diese geht von Hafniumethoxid und Benzylalkohol aus. Auf Grund der gebildeten organischen Verbindungen am Ende der Reaktion wurde ein Zweistufenprozess vorgeschlagen. Als erster Schritt erfolgt der Ligandenaustausch von Ethoxygruppen gegen Benzylalkohol (Gl. 3.15) und anschliessend die Ether-Eliminierung (Gl. 3.16) [68]:



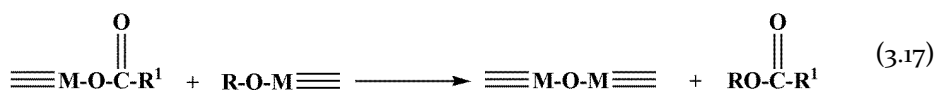
Diese Austauschreaktionen finden schon bei RT statt. Durch die darauffolgende Kondensation werden die M-O-M-Bindungen und organischen Ether gebildet (Gl. 3.16) [68]:



Es wurde festgestellt, dass die Endreaktion mehr Dibenzylether als Diethylether enthält. Der Grund dafür ist, dass die meisten Ethoxygruppen schon in der Austauschreaktion ersetzt wurden (Gl. 3.15). Diese Ergebnisse können durch den Überschuss des Benzylalkohols in der Reaktionsmischung und andererseits mit dem besseren Stabilisierungseffekt der Benzylgruppe auf die Oxidationszahl der Metalle erklärt werden [68].

Ester- und Amid-Eliminierung

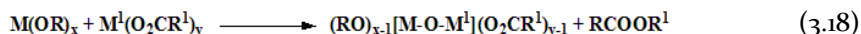
Mit der Ester-Eliminierung bezeichnet man die Reaktion zwischen Metallcarboxylate und Metallalkoxide (Gl. 3.17) [68]:



Diese Methode wurde für die Synthesen von Alkylsilyloxiderivaten des Titans, Zirkons, Niobiums und Tantalums angewendet. Durch die Reaktion der Metallalkoxide $\text{M}(\text{OR})_x$ mit Silylether $\text{R}_3\text{Si}(\text{OOCR}^2)$ entsteht unter der Eliminierung des korrespondierenden Esters, das Trialkylsilyloxid $\text{M}(\text{OSiR}_3)_x$ [68].

Zinn(IV)-tert-butoxid und Trimethylsilylacetat vertreten ein anderes System, in dem die Übertragung der Alkoxidgruppe zu dem Carbonyligand des Silylacetates ähnlich, wie die säurekatalysierte Esterbildung in nichtpolaren Lösungsmitteln erfolgt. Das elektropositive ungesättigte Sn-Zentrum fungiert als Lewis-Säure. Das Sn-Atom kann am Carbonylsauerstoff der Acetatgruppe koordinieren. So vermindert sich die Elektronendichte am Carbonylsauerstoff. Danach erfolgt der nukleophile Angriff des Alkoxids [68].

Im Vergleich zu der Ether-Eliminierung bietet die Ester-Eliminierung vielseitige Synthesen von Oxidgelen. Zum Beispiel ZrO_2 und ZrSO_4 Gele wurden durch eine direkte Kondensationsreaktion mit der Abspaltung von Essigsäureester (Gl. 3.18) zwischen Metallalkoxiden $\text{M}(\text{OR})_x$, ($\text{M} = \text{Zr}$; $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$) und Metallcarboxylaten $\text{M}^1(\text{O}_2\text{CR}^1)_y$, ($\text{M} = \text{Si}$, Zr ; $\text{R} = \text{CH}_3$) hergestellt [68].



Für eine erfolgreiche Ester-Eliminierung zwischen Metallcarboxylaten und Metallalkoxiden spielen die folgenden Kriterien eine wichtige Rolle:

- (1) es muss ein nicht chelatbildender Carboxylatligand verwendet werden,
- (2) das Lösungsmittel (LM) darf nicht ans Metallzentrum koordinieren,

(3) das Metallalkoxid muss elektropositiv sein und (4) über freie Koordinationsstellen verfügen [68].

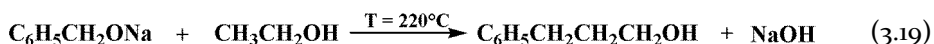
Durch Veresterungs- oder Aldolreaktionen kann man auch Metall-oxocluster mit sehr guter definierter Struktur herstellen. Das Wasser, welches für die Clusterbildung erforderlich ist, entsteht *in situ*. Die Herstellung beinhaltet die Verwendung von Metallisopropoxiden und Carbonsäuren, wobei verschiedene Titanium-, Zirkonium- und Vanadiumoxocluster synthetisiert wurden. Zwei mögliche Mechanismen wurden vorgeschlagen: (1) Direkte Veresterung (innere Koordinations-sphäre, das Wasser wird nur virtuell gebildet) oder (2) Veresterung zwischen organischen Säuren und Alkohole (das Wasser wird *in situ* gebildet). Diese Eliminierungsreaktionen zwischen Alkohole und Säuren unter Abspaltung von organischen Estern präsentiert eine einfache Methode zur kontrollierten Bildung von Wasser *in situ* bei der Verwendung von wasserfreien Lösungsmitteln und ermöglicht die Synthese von verschiedenen metalloxidischen Nanopartikeln [68].

Ähnlich, wie bei der Estereliminierung verläuft die Amideliminierung zwischen Metalloleaten und Aminen mit der Möglichkeit, das Wachstum von anisotropischen Oxiden, wie Titaniumoxid-Nanostäbchen oder Zinkoxid-Nanostäbchen zu kontrollieren [68].

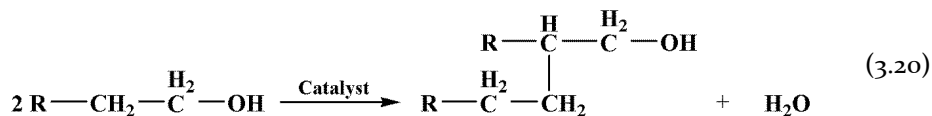
Es ist schwer zu bestimmen, ob das Lösungsmittel, die Tenside oder die metallischen Ausgangsstoffe, den Sauerstoff liefern. Obwohl die Ausgangsstoffe und das Lösungsmittel auf einen spezifischen Kondensationsmechanismus hinweisen können, kann die Gegenwart von Tensiden im Reaktionssystem zu einem anderen Mechanismus der Bildung der M-O-M-Bindungen führen [68].

C-C-Verknüpfung zwischen Alkoxidgruppen

Die systematische Untersuchung der C-C-Bindung zwischen den Alkoholen begann Marcel Guebert vor 100 Jahren. Er studierte die Reaktion von Natriumalkoxid mit Benzylalkohol und anderen Alkoholen. Es wurde festgestellt, dass Natriumbenzylalkoholat mit Ethanol bei einer Temperatur von 220°C zum 2-Benzylethanol reagierte (Gl. 3.19) [68]:



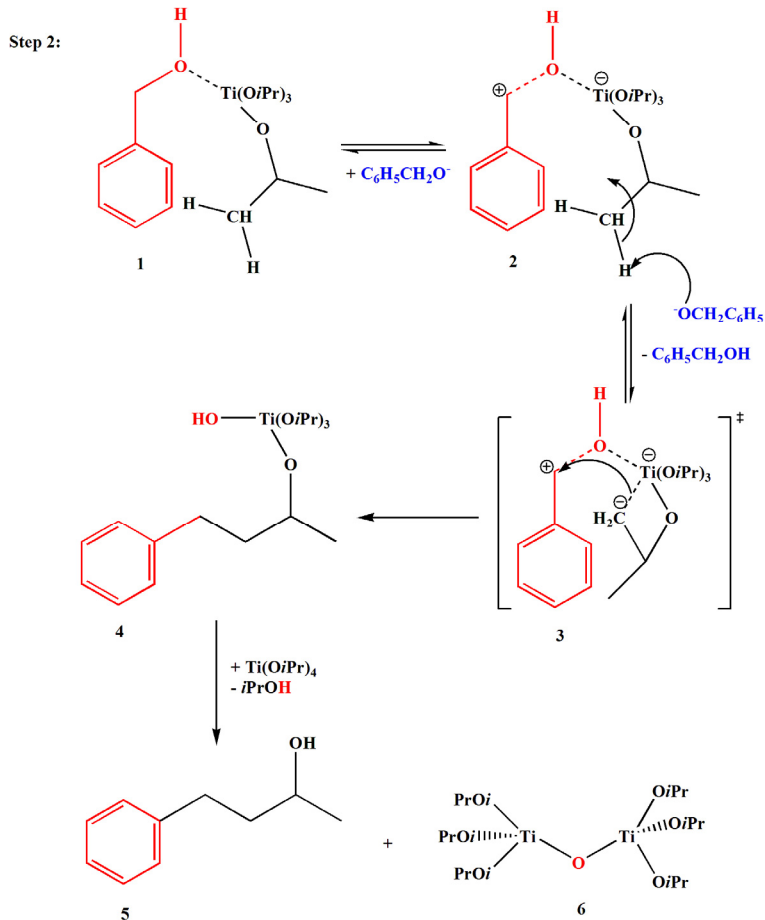
Diese Guerbert-Reaktion kann man als die Reaktion zwischen zwei Alkoholen bei höheren Temperaturen unter katalytischen Bedingungen definieren. Am Ende entsteht ein verzweigter Primäralkohol (Gl. 3.20) [68]:



Interessant ist, dass primäre Alkohole, wie Benzylalkohol oder *p*-Methoxybenzylalkohol eine wichtige Rolle für Guerbert-Reaktionen spielen. Genau diese Alkohole werden meist bei den Tensid-freien Synthesen von metalloxidischen Nanopartikeln verwendet [68].

In Gegenwart von alkalischen Verbindungen reagieren z.B. Metallalkoxide mit Benzylalkohol über einen C-C-Verknüpfungsmechanismus, analog der Guerbert-Reaktion. Dieser Reaktionsweg wurde während einer Untersuchung der Bildung von BaTiO₃-Nanopartikeln durch eine Teilsolvothermal-synthese zwischen Barium (Ba) und Titanisopropoxid in Benzylalkohol festgestellt. Die Besonderheit dieser Reaktion besteht darin, dass zunächst Ba in Alkohol gelöst wird, bevor die Addition des Alkoxids (Ti(OiPr)₄) stattfindet (Schritt 1 in Schema: 3.3.). Der Additionsschritt ist dafür verantwortlich, dass sich der gesamte Reaktionsmechanismus von einer Ether-Eliminierung zu dem C-C-Verknüpfungsreaktionsweg ändert. In der Reaktionsmischung wurden 4-Phenyl-2-butanol und 1,5-Diphenyl-3-pentanol gefunden. Der Reaktionsmechanismus, der gleichzeitig zu 4-Phenyl-2-butanol und Ti-O-Ti-Bindung führt, kann man in mehreren Schritten unterteilen (Schritt 2 in Schema: 3.3.) [68].

Zuerst erfolgt die Koordination des Benzylalkohols am Ti-Atom des Metallalkoxids, wobei das Kohlenstoffatom am Benzylalkohol für einen nukleophilen Angriff aktiviert wird (1). Die Auflösung des Bariums im Benzylalkohol führt zur Ausbildung von H₂-Gas und Benzylalkoholat (Schritt 1 in Schema: 3.3.). Das Benzylalkoholat fungiert als Base und deprotoniert das β-Kohlenstoff der Isopropoxygruppe (2). Die negative Ladung wird durch die Wechselwirkung mit dem Titaniumzentrum stabilisiert (3). Bei dem nachfolgenden nukleophilen Angriff werden 4-Phenyl-2-butoxid (4) und Titaniumhydroxid gebildet. Das Titaniumhydroxid begünstigt eine weitere Kondensation unter Abspaltung von Alkohol (5) und die Ausbildung der Ti-O-Ti-Bindungen (6) [59, 68].



Schema 3.3: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die gleichzeitige Ausbildung einer überbrückten Ti-O-Ti-Bindung als grundlegende Einheit der BaTiO₃-Nanopartikel und 4-Phenyl-2-butanol [68]

Wenn man bei den gleichen Reaktionsbedingungen Ti(OiPr)₄ und Benzylalkohol reagieren lässt, erfolgt nicht der C-C-Verknüpfungsmechanismus. In diesem Fall wurden Benzylether oder Isopropylether unter Ausbildung von hoch kristallinen oxidischen Nanopartikeln gebildet. Wenn alkalische Verbindungen, wie Na(OEt) oder K(OtBu) verwendet wurden, erfolgt wieder der C-C-Verknüpfungsmechanismus, aber unter der Ausbildung von amorphen Gelen. Diese Ergebnisse führen zu der Schlussfolgerung,

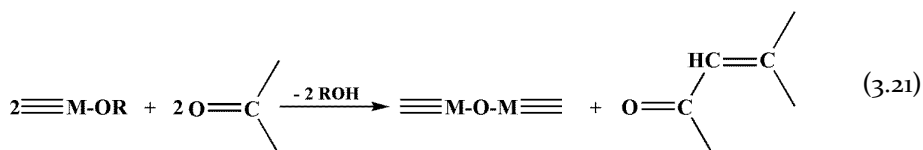
dass die alkalischen Bedingungen eine wichtige Voraussetzung für die C-C-Verknüpfungsreaktionen bei der Verwendung des Ti-Systems sind [68]. Die Synthese von BaTiO₃-Nanopartikeln zeigt die Grundprinzipien des nichthydrolytischen Sol-Gel-Prozesses auf. Die Anwesenheit von 4-Phenyl-2-butanol und organischem Ether in der Reaktionsmischung deuten daraufhin, dass kein Ether-Eliminierungsmechanismus während der Ausbildung der metallischen Nanopartikeln stattfindet. Durch die retrosynthetische Analyse von 4-Phenyl-2-butanol erhält man Information über die Bildung der Ti-O-Bindung zwischen den Benzylalkohol und dem Titaniumatom [68]. Alle diese Kenntnisse helfen uns die Ausbildung der Nanopartikeln und ihre Chemie zu verstehen, die ohne Zweifel eine entscheidende Rolle bei der Synthese und bei der Aufklärung der strukturellen und morphologischen Eigenschaften der untersuchten Systeme spielt [68].

Aldol/Ketimin Kondensation

Für die Synthesen von metalloxidischen Nanopartikeln durch den Sol-Gel-Prozess benutzt man meist Alkohole, Amine oder Säuren als Lösungsmittel. Aber es gibt andere organische Verbindungen, wie Aldehyde, Ketone, Ester und Nitrile, die sehr attraktiven Lösungsmittel darstellen. Besonders Ketone eignen sich gut als Ersatz für die Alkohole, auf Grund der niedrigen reduktiven Syntheseumgebung [68].

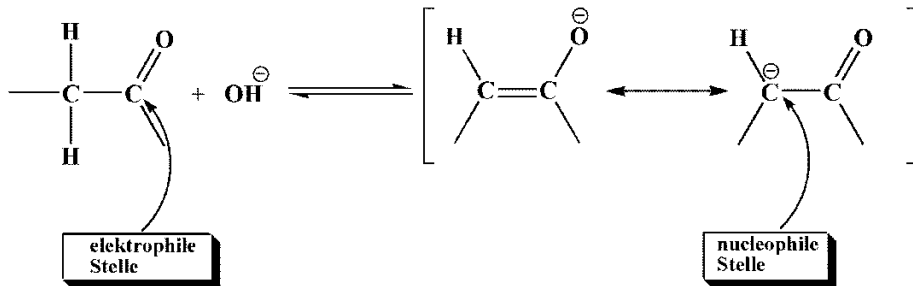
Im Fall der Ketone und Aldehyde verursacht die Abgabe von Sauerstoff (O₂) eine Aldol-Kondensation unter Eliminierung von Wasser (H₂O) und Ausbildung von α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen (Gl. 3.21).

Das Wasser wird dann für die Bildung der Oxide verbraucht, wobei sich das Gleichgewicht der Reaktion auf der Seite der Kondensationsprodukte verschiebt [68].



Die Aldolkondensation (Aldoladdition) findet unter Basen- oder Säure-Katalyse statt (s. Schema: 3.4.). Die Carbonylgruppe eines nichtionisierten Aldehyds oder Ketons ist ein guter Akzeptor für Nukleophile. Das zeigt sich in der Tatsache, dass sie selbst mit schwachen Nukleophilen wie H₂O, NH₂X und HCN reagiert. Gleichzeitig sind die Wasserstoffatome, die am Kohlenstoffatom in α-Stellung zur C=O-Gruppe gebunden sind, genügend sauer, um von einer Base entfernt zu werden. Dabei bildet sich

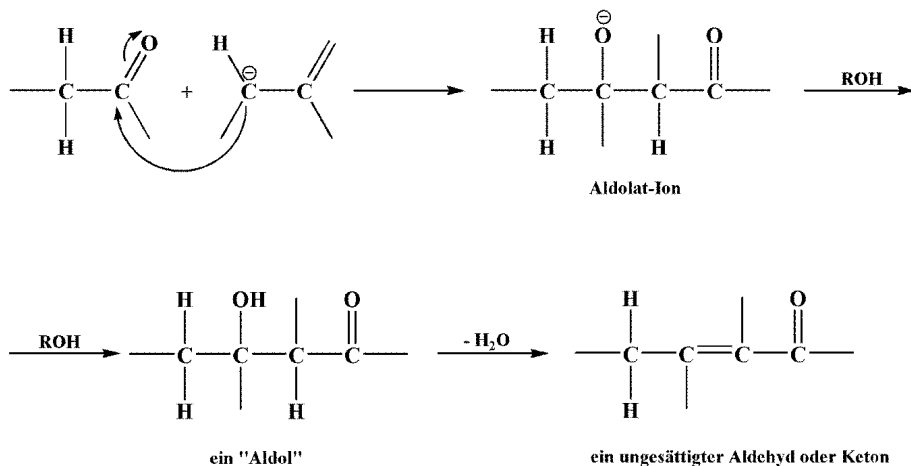
ein Enolat-Ion, das an der Doppelbindung ein sehr nukleophiles Kohlenstoffatom besitzt [4].



Schema 3.4: Bildung eines Enolats durch Zugabe von Base [4]

Die Aldehyde und Ketone reagieren in basischer Lösung mit sich selbst, und zwar zwischen der nukleophilen ionisierten Form und der elektrophilen, nichtionisierten (s. Schema: 3.5.).

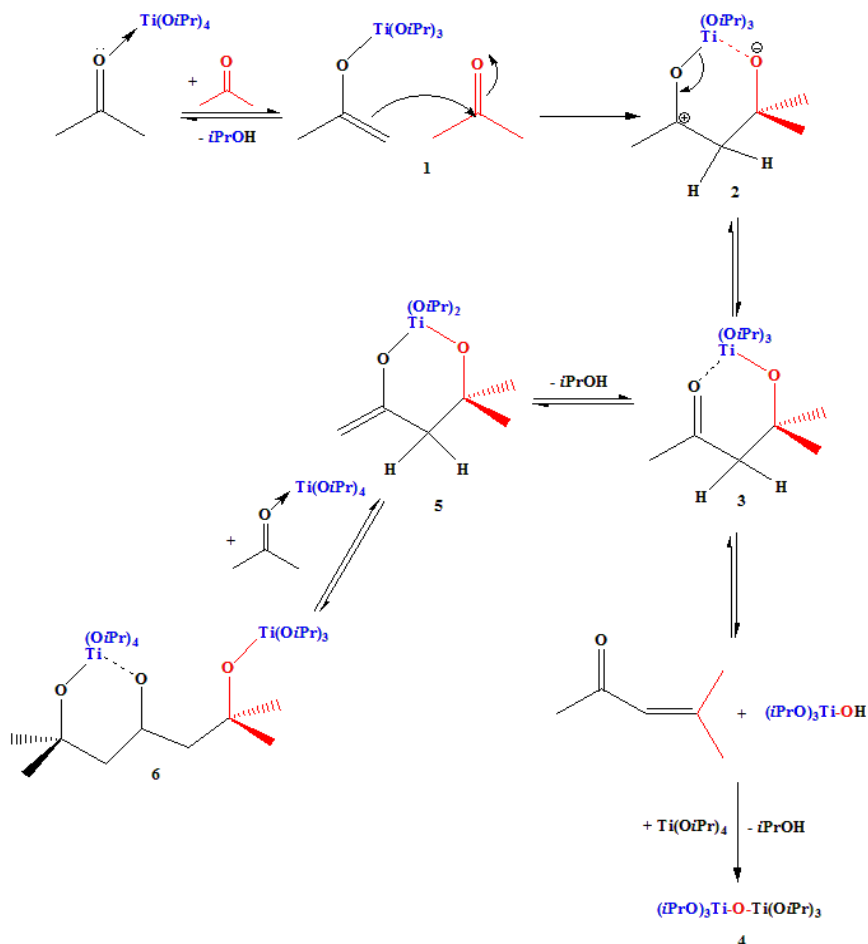
Das Zwischenprodukt, Aldolat-Ion genannt, reagiert mit einem Proton aus dem Lösungsmittel unter Bildung eines Aldols. Dieses Produkt verliert sehr leicht Wasser und geht in einen α,β -ungesättigten Aldehyd oder Keton über [4].



Schema 3.5: Mechanismus der Aldolkondensation unter Basen-Katalyse [4]

Das folgende Schema 3.6. erklärt anschaulich den Mechanismus der Bildung von TiO_2 -Nanopartikeln in Aceton durch eine Aldolkondensation (s. Gl. 3.21). Der erste Schritt beinhaltet die Koordination des Acetons zum Titaniumzentrum. Danach finden die Deprotonierung und die Bildung

des Enolatkomplexes unter Abspaltung von Isopropanol (1) statt. Im Schritt (2) greift der Enolatligand ein zweites Acetonmolekül an, und es bildet sich eine C-C-Bindung. Danach koordiniert ein Aldolanion am Titaniumzentrum (3). Dieser gebildete Diaceton-Alkoholatkomplex (3) hat die Möglichkeit Ti-OH-Verbindungen unter Abspaltung von Mesityloxid auszubilden und weiter zur Bildung von Ti-O-Ti-Bindungen (4) zu reagieren oder Kondensationsreaktion mit einem dritten Acetonmolekül einzugehen. Aus dem Komplex (5) bildet sich ein dreizähliger Ligand (6), welcher gute stabilisierende Eigenschaften aufweist [68].

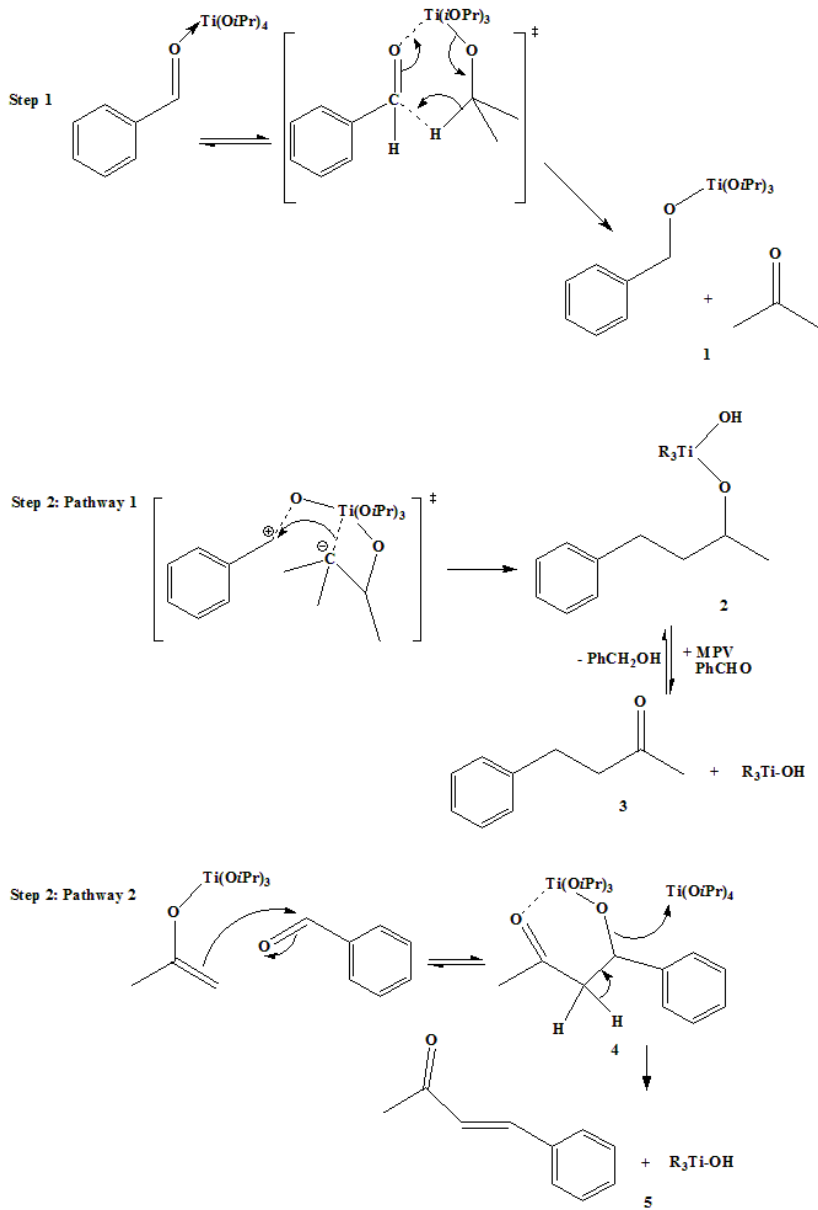


Schema 3.6: Vorgeschlagener Bildungsmechanismus von TiO_2 -NPs in Aceton über eine Aldolkondensation [68]

Wenn die Reaktion bei Raumtemperatur erfolgt, so bilden sich gut definierte Titanium-oxo-cluster. Die Solvothermalssynthese mit $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ in Ketonen oder Aldehyden führt zur Ausbildung von nanokristallinen TiO_2 -Nanopartikeln (7-20 nm). Weitere Reaktionen von $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ mit höheren aliphatischen Ketonen, wie 2-Butanon und 3-Pentanon als Lösungsmitteln, führen zusätzlich zum Aceton, 2-Butanol oder 3-Pentanol. Diese Verbindungen sind das Ergebnis des Reduktion-Oxidationsmechanismus zwischen den Isopropoxid-Ligand und dem Keton, unterstützt von dem Titaniumzentrum, und erfolgen ähnlich der Meerwein-Ponndorf-Verley-Reaktion [68].

Titaniumoxidnanopartikel kann man mit Aldehyden, die als Lösungsmittel und als Sauerstoffquelle dienen, herstellen. Das nächste Schema 3.7. beschreibt ein Isopropoxid-Benzaldehydsystem [68].

In diesem System bildet sich 4-Phenyl-2-butanol als Zwischenprodukt, welches dann durch den Aldehyd unter der Bildung eines Ketons oxidiert wird. Das Produkt der Aldoladdition, 4-Phenyl-3-buten-2-on konnte man nachweisen. Diese Ergebnisse führten zu einem komplexen Mechanismus (s. Schema: 3.7.) [68].



Schema 3.7: Identifizierte Synthesewege von TiO_2 -NPs in Benzaldehyd (MPV = Meerwein-Ponndorf-Verley) [68]

Der erste Schritt (1), nämlich die Meerwein-Ponndorf-Verley-Reaktion von Benzaldehyd mit $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ führt zu Aceton und Benzylalkohol. Danach sind zwei Reaktionsmechanismen möglich (Schritt (2)). In diesem Reaktionsweg (1) reagiert der Alkohol mit einem anderen Isopropoxy-Liganden über einen C-C-Verknüpfungsmechanismus (2). Hier liegt Benzaldehyd im Überschuss vor, deswegen wird 4-Phenyl-2-butanol leicht zu 4-Phenyl-2-butanon oxidiert (3). Für den zweiten Reaktionsweg (2) wurde eine Aldoladdition von Aceton zum Aldehyd vorgeschlagen (4), (5) [68].

Aromatische Aldehyde bevorzugen dabei den ersten Reaktionsweg und aliphatischen Aldehyde dagegen den zweiten Reaktionsweg (wahrscheinlicher Bildungsmechanismus für TiO_2 -Nanopartikel) [68].

Man muss dabei beachten, dass die nichthydrolytischen Synthesen im Vergleich zu den allgemeinen Reaktionswegen der organischen Chemie häufig unter ziemlich extremen Bedingungen durchgeführt werden. Die metallenthaltenden Precursor in der Reaktionsmischung können als Katalysatoren nicht nur für ihre eigene Kondensation, sondern für alle möglichen anderen organischen Reaktionen dienen. In manchen Fällen überlagern sich die sauerstoffliefernden Reaktionen mit anderen Kondensationsreaktionen [68].

In diesem Zusammenhang stellen die Untersuchung und die Klassifizierung dieser Reaktionsmechanismen einen wichtigen Schritt bei der Synthese von metalloxidischen Nanopartikeln, bei Aufklärung der Sauerstoffquellen für die Formierung der Metall-Sauerstoff-Bindung (M-O) und des Reaktionsmechanismus der Ausbildung der Metalloxid-Nanopartikeln ($\text{MeO}_x\text{-NPs}$) dar [68].

Kapitel 4

Zinkoxid (ZnO)

4.1 Allgemeine Eigenschaften von ZnO

Zinkoxid (ZnO) beschäftigt die Wissenschaftler seit langer Zeit. Das Interesse an diesem Material entstand durch die Entwicklung und die Herstellung von qualitativ hochwertigen monokristallinen und epitaktischen Schichten, die die Prozessierung von zinkoxidbasierten elektronischen und (opto)-elektronischen Geräten verwirklichen [15].

Heutzutage stellt Zinkoxid ein wichtiges und nichttoxisches Halbleitermaterial ($E_g = 3.37$ eV) mit attraktiven elektrischen, chemischen, physikalischen, magnetischen und katalytischen Eigenschaften dar. Diese Eigenschaften stellen eigentlich die treibende Kraft für die Weiterforschung des Zinkoxids dar. Vor allem sein Gebrauch in der Zukunft als durchsichtige und leitfähige Elektrode für neue elektronische Geräte ist viel versprechend und eröffnet neue und interessante Möglichkeiten [15].

Um die zunehmende Nachfrage von Zinkoxid zu decken, sind die Entwicklung und die Durchführung von koordinierten nasschemischen Synthesen von ZnO eine Herausforderung für die Wissenschaftler.

4.1.1 Kristallstruktur

Der größte Teil der binären II-VI-Halbleiter kristallisieren entweder in der kubischen Zinkblende- oder in der hexagonalen Wurtzitstruktur (Wz), wobei jedes Anion von vier Kationen an den Ecken eines Tetraeders umgeben wird und umgekehrt. Diese tetraedrische Koordination ist typisch für die sp^3 kovalenten Bindungen, aber die II-VI-Halbleiter besitzen einen wesentlichen ionischen Charakter, der dazu neigt, die Bandlücke zu vergrößern. Zinkoxid ist ein II-VI-Halbleiter, dessen Ionencharakter an den Grenzen zwischen den kovalenten und den ionischen Halbleitern liegt. ZnO kristallisiert in Wurtzit (B_4), Zinkblende (B_3) und Steinsalzstruktur (B_1), die schematisch in der Abb.4.1 gezeigt sind. Die thermodynamisch stabilste Struktur unter Raumbedingungen ist die Wurtzitstruktur [71].

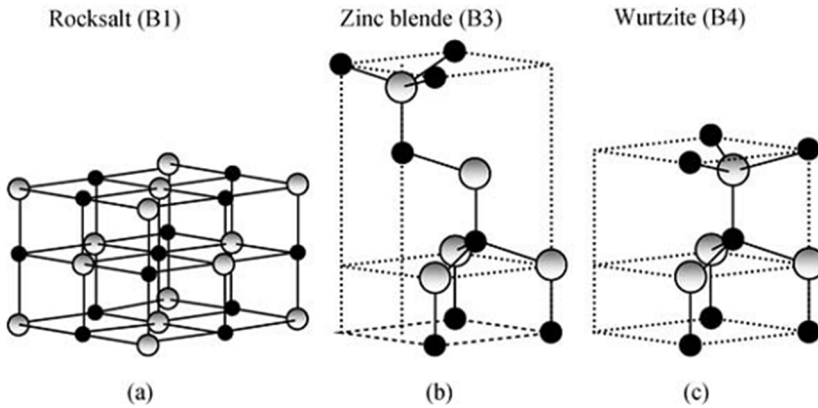


Abb. 4.1: Darstellung der Zinkoxid-Strukturen: (a) kubische Steinsalz-Struktur (B1), (b) kubische Zinkblende-Struktur (B3) und (c) hexagonale Wurtzit-Struktur (B4). Die grauen Kugeln präsentieren die Zn-Atome und die Schwarzen die O-Atomen (*Reprinted with permission from ref. [71], Copyright 2009, John Wiley & Sons, Ltd.*)

Eine stabile Zinkblendestruktur kann man erreichen, wenn das Wachstum nur auf kubischen Substraten erfolgt. Die Steinsalzstruktur (Rochellesalz) entwickelt sich bei relativ hohem Druck [71].

Die Wurtzitstruktur besitzt eine hexagonale Elementarzelle, wobei die beiden Gitterparameter, a und c , zueinander im Verhältnis $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$ (in einer idealen Wurtzitstruktur) stehen. In der Schoenflies-Darstellung gehört die Wurtzitstruktur zu der Raumgruppe C_{6v}^4 und in der Hermann-Mauguin-Schreibweise zu der Raumgruppe $P6_3mc$. Die folgende Abb.4.2 zeigt detailliert noch einmal die Wurtzitstruktur [71].

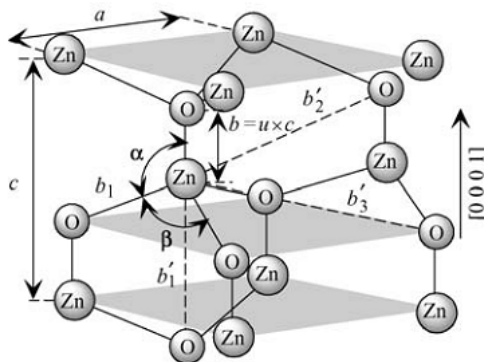


Abb. 4.2: Graphische Darstellung der Wurtzitstruktur (Wz) von ZnO (*Reprinted with permission from ref. [71], Copyright 2009, John Wiley & Sons, Ltd.*)

Die Struktur ist aus zwei sich gegenseitig durchdringenden hexagonal dichtesten (hcp) Kugelpackungen zusammengesetzt, wobei jede der beiden aus je einem Typ von Atomen besteht (Zn oder O). Die beiden Untergitter sind entlang der dreizähligen c-Achse gegenseitig um einen Betrag von $u = 3/8 = 0,375$ versetzt. Der interne Parameter u ist definiert als die Länge der Bindung parallel zur c-Achse (Anion-Kation-Bindung oder die Distanz zum nächsten Nachbaratom) geteilt durch den Gitterparameter c [71].

Der Basalflächengitterparameter (Kantenlänge der Basalfläche des Hexagons) wird allgemein mit a beschrieben, der axiale Gitterparameter (Elementarzellenhöhe), senkrecht zur Basalfläche, wird mit c beschrieben. Die beiden Untergitter besitzen 4 Atome pro Elementarzelle und jedes Atom der einen Art (Gruppe II-Element) ist von 4 Atomen der anderen Art (Gruppe VI-Element) umgeben, welche auf den Ecken eines Tetraeders sitzen. Die kristallographischen Vektoren sind dabei [71]:

$$\vec{a} = a \left(\frac{1}{2}, \sqrt{3}/2, 0 \right) \quad \vec{b} = a \left(\frac{1}{2}, -\sqrt{3}/2, 0 \right) \quad \vec{c} = a \left(0, 0, c/a \right)$$

Im kartesischen Koordinatensystem sind die Basisatome auf die folgenden Positionen [71]:

$$(0, 0, 0), (0, 0, uc), a \left(\frac{1}{2}, \sqrt{3}/6, c/2a \right), a \left(\frac{1}{2}, \sqrt{3}/6, \left[u + \frac{1}{2} \right] c/a \right)$$

In einem realen ZnO-Kristall unterscheidet sich die Wurtzitstruktur (Wz) jedoch von der idealen Anordnung [71].

4.1.2 Gitterparameter von Zinkoxid (ZnO)

Über viele Jahrzehnte wurden die Gitterparameter von ZnO untersucht. Allgemein hängen die Gitterparameter der Halbleiter von den folgenden Kriterien ab [71]:

- freie Elektronenkonzentration, die über ein Deformationspotential des Leitungsbandminimums wechselwirkt, welches mit diesen freien Elektronen (e^-) besetzt ist.
- Konzentration der Fremdatome und der Defekte, in der Abhängigkeit von deren unterschiedlichen Ionenradien in der substituierten Matrix.
- Externe Spannung (z.B. Substrat induziert).
- Temperatur.

Die Tabelle 4.1 vergleicht die gemessenen und die berechneten Gitterparameter, das c/a Verhältnis und den u -Parameter des Zinkoxids.

Tab. 4.1: Gemessene und berechnete Gitterkonstanten und u -Parameter von ZnO [71]

Wurtzitstruktur(Wz)				
$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	c/a	u	
		1.633	0.375	(Ideal)
3.2496	5.2042	1.6018	0.3819	(a)
3.2501	5.2071	1.6021	0.3817	(b)
3.286	5.241	1.595	0.383	(c)
3.2498	5.2066	1.6021		(d)
3.2475	5.2075	1.6035		(e)
3.2497	5.206	1.602		(f)
		1.593	0.3856	(g)
gemessene Werte – (a), (b), (d)		1.600	0.383	(h)
gemessene Werte – (e), (f)				
berechnete Werte – (c), (g), (h)				

Die Gitterkonstanten der Wurtzitstruktur, die durch experimentelle Messungen und theoretische Berechnungen ermittelt wurden, unterscheiden sich voneinander wenig. Die Werte für die Gitterkonstante a sind im Bereich zwischen 3.2475 Å oder 3.2501 Å und für die Gitterkonstante c zwischen 5.2042 Å oder 5.2075 Å. Der Quotient c/a variiert zwischen 1.593 und 1.6035. Der u -Parameter liegt zwischen 0.383 und 0.3856. Die Abweichung von der idealen Wurtzitstruktur ist wahrscheinlich aufgrund der Ionisierungseffekte oder Stabilisierungseffekte des Gitters zurückzuführen. Berichten zufolge, sind dominierende Faktoren wie die freie Ladung für die Deformation/Ausdehnung des Gitters verantwortlich. Punktdefekte wie z.B. Zink-Antisites (Zn_O), Sauerstoff-Vakanzen (V_O) und weitere Defekte aber auch Versetzungen und Verschiebungen können die Gitterkonstanten verändern [71].

4.1.3 Elektronische Bandstruktur (Valenz- und Leitungsband)

Die binären III-V und II-VI Halbleiterverbindungen besitzen meist einen ionischen Charakter und kristallisieren in kubischer (Zinkblende) oder hexagonaler (Wurtzit) Struktur. Das Valenzband wird von den kovalent gebundenen s- und p-Orbitalen gebildet, im Gegensatz dazu wird das Leitungsband aus den antibindenden Orbitalen gebildet [71].

Prinzipiell basieren die häufigsten theoretischen Berechnungen der Bandstruktur von ZnO auf der lokalen Dichtenäherung (LDA). Diese Berechnungen sind sehr anspruchsvoll bezüglich der kationischen d-Elektronen. Werden die d-Elektronen als Kernelektronen behandelt, so erhält man Gitterkonstanten die von den experimentell bestimmten Werten stark abweichen. So liegen die berechneten Werte für die Wurtzit ZnO Struktur 18% ↓ unterhalb der experimentellen Werte. Weil die Aufnahme der d-Elektronen im Valenzband eine genauere Gitterkonstante erfordert, führt die Berücksichtigung der d-Elektronen bei den normalen LDA Berechnungen zu deutlichen Defizite, wie Abweichungen in der Bandlücke oder Abweichungen in den besetzten d-Bänder. Außerdem sind ihre Wechselwirkungen mit den anionischen p-Valenzbändern künstlich erweitert. Das führt wieder zu Abweichungen in der Verteilung und in der Bandbreite der d-Elektronen. Gleichzeitig verschieben sie sich nahe am Leitungsband. Zum Beispiel, bei der lokalen Dichtenäherungsberechnung ist die Bandlücke für ZnO sehr niedrig, wie $E_g^{LDA} = 0.23 \text{ eV}$, im Gegensatz zu dem Experiment $E_g^{Exp.} = 3.37 \text{ eV}$. Aber bei der bewussten Durchführung von „plane-wave“ (GW) Berechnungen mit den experimentellen Gitterkonstanten und symptomatischen Einbezug der d-Elektronen wurden sehr ähnliche Resultate für die anionischen Valenzbänder und für die Bandlückenenergien beobachtet [71].

Als alternative Methode zur Behandlung der II-VI Halbleiters wurde die annähernde Aufnahme der dominanten „self-interaction corrections“ (SIC) vorgeschlagen. Es hat sich herausgestellt, dass die „self-interaction corrections“ (SIC) in LDA für die quantitative Beschreibung von Systemen mit stark lokalisierten Zuständen, wie z.B. die d-Elektronen sehr wichtig sein können. Die Resultate, zusammen mit den LDA Berechnungen ohne Korrekturen und die Sauerstoff-2p-Valenzbänder mit ARPES-Angaben sind zum Vergleich in Abb.4.3a dargestellt [71].

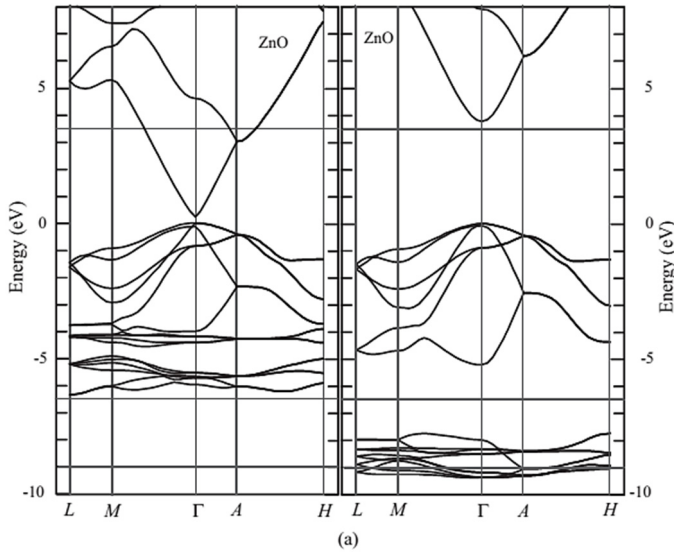


Abb. 4.3a: (links) Die berechnete LDA Bandstruktur von ZnO (Volumenkristall) mittels der Standard-PP (*pseudopotential*)-Methode. (rechts) Die berechnete Bandstruktur von ZnO (Volumenkristall) mittels der SIC-PP (*self-interaction corrected pseudopotential*)-Methode (Reprinted with permission from ref. [71], Copyright 2009, John Wiley & Sons, Ltd.)

Die linke Abb.4.3a zeigt die Standard-LDA-Resultate und enthüllt die Schwächen der Methode. Die rechte Abb.4.3a zeigt die berechnete Bandstruktur der SIC-PP (*self-interaction corrected pseudopotential*) Methode, einbezogen in der LDA [71].

Es wurde festgestellt, dass die d-Bänder bezüglich der Energie nach unten verschoben sind und eine vergrößerte Bandlücke besitzen. Verteilung und Bandbreite der Sauerstoff-2p-Orbitalen sind auch mit geändert. Die Ergebnisse der Standard-LDA sind durch die Artefakte, wie z.B. hochliegende Bänder, unklar. Der Einfluss der Artefakte führt zu starken p-d-Wechselwirkungen mit den Sauerstoff-2p-Orbitalen (Bänder) und macht die Resultate der Standard-LDA schwer verständlich. Die SIC-PP Ergebnisse stimmen besser mit den experimentellen Daten überein. Berechnete und gemessene Bandlücken (E_g), die Position der Bandbreite vom kationischen d-Band und des anionischen Valenzbandes von ZnO sind in der Tabelle 4.2 dargestellt [71].

Tab. 4.2: Berechnete und gemessene: Bandlücke (E_g) von ZnO, Position des kationischen d-Bands (E_d) und Breite des anionischen Valenzbandes (W_p) [71]

	LDA-PP	LDA-SIC-PP	Experiment
E_g (eV)	0.23	3.77	3.4
E_d (eV)	-5.1	-8.9	-7.8
W_p (eV)	-3.99	-5.2	-5.3

Wenn man die Tabelle 4.2 betrachtet, erkennt man, dass die LDA-SIC-PP Annäherung mit den experimentellen Ergebnissen besser übereinstimmt. Während der Ergebnisse der LDA Methode stärkere Abweichungen zeigen. Diese Abweichungen berühren auf die gemessenen Exzitonenenergien, die durch die elektronischen Relaxationen beeinflusst werden [71].

Die Bandstruktur von ZnO beinhaltet drei sehr eng nebeneinander stehende Valenzbänder bezeichnet als A, B und C Bänder oder als „heavy-hole“-Bänder, „light-hole“-Bänder und Kristallfeld-Abspaltungsbänder (*crystal field split-off*). Sie entstehen durch Spin-Bahn-Wechselwirkungen und Kristallfeld-Abspaltungen in der Nähe des Γ -Punktes [71].

Die Abb.4.4 zeigt die Valenzbandstruktur von ZnO am Γ -Punkt, berechnet mittels atomare Kugelannäherung (*atomic sphere approximation* (ASA)) und linearisierte „muffin-tin“ Orbitalmethode (LMTO) im LDA [71].

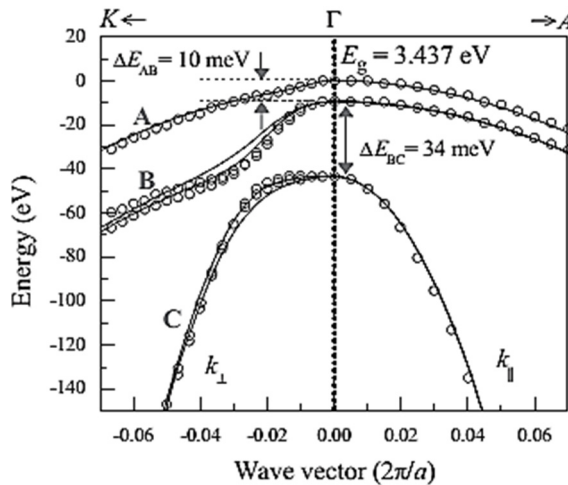


Abb. 4.4: Die Valenzbandstruktur des Zinkoxids (ZnO) in der Nähe des Γ -Punktes (Reprinted with permission from ref. [71], Copyright 2009, John Wiley & Sons, Ltd.)

Der Unterschied der Abspaltungsenergien ($E_{AB} = 10$ meV und $E_{BC} = 34$ meV) zwischen den A, B, und C Bänder mit der experimentellen Bandlücken sind relativ klein. Diese berechneten Abspaltungsenergien sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ($E_{AB} = 9.5$ meV und $E_{BC} = 39.7$ meV) [71].

4.2 Natürliche Punktdefekte in ZnO

Die Dotierung von ZnO kann durch die Anwesenheit von natürlichen Punktdefekten, wie Vakanzen- (V_{Zn} und V_O), Zwischengitter- (Zn_i und O_i) und Anti-Site-Defekte (Zn_O und O_{Zn}) beeinflusst werden. Mehrere Forschungsgruppen haben Dichtefunktionalberechnungen durchgeführt, um diese natürlichen Punktdefekte zu analysieren. Eigentlich entsprechen den Defekten oft besetzte Zustände in der Bandlücke. Diese Zustände liegen in verschiedenen Verhältnisse zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband. Das führt dazu, dass ihre Position bezüglich des Valenzbandes oft unterschätzt werden kann. Diese Unklarheit beeinflusst die Vorhersage der Übergangsniveaus, bzw. der Bildungsenergien und führt zu Fehlern, besonders im Fall von Halbleitern [48], wie z.B. ZnO oder TiO_2 die eine breite Bandlücke besitzen. Die meisten Berechnungen stimmen überein, dass Sauerstoff-Vakanzen (V_O) und Zink-Vakanzen (V_{Zn}) eine niedrige Bildungsenergie besitzen, gefolgt von Zink-Interstitiell (Zn_i) und Zink-Anti-Sites (Zn_O). Sauerstoff-Interstitiell (O_i) und Sauerstoff-Anti-Site (O_{Zn}) dagegen weisen eine höhere Bildungsenergie auf. Die favorisierten Defekte unter zinkreichen Bedingungen (V_O , Zn_i und Zn_O) fungieren als Elektronendonatoren, während unter sauerstoffreichen Bedingungen, die favorisierten Defekte (V_{Zn} , O_i und O_{Zn}) als Akzeptoren dienen [48].

4.2.1 Natürliche Punktdefekte-Donatoren

Grundsätzlich wissen wir, dass die natürlichen Punktdefekte, wie Sauerstoff-Vakanzen (V_O) oder Zink-Interstitiell (Zn_i) Donatoren sein können. Viele Jahre lang wurde geglaubt, dass diese Defekte für das intrinsische n-Typ-Verhalten in unabsichtlich dotierten Materialien verantwortlich sind. In der jetzigen Literatur wird diese Erklärung weiter benutzt, aber man kann diese Punktdefekte nicht als dominante Donatoren betrachten. Die Variationen in der Stöchiometrie scheinen eine wichtige Rolle in der Bestimmung der optischen und elektrischen Eigenschaften von ZnO zu spielen. Theoretische Berechnungen schlagen vor, dass die intrinsischen Defekte (V_O , Zn_i) nicht als flache Niveaus fungieren, sondern als tiefe

Donorstellen, die eine hohe Bildungsenergie in n-Typ-Materialien aufweisen [87].

Schnell wurde klar, dass Zn_i eine flache Donorstelle ist, aber mit immer noch höherer Bildungsenergie. EPR- und PAS-Messungen bestätigen, dass die V_O -Vakanzen tiefere Donorstellen sind. Elektronenbestrahlung, die verwendet worden ist, um Punktdefekte in ZnO zu produzieren, zeigt, dass V_O -Vakanzen bis zu 400°C stabil sind. Diese Bestrahlungsexperimente demonstrieren, dass Zn_i tatsächlich eine flache Donorstelle ist ($E_d \sim E_c - 30 \text{ meV}$). Außerdem diffundieren die Zn_i -Defekte ab 500°C sehr schnell, was darauf hindeutet, dass sie bei RT kaum stabil sind [87].

Es wird diskutiert, ob Zn_O -Defekte flache oder tiefe Donorstellen sind. Neue Untersuchungen weisen darauf hin, dass eine Gitterverzerrung stattfindet. Diese Verzerrung deutet auf eine flache Donorstelle hin. Da die Bildungsenergie von Zn_O -Defekte höher ist als die von V_O oder Zn_i , haben diese Defekte keine große Bedeutung, besonders bei den n-Typ-Materialien [87].

Neue theoretische Analysen stellen fest, dass die isolierten natürlichen Punktdefekte nicht verantwortlich für die höhere Elektronenkonzentration in unabsichtlich dotierten Materialien sind. Es gibt jedoch einige experimentelle Beweise, dass Komplexe mit Zn_i und Akzeptoren wie N oder Li, die Sauerstoff substituieren (N_O , Li_O), als flache Donorstellen in n-Typ-Materialien fungieren und eine niedrige Bildungsenergie besitzen und werden deshalb in einer wesentlichen Konzentration gebildet. Solche Defekt-Komplexe entstehen durch Coulomb-Wechselwirkungen oder infolge von quantenmechanischen Hybridisierungsdefekten. Es ist sogar kürzlich darauf hingewiesen worden, dass durch eine attraktive Wechselwirkung zwischen V_O und Zn_i die Bildung von einem Donor-Defekt-Komplex ($\text{V}_\text{O}\text{-Zn}_i$) mit einer niedrigeren Bildungsenergie realisiert werden kann. Die EPR-Messungen haben einen Komplex zwischen tiefe Donorstellen (V_O) und eine unbekannte flache Donorstelle bewiesen [87].

Sauerstoff-Vakanzen (V_O)

Unter allen Punktdefekten (Abb.4.5) besitzen die Sauerstoff-Vakanzen (V_O) die niedrigste Bildungsenergie und verhalten sich als Donatoren. Die Sauerstoff-Vakanzen wurden häufig als Quelle für die unabsichtliche n-Typ-Leitfähigkeit (σ) im ZnO bezeichnet. Alle Dichtefunktionalberechnungen weisen darauf hin, dass diese Annahme nicht korrekt sein kann. Aus der Abb.4.5 haben A. Janotti und C. Van de Walle [48] festgestellt, dass die Bildungsenergie von V_O selbst unter reichen Zinkbedingungen relativ hoch ist. Das deutet darauf hin, dass die V_O -Konzentration

unter Gleichgewichtsbedingungen immer niedriger bleibt. Entsprechend dieser DFT-Berechnungen (LDA und LDA+U) sind Sauerstoff-Vakanzen tiefe, als oberflächliche Donorstellen und können dementsprechend nicht zur n-Typ-Leitfähigkeit beitragen [48].

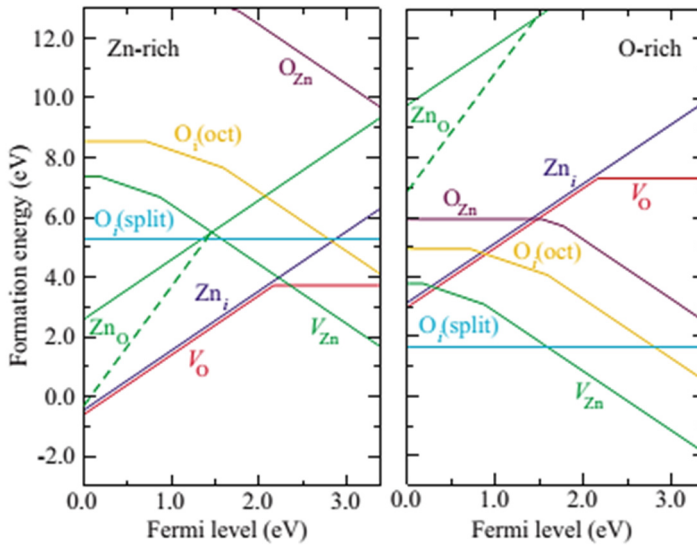


Abb. 4.5: Bildungsenergien als Funktion des Fermi-Niveaus für natürliche Punktdefekte im ZnO unter reichen Zinkbedingungen (links) und unter reichen Sauerstoffbedingungen (rechts). Dem Nullpunkt des Fermi-Niveaus entspricht das Valenzbandmaximum. Nur Segmente, die zu den Zuständen mit niedrigen Energien gehören, sind angezeigt. Die Steigungen dieser Segmente deuten auf einen Ladungszustand. Knicke in den Kurven zeigen Übergang zwischen den verschiedenen Ladungszuständen (Reprinted with permission from ref. [48], Copyright 2007, American Physical Society)

Die Sauerstoff-Vakanzen sind stabil im neutralen Ladungszustand. Entsprechend der Abb.4.6 befindet sich der Übergangsniveau $\epsilon(2+/0)$ bei ungefähr $\sim 1\text{eV}$, unterhalb des Leitungsbandes (CB) was bedeutet, dass die Sauerstoff-Vakanzen in einem neutralen Zustand (V_O^0) stabiler sind. Man muss beachten, dass V_O können nicht zur n-Typ-Leitfähigkeit beitragen. Sie übernehmen einen neutralen Ladungszustand, wenn das Fermi-Niveau sich in der Nähe des Leitungsbandes (CB) befindet. In einem anderen Fall übernehmen sie $(+2)$ -Ladungszustand, wenn sich das Fermi-Niveau in der Nähe des Valenzbandes (VB) befindet und weist so eine niedrige Bildungsenergie auf (Abb.4.6) [48].

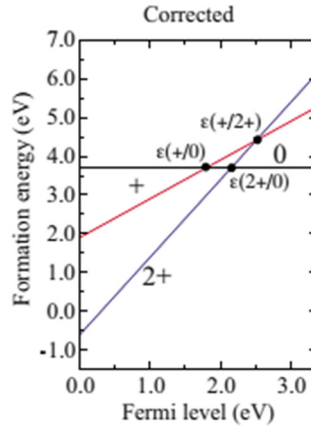


Abb. 4.6: Berechnete und extrapolierte Bildungsenergien als Funktion des Fermi-Niveaus für die Sauerstoff-Vakanzen (V_O) im ZnO (*Reprinted with permission from ref. [48], Copyright 2007, American Physical Society*)

Sauerstoff-Vakanzen im Ladungszustand (+1) oder (V_O^+) haben eine höhere Bildungsenergie als (V_O^{2+}) und (V_O^0) für jede Fermi-Niveau-Position. Außerdem ist dieser Ladungszustand (V_O^+) niemals thermodynamisch stabil [48].

Im neutralen Ladungszustand (V_O^0) sind die vier nächstliegenden Nachbaratome von ZnO nach innen überlagert und weichen von der Gleich-gewichtsbindungs-länge um 12% ab. Für die Ladungszustände (V_O^+) und (V_O^{2+}) sind die Überlagerungen nach außen bei 2% und bei 23% (Abb.4.7) [48].

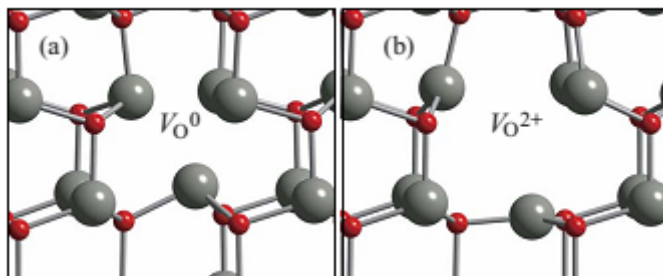


Abb. 4.7: Die lokale Atomrelaxation rund um den Sauerstoff-Vakanzen (V_O) im (a) neutralen und (b) zweifach geladenen Ladungszustand (*Reprinted with permission from ref. [48], Copyright 2007, American Physical Society*)

Zink-Interstitiell (Zn_i)

Es gibt zwei Arten von interstitiellen Störstellen in der Wurtzitstruktur: (1) tetraedrische Seite (tet) und (2) oktaedrische Seite (oct.). A. Janotti und C. van der Walle haben herausgefunden, dass die oktaedrische Stelle die stabilste für Zink-Interstitiell (Zn_i) ist. Zink-Interstitiell an der tetraedrischen Stelle besitzt eine höhere Energie (0.9 eV) und ist somit weniger stabil [48].

Interstitielles Zink stellt einen Zustand mit zwei Elektronen (e^-) oberhalb des Leitungsbandminimums dar. Diese Elektronen (e^-) können zu den Leitungsbandzuständen transportiert werden. Außerdem kommt Zink-Interstitiell ausschließlich in $(2+)$ -Ladungszustand, mit $\epsilon(2+/+)$ und $\epsilon(+/o)$ Niveaus oberhalb des Leitungsbandminimum (Abb.4.5) vor. Daraus kann man schließen, dass die Zn_i -Störstelle, Elektronen (e^-) dem Leitungsband (CB) spenden kann und als eine flache Donorstelle fungiert. Diese Elektronen können von zusätzlichen Wasserstoffstörstellen um Zn_i bei RT abgefangen werden [48].

Unter Gleichgewichtsbedingungen sind die Zn_i -Störstellen nicht anwesend, weil sie eine höhere Bildungsenergie haben. Das deutet darauf hin, dass die Zn_i -Defekte für die unabsichtliche n-Typ-Leitfähigkeit (σ) nicht verantwortlich sein können [48].

Zink-Antisites (Zn_o)

Zink-Antisites-Defekte (Zn_o) bestehen eigentlich aus Zinkatomen, die sich auf einem „falschen“ Gitterplatz befinden. Das bedeutet, dass sie sich auf einer Sauerstoffstelle befinden. Diese Defekte stellen Zustände dar, die zwei Elektronen ($2e^-$) besitzen und somit die Möglichkeit haben, das Leitungsband zu besetzen. Daraus kann man schließen, dass die Zink-Antisites-Defekte (Zn_o) als flache Donorstellen fungieren können und im $(2+)$ -Ladungszustand (Zn_o^{2+}) stabil sind. Aber die Zink-Antisites-Defekte besitzen eine größere Bildungsenergie. Das bedeutet, dass sie unter Gleichgewichtsbedingungen höchst wahrscheinlich nicht vorkommen [48].

4.2.2 Natürliche Punktdefekte-Akzeptoren

Theoretische Berechnungen weisen darauf hin, dass Zn-Vakanzen (V_{Zn}), Sauerstoff-Interstitiell (O_i) und Sauerstoff-Anti-site (O_{Zn}) Akzeptor-Niveaus sind, wobei von allen Akzeptor-Typen natürlicher Punktdefekte, die Zn-Vakanzen, die niedrigste Bildungsenergie haben [87].

Die Experimente bestätigen, dass bei n-Typ-Materialien, die unter sauerstoffreichen Bedingungen produziert wurden, V_{Zn} der dominierende Punktdefekt ist. Die V_{Zn} sind sehr gut durch PAS-Messungen charakterisiert worden (die ionisierte freie Stelle ist negativ geladen und fängt Positronen sehr leicht ab) [87].

Die temperaturabhängige Hall-Effekt-Messung an unabsichtlich dotiertem ZnO, das durch Keimdampf-Wachstum (*seeded-vapor growth*) produziert wurde, zeigt eine kleine Konzentration von V_{Zn} ($> 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Aber diese Messung gibt keine Auskunft über die V_{Zn} -Energieniveaus, weil diese Defekte als Ersatzzentrum in n-Typ-Materialien fungieren. Deshalb benötigt man keine thermische Aktivierung, um diese zu ionisieren [87].

Die O_i -Defekte scheinen nicht stabil in der Tetrahedralgitterseite zu sein. Das führt zu einer Gitterentspannung, und es bildet sich ein so genannter Riss-Interstitiell-Defekt ($\text{O}_i(\text{slit})$). Von dem $\text{O}_i(\text{slit})$ -Defekt erwartet man elektrisch-neutrale Eigenschaften, aber interstitieller Sauerstoff (O_i) kann auch eine Oktahedralgitterseite als $\text{O}_i(\text{oct})$ besetzen und ist dann eine tiefe Akzeptorstelle. Die theoretische Bildungsenergie für $\text{O}_i(\text{oct})$ ist sehr hoch und so spielt dieser Defekt keine wichtige Rolle. Ähnlich wird für O_{Zn} -Defekte eine höhere Bildungsenergie vorausgesagt und somit spielt ihre Konzentration ebenfalls keine bedeutende Rolle. Deshalb gibt es keine experimentellen Beobachtungen weder von $\text{O}_i(\text{oct})$ noch von O_{Zn} -Defekten [87].

Zink-Vakanzen (V_{Zn})

Die Zink-Vakanzen (V_{Zn}) im ZnO stellen teilweise besetzte Zustände in der Bandlücke dar. Diese Zustände stammen von den unterbrochenen Bindungen der vier benachbarten Atome des Sauerstoffes und liegen in der Nähe des Valenzbandes. Sie sind teilweise gefüllt und können zusätzliche Elektronen (e^-) aufnehmen. Diese Eigenschaft deutet darauf hin, dass die Zink-Vakanzen als Akzeptoren dienen. Weil die Bildungsenergie dieser Akzeptor-Defekte mit der Erhöhung des Fermi-Niveaus sinkt, lassen sich die Zink-Vakanzen in n-Typ-Proben leichter bilden. Außerdem bilden sich diese Defekte leichter unter sauerstoffreichen Bedingungen. Die Abb.4.5 zeigt, dass im n-Typ-ZnO, die V_{Zn} eine niedrige Bildungsenergie aufweisen. Diese Bildungsenergie ist genug niedrig für V_{Zn}^{2-} um die Bildung bei einer kleinen Konzentration zu begünstigen [48].

Die Forscher A. Janotti und C. Van der Walle [48] haben herausgefunden, dass die Zink-Vakanzen tiefe Akzeptoren sind und nicht als flache Akzeptorstellen dienen können. Die Sauerstoffatome um die Zink-Vakanzen

zeigen eine stärkere Ausdehnungsrelaxation nach außen (10%) bezüglich der Zn-O-Bindungslänge (Abb.4.8a).

Gleiche Relaxation wurde für die drei möglichen Ladungszustände (V_{Zn}° , V_{Zn}^{-} und V_{Zn}^{2-}) beobachtet. Daraus wird ersichtlich, dass die Überlappung zwischen den 2p-Orbitalen der Sauerstoffatome, die die Zink-Vakanzen (V_{Zn}) umgeben, zu klein ist um eine bedeutende Bindung zwischen den Sauerstoffatomen zu erzeugen [48].

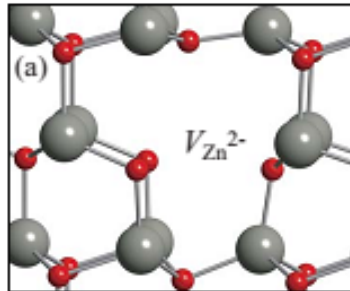


Abb. 4.8a: Die lokale Atomgeometrie der Zink-Vakanzen (V_{Zn}^{2-}) im zweifachen negativen Ladungszustand (Reprinted with permission from ref. [48], Copyright 2007, American Physical Society)

Sauerstoff-Interstitiell (O_i)

Das Kristallgitter von ZnO kann überschüssiger Sauerstoff (O_2) in Form von Sauerstoff-Interstitiell (O_i) aufnehmen. Die Sauerstoffatome besetzen die oktaedrischen Stellen, die tetraedrischen interstitiellen Stellen oder sie bilden „split-interstitials“ ($O_i^{\circ}(\text{split})$). A. Janotti und C. Van der Walle behaupten, dass die tetraedrische Stelle nicht stabil ist und spontan zu der „split-interstitial“-Stelle ($O_i^{\circ}(\text{split})$) relaxiert. Die Abb.4.9 zeigt die lokale Kristallgitterrelaxation um den Sauerstoff-Split-Interstitiell ($O_i(\text{split})$). Die Berechnungen von A. Janotti und C. Van der Walle weisen daraufhin, dass $O_i(\text{split})$ elektrisch inaktiv ist das heißt neutral für jede Fermi-Niveau-Position, mit berechneten Donatorübergangszuständen $\epsilon(+/0)$ und $\epsilon(+/2+)$ unterhalb des Valenzbandes. Diese Forschungsgruppe hat eine metastabile Konfiguration ($O_i(\text{split})^*$) mit einer Bildungsenergie größer als die Bildungsenergie der $O_i(\text{split})$ -Konfiguration gefunden (Abb.4.9) [48].

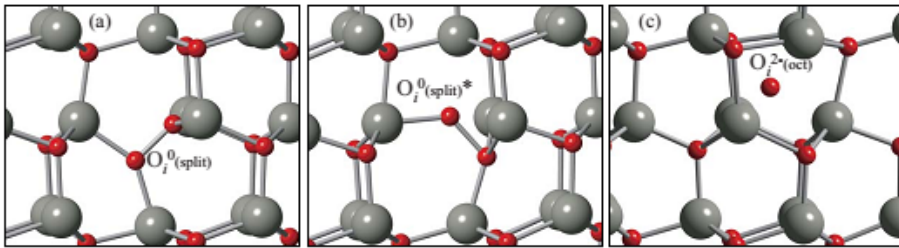


Abb. 4.9: Die lokale Atomgeometrie des elektrisch inaktiven „split-interstitial“ Sauerstoffes (a) in der meist stabileren Konfiguration ($O_i^0(\text{split})$) und (b) in der metastabileren Konfiguration ($O_i^0(\text{split})^*$). (c) die lokale Atomgeometrie des elektrisch aktiven Sauerstoffes auf der oktaedrischen Seite ($O_i^{2-}(\text{oct})$) (Reprinted with permission from ref. [48], Copyright 2007, American Physical Society)

Zwischengittersauerstoff (O_i) kann natürlich bei der Besetzung der oktaedrischen Stelle ($O_i(\text{oct})$) elektrisch aktiv sein. Diese Defekte stellen Zustände dar, die sich im unteren Bereich der Bandlücke befinden und können zwei Elektronen (e^-) aufnehmen. Diese Zustände wurden von den p-Orbitalen des Sauerstoffes gebildet und somit entstehen tiefe Akzeptorübergangsniveaus $\varepsilon(o/-)$ und $\varepsilon(-/2-)$, oberhalb des Valenzbandes bei 0.72 eV und 1.59 eV (Abb.4.5). O_i besitzt jedoch eine höhere Bildungsenergie und es wird nicht erwartet, dass diese Defekte unter Gleichgewichtsbedingungen eine Rolle spielen [48].

Sauerstoff-Antisites (O_{Zn})

Die Sauerstoff-Antisite-Defekte (O_{Zn}) sind Sauerstoffatome, die die falsche Stelle des Untergitters von Zink (Zn) besetzen. Diese Defekte stellen Akzeptorpunktdefekte dar und haben selbst unter sauerstoffreichen Bedingungen hohe Bildungsenergien (Abb.4.5). Unter Gleichgewichtsbedingungen ist das Vorkommen dieser Defekte unwahrscheinlich. Unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen können die O_{Zn} -Defekte aber unter Umständen gebildet werden [48].

Kapitel 5

Titaniumdioxid (TiO_2)

5.1 Allgemeine Eigenschaften von TiO_2

Eine treibende Kraft für die Herstellung und Untersuchung von Titaniumdioxid (TiO_2) ist die breite Reihe von Anwendungen (Photokatalysator, Gassensor, Weisspigment, Korrosionsschutz, Varistoren) und Erwartungen, dass dieses Material in der Lage ist, die Leistungen zahlreicher Bauelemente zu verbessern. Außerdem ist TiO_2 ein bevorzugtes experimentelles System für viele Forscher, weil es für viele experimentelle Techniken gut geeignet ist [16].

Heutzutage wird Titaniumdioxid (TiO_2) häufig in (opto)-elektronischen Anwendungen (z.B. Solarzellen) als Elektronextraktion- oder Elektrontransportmaterial eingesetzt.

5.1.1 Kristallstruktur

Titaniumdioxid (TiO_2) kommt in der Natur in den drei Kristallmodifikationen: Rutil, Anatas und Brookit vor. Für Titaniumdioxidnanopartikel (TiO_2 -NPs), die eine Partikelgröße über 35 nm aufweisen, ist die Rutilstruktur bevorzugt. Die Anatasstruktur ist die stabilste Phase für Nanopartikel der Größe 11 nm oder kleiner. Es wurde festgestellt, dass die Brookitstruktur, die stabilste Phase für Nanopartikel der Größe zwischen 11÷35 nm ist. Obwohl Grätzel und seine Gruppe berichteten, dass die Anatasstruktur, die bevorzugte Struktur für Partikel in Nanometerbereich ist. Im Laufe der Zeit wurden die meisten Experimenten mit Rutil und Anatas durchgeführt. Deshalb ist heutzutage die Aufmerksamkeit der Forschung auf diese zwei Modifikationen fokussiert [10].

Die Rutilstruktur besitzt grundsätzlich drei wichtige Kristallebenen. Zwei von ihnen sind energiearm und gelten als wichtig für polykristalline Materialien und Pulvern. Diese Ebenen sind: (110) und (100) (Abb.5.1) [10].

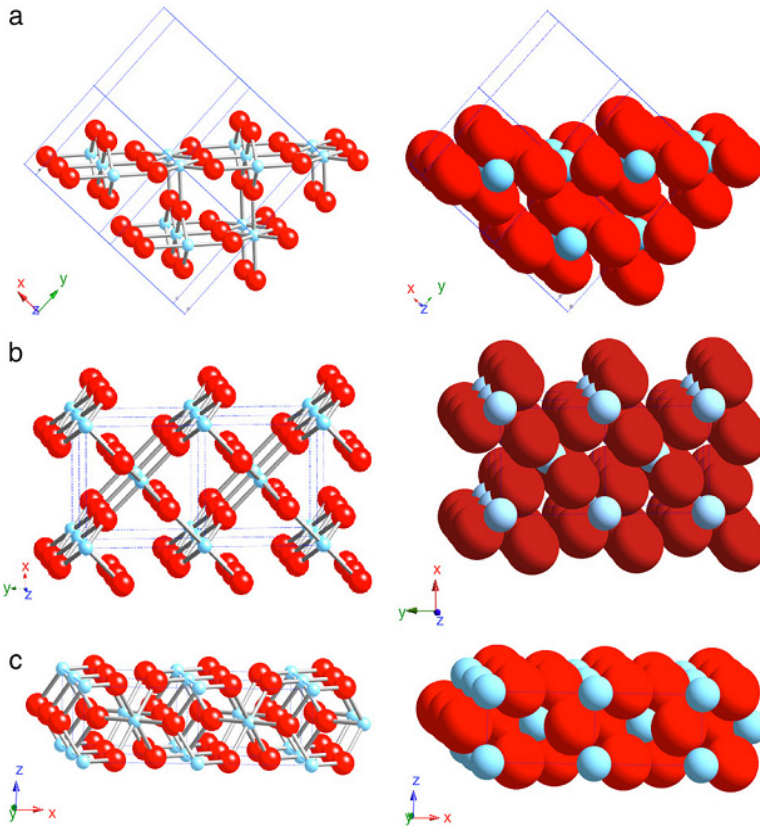


Abb. 5.1: Schematische Darstellung der Rutilebenen: (a) (110), (b) (100) und (c) (001) (Reprinted from ref. [10], Copyright 2008, with permission from Elsevier B.V.)

Die thermisch stabilste Ebene ist die (110)-Ebene (Abb.5.1a) und wurde deshalb am häufigsten untersucht. Sie besitzt Reihen von überbrückten Sauerstoffatomen, die jeweils an zwei Titanium (Ti^{4+}) Atomen gebunden sind. Dementsprechend sind die Titaniumatome 6-fach koordiniert. Demgegenüber gibt es Reihen mit 5-fach koordinierten Titaniumatomen, die parallel zu den Reihen mit den überbrückten Sauerstoffatomen abwechselnd verlaufen. Die (100)-Ebene (Abb.5.1b) weist abwechselnde Titaniumatomen auf, welche aber in verschiedenen geometrischen Verhältnisse zueinander stehen. Die (001)-Ebene (Abb.5.1c) ist thermisch weniger stabil. Hier gibt es doppelte Reihen von überbrückten Sauerstoffatomen, die sich mit einzelnen Reihen von unkoordinierten Titaniumatome abwechseln [10].

Die Anatasstruktur besitzt zwei energiearme Ebenen: (101) und (001) (Abb.5.2a-c), die in der Natur am häufigsten vorkommen. Die bevorzugte (101)-Ebene hat eine wellige Struktur aus abwechselnden Reihen von 5-fach koordinierten Titaniumatomen und überbrückten Sauerstoffatomen, die sich an den Wellenkanten befinden. Die (001)-Ebene ist ziemlich flächig und neigt zu Umlagerungen. Die (100)-Ebene ist unter den typischen Titaniumdioxid-Nanostrukturen weniger verbreitet. Aber die Ebene wurde schon in hydrothermalen Synthesen von Anatas-nanostäbchen unter basischen Bedingungen beobachtet. Diese Ebene weist abwechselnd doppelte Reihen von 5-fach koordinierten Titaniumatomen mit doppelten Reihen von überbrückten Sauerstoffatomen auf [10].

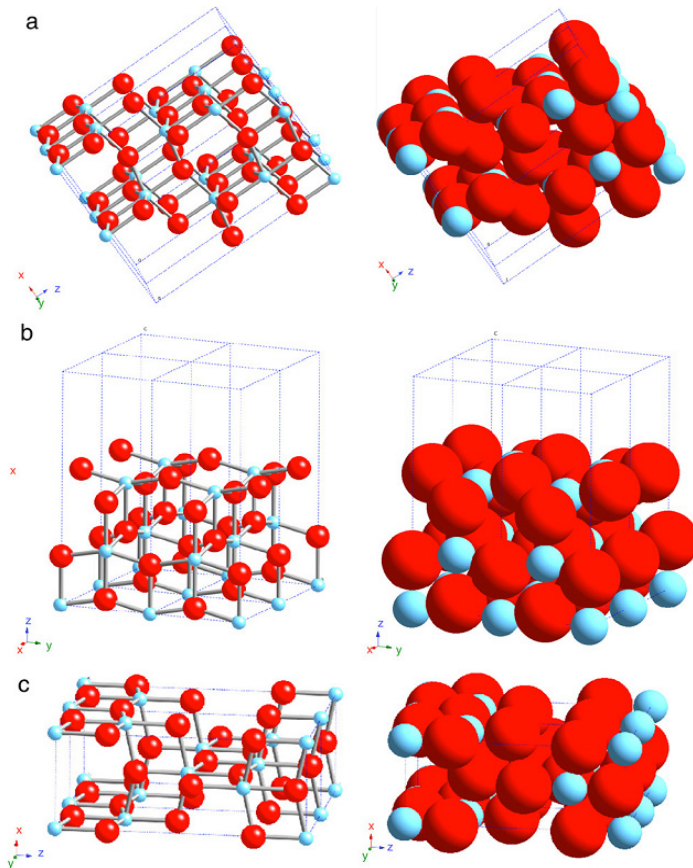


Abb. 5.2: Schematische Darstellung der Anatasebenen: (a) (101), (b) (100) und (c) (001) (*Reprinted from ref. [10], Copyright 2008, with permission from Elsevier B.V.*)

Die Brookitstruktur ist dagegen sehr selten und nur unter schwierigen Bedingungen herzustellen.

Die Tabelle 5.1 veranschaulicht die Raumgruppen und die Gitterkonstanten der verschiedenen Strukturen von TiO₂.

Tab. 5.1: Gitterkonstanten und Raumgruppen der Kristallstrukturen von TiO₂ [16]

Kristallstruktur	System	Raumgruppe	Gitterkonstanten (nm)			
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
Rutil	Tetragonal	D _{4h} ¹⁴ -P ₄ ₂ /mnm	0.4584	-	0.2953	0.644
Anatas	Tetragonal	D _{4h} ¹⁹ -I ₄ /amd	0.3733	-	0.937	2.51
Brookit	Rhomboedrisch	D _{2h} ¹⁵ -Pbca	0.5436	0.9166	0.5135	0.944

5.1.2 Elektronische Bandstruktur, Eigenschaften und natürliche Punktdefekte

In Halbleitern mit einer großen Bandlücke können Elektronen im Valenzband nicht auf das Leitungsband gelangen. Wird jedoch ausreichend Energie zugefügt, so können die Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband übertreten (bekannt als Anregung). Diesem entspricht die Bewegung der Elektronen (e⁻) von den bindenden Orbitalen zu den antibindenden Orbitalen. Generell sind diese Anregungszustände in den Halbleitern nicht stabil und neigen zum Zerfall. Der Vorteil von Titaniumdioxid (TiO₂) besteht darin, dass es im angeregten Zustand immer noch stabil bleibt. Diese Eigenschaft macht das Titaniumdioxid (TiO₂) zu einem ausgezeichneten Photokatalysator [77].

Das Titaniumdioxid (TiO₂) ist im sichtbaren Bereich transparent und besitzt eine Bandlücke von 3.02 eV für die Rutilstruktur, von 3.2 eV für die Anatasstruktur und 2.96 eV für die Brookitstruktur. Die äußeren Orbitale des elementaren Titans (Ti) sind die 4s²- und die 3d²-Orbitale, von Sauerstoff (O₂) die 2s²- und die 2p⁴-Orbitale. Im TiO₂ befinden sich die Titaniumionen in einer verzerrten Umgebung und haben formal vierfach positive Ladung (Ti⁴⁺) mit der Elektronenkonfiguration (3d⁰). Das Valenzband ist hauptsächlich aus den hybridisierten 2p-Sauerstofforbitalen mit Ti(3d)-Zuständen zusammengesetzt. Das Leitungsband besteht nur aus 3d-Orbitalen des Titans (Ti⁴⁺) (Abb.5.3) [76, 78].

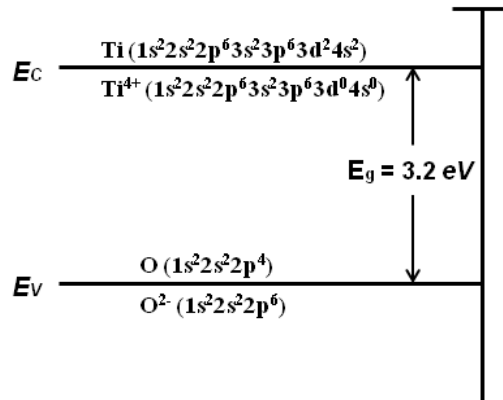


Abb. 5.3: Bandstruktur von Titandioxid (TiO_2 , Anatasstruktur) [12]

Die Oxidation oder die Reduktion von Titandioxid (TiO_2) führt zur Ausbildung von Punktdefekten, welche thermodynamisch reversibel sind. Diese Defekte sind (s. Abb.5.4) [12]:

- (1) Sauerstoff-Vakanzen (V_O): Sie entstehen durch Reduktion von TiO_2 . Gleichzeitig werden Sauerstoffionen vom Kristallgitter entfernt.
- (2) Titanium-Vakanzen (V_{Ti}): Sie entstehen durch Oxidation von TiO_2 . Gleichzeitig werden Titaniumionen aus dem Kristallgitter entfernt. Diese Titaniumionen können zur Oberfläche transportiert werden und bilden dort neue Gitterelemente. Diese Defekte können durch einen Sprung der Titaniumionen auf der interstitiellen Seite des Gitters gebildet werden.
- (3) Interstitielles Titanium (Ti_i): dieser Defekt entsteht durch Reduktion von TiO_2 , während des Transportes von Titaniumionen zur interstitiellen Seite.

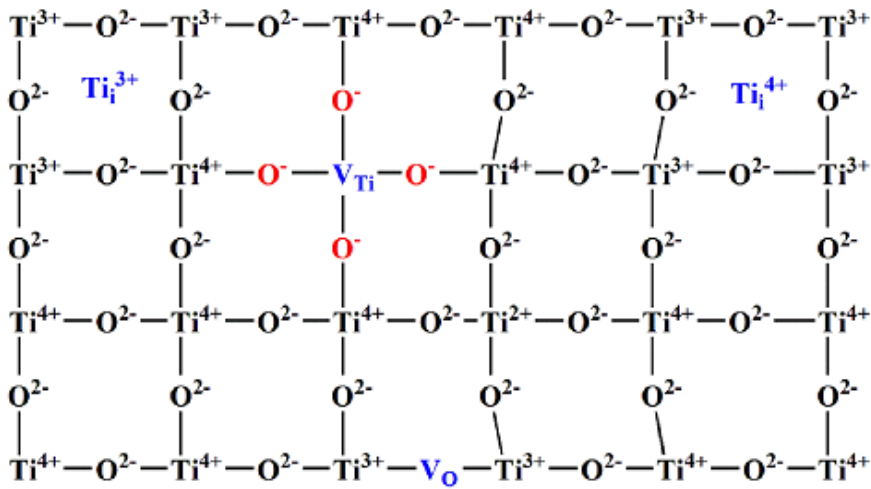


Abb. 5.4: Darstellung der intrinsischen Punktdefekte im undotierten TiO_2 [12]

Außerdem generieren Sauerstoff-Vakanzen, interstitielles Titanium und reduzierte Kristalloberflächen, flache Elektronendonatorniveaus, die zur elektrischen Leitfähigkeit von TiO_2 beitragen können. Als Halbleitermaterial mit einer großen Bandlücke besitzen TiO_2 Kristalle einen relativ hohen spezifischen Widerstand ($\sim 10^{15} \Omega\text{cm}$). Zusätzlich wurde berichtet, dass der Austausch von Sauerstoff durch Wasserdampf die elektrische Leitfähigkeit beachtlich verbessern kann im Vergleich zu der Abscheidung von TiO_2 -Schichten in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre als reaktives Gas [78].

Das reduzierte Titandioxid (TiO_2) ist ein n-Typ-Halbleiter, und die Leitfähigkeit nimmt mit dem Sauerstoffverlust innerhalb des Kristallgitters zu. Punktdefekte im Bezug auf zweifach negativ geladene Sauerstoffatome und interstitielle Titaniumionen mit dreifachen oder vierfachen Ladungen beeinträchtigen die Leitfähigkeit und die Ionisationsenergien der Rutilstruktur. Die Ionisationsenergien des interstitiellen Titans (Ti_i) beträgt ungefähr ~ 0.007 - 0.08 eV (abhängig von der Temperatur), während die Sauerstoff-Vakanzen als zweifache Donatoren mit einem flachen Donatorniveau (0 - 200 meV) und einem tiefen Donatorniveau (600 - 250 meV) fungieren und somit die elektrische Leitung unterstützen. Die dominanten Kristalldefekte in der Anatase-Struktur sind bis heute nicht vollständig verstanden. Einige Forscher schlagen interstitielles Titanium als dominanten Defekt vor, während andere die Sauerstoff-Vakanzen favorisieren. Mehrere Berichte geben die

gleichzeitige Existenz der beiden Phänomenen mit einer Aktivierungsenergie für die Ladungsträgererzeugung um ~ 4 meV an. Generell stellen die Sauerstoff-Vakanzen das dominierende Phänomen unter schwach reduzierten Bedingungen oder unter niedrigen Ausheiztemperaturen (unter 870 K in Vakuum) dar. Im Gegensatz dazu wirkt unter starken reduzierten Bedingungen und unter höheren Ausheiztemperaturen (über 1070 K in Vakuum) interstitielles Titanium (Ti_i) als dominanter Effekt. Die Bildungsenthalpie der Sauerstoff-Vakanzen (V_O) wurde ungefähr bei ~ 4.45 eV/Vakanzen berechnet. Die Bildungsenthalpie des dreifach positiv geladenen interstitiellen Titans (Ti_i^{3+}) liegt ungefähr bei ~ 9.11 - 9.24 eV/interstitielles Titanium (Ti_i) [78].

Eine hohe Konzentration der Donatoren in den beiden Kristallstrukturen führt zur Ausbildung von Verunreinigungsbanden. Es wurde ein Übergang vom nichtmetallischen zum metallischen Verhalten beobachtet, sobald die Konzentrationen der Donatoren einen kritischen Wert überschreiten [78].

Kapitel 6

Hetero-Junction-Technologie der organischen Polymersolarzellen

Die Fähigkeit, Sonnenenergie direkt in Strom ohne Ausstoß von Treibhausgasen umzuwandeln, macht die Solarzellen zu einer optimalen Technologie für erneuerbare Stromerzeugung. Heute dominieren immer noch die siliziumbasierten Solarzellen den photovoltaischen (PV) Markt [1, 15].

Seit der Entdeckung der hohen Leitfähigkeit (σ) von Perylen-Iodidkomplexe (1954) und des schnellen und effektiven photoinduzierten Elektronenübergangs in elektronenreichen konjugierten Polymeren sind organische Halbleiter Objekte intensiver Forschung und befinden sich auf dem Vormarsch. Die einzigartigen Eigenschaften der organischen Halbleiter, wie Flexibilität, und einfache Herstellung von dünnen Schichten ermöglichen die Prozessierung von organischen Solarzellen (OSC) und organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs) [2]. Dennoch ist der Durchbruch auf dem Feld der organischen Solarzellen erst mit der Entdeckung der Bulk-Heteroübergang-Gemische (BHJ) gelungen. Die ersten lösungsprozessierten (oBHJ) Solarzellen wurden im Jahr 1995 hergestellt. Jedoch hat es fünf weitere Jahre gedauert bis die Wissenschaftler und die Industrie das Potenzial dieser Technologie realisiert haben. Trotz des Fortschritts auf diesem Feld ist klar, dass sich die Forschung und die Entwicklung der organischen Solarzellen noch in einer frühen Phase befinden [8].

6.1 Organische BHJ Solarzellen (oBHJ)

Der Hauptunterschied zwischen anorganischen und organischen Halbleiter ist die Bindungsenergie der Exzitonen (Exziton = gebundenes Elektron-Loch Paar). In vielen anorganischen Halbleitern ist die Bindungsenergie bei Raumtemperatur im Vergleich zur thermischen Energie sehr viel kleiner, weshalb man durch eine gezielte Anregung der Bandlücke unter Umgebungsbedingungen freie Ladungen erzeugen kann. Im Gegenteil dazu besitzen organische Halbleiter eine Exziton-Bindungsenergie, die die thermische Energie (kT) übersteigt. Als Folge werden Exzitonen statt freier Ladungsträger erzeugt. Diese Unterschiede sind für die organischen Polymersolarzellen von entscheidender

Bedeutung. Die freien Ladungsträger in einer konventionellen anorganischen Solarzelle werden durch Lichtabsorption generiert [3].

Dagegen brauchen die organischen Solarzellen einen zusätzlichen Mechanismus, um die erzeugten Exzitonen zu dissoziieren. Eine erfolgreiche Methode, um ein gebundenes Elektron-Loch Paar in organischen Halbleitern zu dissoziieren, ist die Anwendung einer geeigneter Kombination aus stark absorbierender Chromophore als Donatoren und starker Elektronenakzeptoren. Dadurch wird eine Grenzfläche zwischen zwei organischen Halbleitern mit unterschiedlichen Valenz- und Leitungsbänder gebildet (gleich Äquivalent zum höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) und niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO)). Das Donormaterial ist das Material mit dem niedrigsten Ionisationspotential und das Akzeptormaterial besitzt eine große Elektronaffinität. Wenn ein Exziton in der photoaktiven Schicht erzeugt wird und gleichzeitig erfolgreich zur Donor-Akzeptor-Grenzfläche transportiert wird, dann wird das Elektron (e^-) im Akzeptormaterial übertragen. Das Defektelektron (h^+) bleibt im Donormaterial zurück. Danach bewegen sich die beiden Ladungsträger zu den entsprechenden Elektroden. Diese Elektrodenmaterialien müssen die richtigen Arbeitsfunktionen aufweisen [3]. Die Abb.6.1 veranschaulicht vollständig diesen Prozess.

Es sind Donor-Akzeptor-Systeme bekannt, bei denen die Vorwärtsreaktion, der Ladungserzeugungsprozess in Femtosekunden stattfindet. Dagegen erfolgt die Rückreaktion, die Ladungsrekombination in Mikrosekunden (μs). Die typische Exzitondiffusionslänge in organischen Halbleitern, vor allem in konjugierten Polymeren ist auf ungefähr ~ 10 nm begrenzt. Demzufolge müssen für eine effiziente Exzitondissoziation und Ladungsträgererzeugung, die Donor-Akzeptor-Grenzflächen in diesem Diffusionsbereich liegen [3].

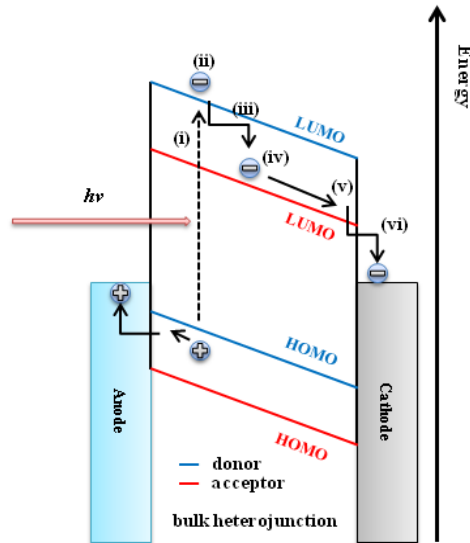


Abb. 6.1: Vereinfachtes Energieschema. (i) Generierung eines Singulettexzitons durch Photonabsorption im Donormaterial. (ii) Diffusion der Exzitonen zur Akzeptoroberfläche. (iii) Dissoziation der Exzitonen per Elektronenübergang zum elektronegativen Akzeptormolekül. (iv) Trennung der Elektron-Loch-Paare (noch gebunden durch Coulombkraft) durch das elektrische Feld und Materialumordnung. (v) Ladungstransport der Elektronen (e^-) bzw. der Defektelektronen (h^+) per Hüpfen zwischen den lokalisierten Zuständen. (vi) Ladungsextraktion (Photostrom) [11]

Beim Vermischen von konjugierten Polymeren mit unterschiedlicher Elektronenaffinität oder von einem konjugierten Polymer mit C_{60} -Molekülen oder mit ihren Derivaten, durchdringen sich Donator- und Akzeptormaterial gegenseitig. Infolgedessen wird eine große interne Grenzfläche gebildet, und es wird möglich, Exzitonen an dieser Grenzfläche zu erzeugen und gleichzeitig zu dissoziieren. Im Falle von Polymer-Polymer-Schichten wurde erfolgreich festgestellt, dass die Photolumineszenz der Polymere gelöscht wird. Diese Beobachtung ist ein Beweis dafür, dass die erzeugten Exzitonen in den vermischten Filmen, die Donor-Akzeptor-Grenzfläche erreichen und dissoziieren bevor die Rekombination stattfindet. Diese Struktur nennt man Bulk-Heteroübergang (Abb.6.2). Der Vorteil dieser Architektur besteht in der Fähigkeit, fast alle photo-generierten Exzitonen in freie Ladungsträger zu dissoziieren. Zurzeit bietet die Bulk-Heteroübergangsstruktur, die Möglichkeit hocheffizienten organischen Solarzellen herzustellen.

Die Herausforderung hierbei ist die Kontrolle ihrer Morphologie und ihrer Leistung zu optimieren [3].

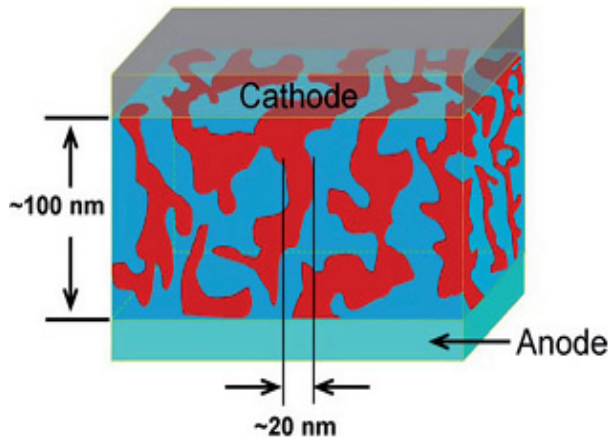


Abb. 6.2: Schematische dreidimensionale Darstellung des Bulk-Hetero-übergangs (Donor- und Akzeptorkomponenten in verschiedener Farbe) mit den entsprechenden Elektroden (*Reprinted with permission from ref. [3], Copyright 2008, WILEY-VCH Verlag GmbH & KGaA*)

Die Tabelle 6.1 fasst die wichtigsten morphologischen Anforderungen für die photoaktive Schicht zusammen. Wenn die Donormaterialien das einfallende Licht nicht ausreichend und nicht optimal ausnutzen, dann sollte die photoinduzierte Absorption der Solarzelle besser am Solarspektrum angepasst werden. Die Polymere mit kleineren Bandlücken fangen mehr infraroten (NIR) Photonen ein und erfüllen die Anforderungen besser. Um die Absorptionsfähigkeit zu verbessern, soll die photoaktive Schicht ausreichend dick sein (~ 100 nm) um mehr Photonen durch einfallendes Licht zu absorbieren [3].

Tab. 6.1: Molekulare und strukturelle Voraussetzungen der photoaktiven Schicht in organischen Solarzellen [3]

Voraussetzung	Einfluss von	
	Molekül-Architektur	Morphologie
Verwertung des einfallenden Lichtes	Moleküldesign, um die Bandlücke zu tunen	Schichtdicke, Rauigkeit der Fläche
Exzitontrennung	Bandlückeneigenschaften zwischen Donor und Akzeptor anpassen	Max. Grenzfläche kleine Akzeptor-Donor-Phasen innerhalb des Exziton-Diffusionsbereichs
Ladungstransport	Moleküldesign mit höher Ladungsträgerbeweglichkeit	kurze und kontinuierliche Wege zu den Elektroden geordnete Transportwege
Verarbeitung	optimierte Molekül-Architektur (Gewicht, Stereoregularität, Verzweigung)	Phasentrennung Thermodynamik und Kinetik der Schichtbildung

Bei der Verfestigung der Komponenten aus der Lösung bildet sich einen dünnen Film, wobei verschiedene Methoden angewendet werden können, um die Morphologie des Films zu verbessern und eine optimale Ordnung bezüglich der thermodynamischen und kinetischen Aspekte zu erreichen. Der Flory-Huggins-Parameter (χ) zwischen den Komponenten beschreibt thermodynamisch die Haupttriebkraft der Phasentrennung in dünnen Filmen. Es ist klar, dass das Mengenverhältnis der Komponenten und ihre Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln einen Schlüsselaspekt darstellen, um die Großordnung der Phasentrennung zu bestimmen. Die kinetischen Aspekte üben einen enormen Einfluss auf die Morphologie der prozessierten Schichten aus. Deshalb kann man sagen, dass sowohl die thermodynamischen als auch die kinetischen Aspekte, die Ordnung in der photoaktiven Schicht der organischen BHJ Solarzellen bestimmen [3].

6.2 Strom-Spannungskennlinien (J-V) und Parameter der organischen BHJ Solarzellen

Die Leistung einer Solarzelle wird durch den Wirkungsgrad (η) bestimmt. Seine Basis beruht auf die Parameter: Leerlaufspannung (V_{OC}), Kurzschlussstrom (J_{SC}) und Füllfaktor (FF) (Abb.6.3) [11].

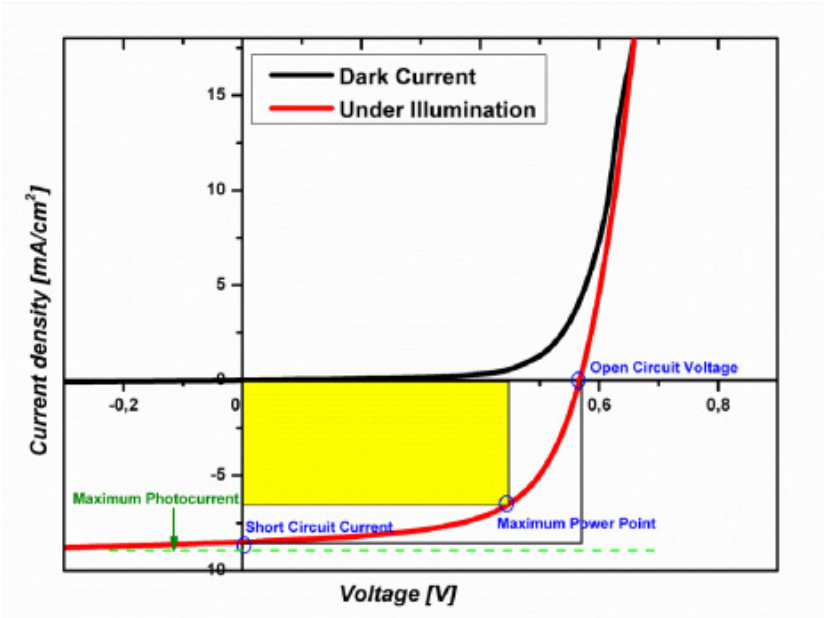


Abb. 6.3: Lineare Darstellung der Strom-Spannungscharakteristik (J-V) in der oBHJ Solarzelle [11]

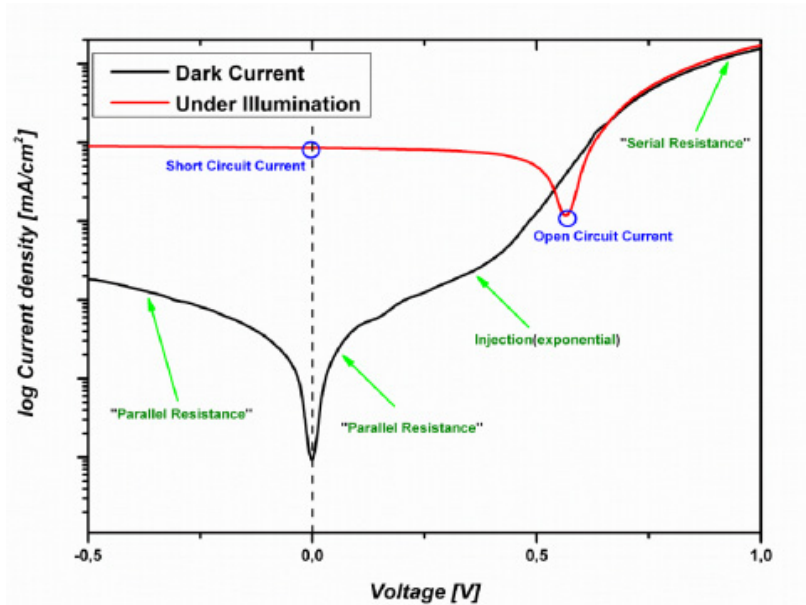


Abb. 6.4: Logarithmische Darstellung der Strom-Spannungscharakteristik (J-V) in der oBHJ Solarzelle [11]

Der Füllfaktor wird durch den Quotient der optimalen Leistung (gelber Rechteck in Abb.6.3) und das Produkt aus der Leerlaufspannung (V_{oc}) und dem Kurzschlussstrom (J_{sc}) (weißer Rechteck in Abb.6.3) gegeben. Die Effizienz (η) ist das Verhältnis aus der optimalen Leistung und der einfallenden Strahlungsleistung P_L (ausgestrahltes Sonnenlicht) [11]:

$$\eta = \frac{FF * J_{sc} * V_{oc}}{P_L} \quad (6.1)$$

Die maximale erreichbare Leistung ergibt sich aus der detaillierten Bilanzobergrenze für die anorganischen p - n -Übergangssolarzellen. Die bekannte Shockley-Diodengleichung wurde oft im Bereich der organischen Halbleiter angewendet, um die Strom-Spannungskennlinien (J-V) zu beschreiben. Sie basiert auf eine exponentielle Funktion, z.B. eine positive Vorspannung führt zu Injektion von Ladungsträger in der Solarzelle. Der Strom steigt ebenfalls exponentiell an und führt im Idealfall zum verbesserten Verhalten. Die ideale Shockley-Gleichung wurde durch zwei zusätzliche Widerstände erweitert, um die Berechnung unter realen Bedingungen zu ermöglichen. Der sogenannte Serienwiderstand (R_s) wurde einbezogen, um die Kontaktwiderstände, wie z.B. Injektionsbarrieren und Flächenwiderstände zu beschreiben. Im Gegensatz dazu

deckt der Parallelwiderstand (R_p) den Einfluss der lokalen Nebenwiderstände zwischen den zwei Elektroden ab. Somit wird der Strom (j) nach der Shockley-Gleichung als Funktion der Spannung (V) für anorganische Solarzelle gegeben (Gl. 6.2) [11]:

$$j(V) = j_o \left(\exp \left(\frac{q(V - jR_s)}{nkT} \right) - 1 \right) - \frac{V - jR_s}{R_p} - j_{ph} \quad (6.2)$$

j_o = Sättigungsstromdichte; q = elementare Ladung; kT = thermische Energie; n = Idealitätsfaktor; j_{ph} = Photostrom

Die Strom-Spannungskennlinien (J - V) der oBHJ Solarzelle (Abb.6.3) können durch die Gleichung (6.2) nur schwer beschrieben werden. Einerseits ist der Photostrom im dritten Quadrat stark vom elektrischen Feld abhängig, andererseits kann man den Kreuzungspunkt der dunklen und der beleuchteten Kennlinien bei ~ 500 mV (Abb.6.4) mit der Diodengleichung nicht erklären. Die Versuche, die experimentellen Daten an der Shockley-Diodengleichung anzupassen, deuten immer auf eine Abhängigkeit des Parallelwiderstandes und des Serienwiderstandes von der Spannung und der Lichtintensität hin. Diese Beobachtung zeigt, dass die Shockley-Diodengleichung keine ausreichende Beschreibung der Vorgänge liefert [11].

In diesem Sinne zeigen organische Solarzellen einige Unterschiede im Vergleich zu den anorganischen Solarzellen. Einer dieser unterschiedlichen Aspekte ist: der feldabhängige Photostrom, welcher auf die Trennung der photogenerierten Elektron-Loch Paare und die Extraktion der freien Ladungen zurückzuführen ist. Dieser Prozess führt zum scheinbaren feldabhängigen Parallelwiderstand (R_p) und zu Nebenwiderständen. Beide können in organischen Solarzellen auftreten. Der Serienwiderstand (R_s) kann durch die niedrige Leitfähigkeit der organischen Halbleiter teilweise erfolgen. Noch dazu baut sich bei höheren Spannungen, eine Raumladung auf und führt zu raumladungsbegrenzter Ströme (*space-charge-limited current*) [11].

Der Ladungstransport wird durch thermisch-induziertes Hüpfen der einzelnen Ladungen zwischen den sogenannten lokalisierten Zuständen erklärt, wobei die Ladungsträgerbeweglichkeit vom elektrischen Feld und von der Ladungsträgerkonzentration abhängig ist. Die Einsteinrelation, die die Relation zwischen Beweglichkeit und Diffusion beschreibt gilt dann nicht mehr. Die raumladungsbegrenzten Ströme können nicht exakt durch das Mott-Gurney Gesetz (Strom proportional zu V^2) beschrieben werden. Trotzdem scheint es, dass der Serienwiderstand spannungsabhängig ist [11].

Kapitel 7

Experimenteller Teil

7.1 Verwendete Chemikalien

Es wurden folgende Lösungsmittel und Chemikalien verwendet.

Chemikalien	Abkürzung	Konzentration	Hersteller
Ethanol	EtOH	≥ 99.8	Carl Roth
Aluminiumacetat (basic)	$\text{HOAl}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	/	Sigma Aldrich
Lithiumchlorid	LiCl	≥ 98%	Alfa Aesar
Zink(II)acetat- Dihydrat	$\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	≥ 99.5%	Merck
Zink(II)acetat	$\text{Zn}(\text{Ac})_2$	≥ 99.99%	Sigma Aldrich
Monoethanolamin	$\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$ (MEA)	≥ 99.0%	Merck
Kaliumhydroxid	KOH	84%	Merck
Titanium(IV)chlorid	TiCl_4	≥ 99.0%	Sigma Aldrich
Benzylalkohol (BzOH)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	≥ 99+%	Alfa Aesar
Nickel(II)acetat- Tetrahydrat	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	98+%	Alfa Aesar
Cobalt(II)acetat- Tetrahydrat	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	98+%	Alfa Aesar
Chlorbenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	99.8%	Sigma Aldrich
Poly(3,4-ethylen- dioxothiophen)	PEDOT (Clevious PVPAT 4083)	/	Heraeus Precious Metals
Poly(styrenesulfonat)	PSS (Clevious PVPAT 4083)	/	Heraeus Precious Metals
Poly(3-hexylthiophen- 2,5-diyl)	P ₃ HT	/	Merck
Phenyl-C ₆₀ -Buttersäure- Methylester	PC ₆₀ BM	/	Solenne BV

7.2 Hydrolytische (klassische) Sol-Gel-Synthese von kolloidalen ZnO-NPs via Fällungsreaktionen

Die leicht modifizierte Synthese der kolloidalen Zinkoxid-Nanopartikeln (ZnO-NPs) erfolgte nach der Methode, die von Beek *et al.* [66] angewendet und beschrieben wurde.

In einem 250 mL Rundkolben mit Rückflusskühler wurde $\text{Zn}(\text{Ac})_2$, $m = 2.46 \text{ g}$ (0.0134 mol) in 125 mL Ethanol unter Rühren bei 85°C voll-ständig gelöst. Kaliumhydroxid, $m = 1.48 \text{ g}$ (0.026 mol) wurde separat in 65 mL Ethanol gelöst. Diese Kaliumhydroxidlösung ($c = 1.69 \text{ mol/L}$) tropft man in die stark gerührte und heiße Acetatlösung. Das Gemisch wurde noch 2 bis 3 Std. bei einer Temperatur von 85°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und stehengelassen. Es bildet sich ein weißer Niederschlag. Man trennt die Mutterlauge ab und gibt zu dem gebildeten weißen Niederschlag 50 mL Ethanol und rührt stark für weitere 10-15 Minuten. Danach lässt man es stehen und trennt wieder die überstehende Lösung ab. Man wäscht den Niederschlag wieder mit 50 mL Ethanol. Die gebildete Suspension wurde bei 4000 rpm für 10 Minuten zentrifugiert und das Lösungsmittel abdekantiert. Das resultierende Gel kann in verschiedenen Lösungsmitteln, wie z.B. Ethanol redispersiert werden, wobei sich je nach Konzentration (in wt.%), verschiedene milchig bis transparente Dispersionen bilden.

Eine weit verbreitete und erfolgreiche Alternative zur Synthese von kolloidalen ZnO-NPs bietet die Auflösung von $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Methanol (CH_3OH) bei 65°C . Sonst behält man die oben beschriebenen Reaktionsbedingungen bei.

7.2.1 Dotierung der kolloidalen ZnO-NPs

Die Dotierung der ZnO-Nanopartikeln erfolgte mit den Übergangsmetallen Co^{2+} und Ni^{2+} , da mit diesen Metallionen wegen der ähnlichen Ionenradien ($\text{Zn}^{2+} = 74 \text{ pm}$, $\text{Co}^{2+} = 72 \text{ pm}$, $\text{Ni}^{2+} = 69 \text{ pm}$) eine erfolgreiche Reaktion (Dotierung) zu erwarten ist. Zu diesem Zweck wurden Co(II)acetat-Tetrahydrat als Co^{2+} Dotierquelle und Ni(II)acetat-Tetrahydrat als Ni^{2+} Dotierquelle verwendet.

In einem 250 mL Rundkolben mit Rückflusskühler wurden $\text{Zn}(\text{Ac})_2$, $m = 2.43 \text{ g}$ (0.0132 mol), $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $m = 0.033 \text{ g}$ ($0.0134 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) oder $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $m = 0.033 \text{ g}$ ($0.0134 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) in 125 mL Ethanol unter Rühren bei 85°C vollständig gelöst. Kaliumhydroxid, $m = 1.48 \text{ g}$ (0.026 mol) wurde separat in 65 mL Ethanol gelöst.

Diese Kaliumhydroxidlösung ($c = 1.69 \text{ mol/L}$) tropft man in die stark gerührte und heiße Acetatlösung. Das Gemisch wurde noch 2 bis 3 Std. bei einer Temperatur von 85°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und stehengelassen. Es bildet sich ein blauer ($\text{CoAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) oder ein grüner ($\text{NiAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) Niederschlag.

Man trennt die Mutterlauge und gibt zu den gebildeten Niederschlägen 50 mL Ethanol und rührt stark für weitere 10-15 Minuten. Danach lässt man es stehen und trennt wieder die überstehende Lösung ab. Man wäscht die Niederschläge mit 50 mL Ethanol. Die gebildeten Suspensionen wurden bei 4000 rpm für 10 Minuten zentrifugiert, und das Lösungsmittel wurde abdekantiert. Das resultierende Gel kann in verschiedenen Lösungsmitteln, wie z.B. Ethanol redispergiert werden, wobei sich je nach Konzentration (in wt.%), grüne ($\text{NiAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) oder blaue ($\text{CoAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) transparente Dispersionen gebildet werden können.

7.3 Nichthydrolytische Solvothermalsynthese von ZnO-NPs

Die leicht modifizierte Solvothermalsynthese der ZnO-NPs erfolgte nach der Methode von Clavel *et al.* [56].

In einem Becherglas wurde zuerst $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $m = 1.37 \text{ g}$ (0.0075 mol) in 50 mL Benzylalkohol (BzOH) unter Rühren bei 90°C suspendiert und anschließend in einem 125 mL Teflonbecher (PTFE) gegeben. Der Teflonbecher wurde in einem Autoklave aus Stahl platziert, versiegelt und bei 200°C für 24 h erhitzt. Nach der Reaktionslaufzeit lässt man abkühlen und zentrifugiert die resultierende Suspension bei 4000 rpm. Der gebildete weiße Niederschlag wurde mehrmals mit Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) bzw. mit Dichlormethan (CH_2Cl_2) gewaschen und anschließend im Trockenschrank kurz bei 50°C oder 60°C getrocknet.

7.3.1 Dotierung der solvothermalen ZnO-NPs

Die Dotierung der solvothermalen ZnO-NPs erfolgte mit dem Metall Al^{3+} und mit den Übergangsmetallen Co^{2+} und Ni^{2+} . Zu diesem Zweck wurden Aluminiumacetat als Al^{3+} Dotierquelle, Co(II)acetat-Tetrahydrat als Co^{2+} Dotierquelle und Ni(II)acetat-Tetrahydrat als Ni^{2+} Dotierquelle verwendet. Die Menge der Dotieratome wurde berechnet und die Stoffmenge der Zn^{2+} -Ionen entsprechend verkleinert.

In einem Becher wurden zuerst $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $m = 1.35 \text{ g}$ (0.0074 mol), $\text{HOAl}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $m = 0.012 \text{ g}$ ($0.074 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$), $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $m = 0.018 \text{ g}$ ($0.074 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) oder $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $m = 0.018 \text{ g}$ ($0.074 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) in 50 mL Benzylalkohol (BzOH) unter Rühren bei 90°C suspendiert und anschließend in einem 125 mL Teflonbecher (PTFE) gegeben. Der Teflonbecher wurde in einem Autoklave aus Stahl platziert, versiegelt und bei 200°C für 24 h erhitzt. Nach der Reaktionslaufzeit lässt man abkühlen und zentrifugiert die resultierende Suspension bei 4000 rpm.

Die gebildeten Niederschläge, weiss ($\text{HOAl}(\text{Ac})_2$), grünblau ($\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) und grau ($\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) wurden mehrmals mit Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) bzw. mit Dichlormethan (CH_2Cl_2) gewaschen und im Trockenschrank kurz bei 50°C oder 60°C getrocknet.

7.4 Nichthydrolytische Sol-Gel-Synthesen von Precursorlösungen (ohne Fällung)

Zwei verschiedene Al^{3+} dotierte ZnO Precursorlösungen (sAZO) wurden durch eine modifizierte Sol-Gel-Methode synthetisiert [42, 45]. Um die beiden Precursorlösungen besser zu unterscheiden, wurde die erste Lösung HT-AZO (HT = high temperature post-thermal annealing at 260°C) genannt. In Gegensatz dazu wurde die zweite Lösung LT-AZO (LT = low temperature post-thermal at 150°C) genannt.

7.4.1 Synthesen von Al^{3+} dotierter ZnO-Precursorlösungen (HT-AZO)

In einem 250 mL Rundkolben mit Rückflusskühler wurden $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $m = 2.2 \text{ g}$ (0.01 mol) und $\text{HOAl}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $m = 0.016 \text{ g}$ ($0.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) als Al^{3+} Dotierquelle in einer Mischung aus 100 mL Ethanol und Monoethanolamin (MEA) bei Raumtemperatur aufgelöst. Das Molverhältnis zwischen $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und MEA wurde auf 1.0 gehalten. Danach wurde diese Lösung bei 80°C für 3h gerührt und erhitzt. Am Ende entsteht eine klare Precursorlösung.

7.4.2 Synthesen von Al^{3+} dotierter ZnO-Precursorlösungen (LT-AZO)

In einem 250 mL Rundkolben mit Rückflusskühler wurden $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $m = 2.2 \text{ g}$ (0.01 mol) und $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $m = 0.038 \text{ g}$ ($0.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) als Al^{3+} Dotierquelle in 100 mL Ethanol ohne Stabilisator bei Raumtemperatur aufgelöst. Danach wurde diese Lösung bei 80°C für 3h gerührt und erhitzt. Am Ende entsteht eine klare Precursorlösung.

7.5 Nichthydrolytische Lösungsmittel-gesteuerte Synthese von TiO_2 -NPs

In einem 50 mL Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 2 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Ethanol) gegeben. Dann tropft man langsam unter Rühren 0.5 mL TiCl_4 (Titaniumtetrachlorid) zu und gibt anschließend 10 mL Benzylalkohol (BzOH) dazu, wobei eine schwach gelbe Reaktionslösung entsteht [58].

Diese Reaktionsmischung wurde bei 80°C für 9 h gerührt und erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde 1 mL der resultierenden Suspension mit 12 mL $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (Diethylether) vermischt, wobei eine Fällung der Titandioxid-Nanopartikeln (TiO_2 -NPs) eintritt. Die Partikel werden durch Zentrifugieren bei $\sim 5000 \text{ rpm}$ vom Lösungsmittel abgetrennt. Das Produkt kann in zwei Formen als fester weißer Stoff oder als transparentes Gel existieren [58].

7.5.1 Dotierung der TiO_2 -Nanopartikeln ($\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -NPs)

Die Dotierung der TiO_2 -Nanopartikeln erfolgte mit dem Metall (Li^+). Zu diesem Zweck wurde Lithiumchlorid (LiCl) als Dotierquelle verwendet.

In einem 50 mL Rundkolben mit Rückflusskühler wurde LiCl , $m = 0.004 \text{ g}$ ($0.092 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) in 2 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Ethanol) gelöst. Dann tropft man langsam unter Rühren 0.49 mL TiCl_4 (Titaniumtetrachlorid) zu und gibt anschließend 10 mL Benzylalkohol (BzOH) dazu, wobei eine schwach gelbe Reaktionslösung entsteht. Diese Reaktionsmischung wurde bei 80°C für 9 h gerührt und erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde 1 mL der resultierenden Suspension mit 12 mL $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (Diethylether) vermischt, wobei eine Fällung der dotierten Titandioxid-Nanopartikeln ($\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -NPs) erreicht wurde. Man trennt die Partikel durch Zentrifugieren bei $\sim 5000 \text{ rpm}$ vom Lösungsmittel ab. Das Produkt kann in zwei Formen als weißer Feststoff oder als transparentes Gel existieren.

7.6 Prinzip des nasschemischen „doctor blade“ Verfahrens

Das „*doctor blade*“ Verfahren gehört zu den Beschichtungstechniken. Generell kann man zwischen Beschichtungstechniken und Drucktechniken unterscheiden. Im ersten Blick mag der Unterschied rhetorisch erscheinen, aber es muss klar gestellt werden, dass die Unterscheidung eine physikalische Bedeutung beim Vergleich der Mechanismen der Schichtherstellung hat. Historisch beschreibt das Druckverfahren eine Methode, bei der die Schicht auf dem Substrat durch eine Tinte auf der Umkehrseite eines Stempels produziert wurde. Im Gegensatz dazu beschreibt das Beschichten einen Prozess, bei dem die Schichten auf einem Substrat durch Gießen, Malen, Sprühen, Verteilen oder Schmieren hergestellt wurden. Der Gebrauch des Wortes „*printing*“ kann ein komplexes Entwicklungsmuster bedeuten. Dagegen enthält das Wort „*coating*“ diese Bedeutung nicht. Die Drucktechniken beinhalten Verfahren, wie den Siebdruck, den Gravurdruck, den Flexodruck und den Offset-druck [79].

Die Beschichtungstechniken enthalten Verfahren, wie die Rotationsbeschichtung (*spin-coating*), das Rakeln (*doctor blading*), das Gießen (*casting*), das Malen (*painting*), die Sprühbeschichtung (*spray coating*), die „slot“ Beschichtung (*slot-die coating*), die „curtain“ Beschichtung (*curtain coating*), die „slide“ Beschichtung (*slide coating*) und die „knife-over-edge“ Beschichtung (*knife-over-edge coating*). Die einzige Technik, die in den beiden Kategorien plaziert werden kann, ist der Inkjet-Druck. In wesentlichen ist der Inkjet-Druck, eine Beschichtungstechnik, aber es besteht die Möglichkeit mit dieser Technik auch komplexere Muster auf dem Papier zu erzeugen. Diese Fähigkeit macht dieses Verfahren zum Teil zu einer Drucktechnik [79].

7.6.1 Rakeln („doctor blading“)

Das Rakeln („*doctor blading*“) ist eine wenig benutzte und untersuchte Technik. Im Zusammenhang mit den Polymersolarzellen erlaubt dieses Verfahren, die Herstellung von dünnen Filmen mit gut definierten Schichtdicken. Im Vergleich zum Beispiel zur Rotationsbeschichtung (*spin-coating*) ist diese Technik relativ sparsam und mit etwas mehr Übung kann man die Materialverluste bis auf ~ 5% minimieren. Die Methode beinhaltet eine scharfe Klinge (*blade*), die sich in einem definierten Abstand von der zu beschichteten Substratoberfläche befindet.

Der Raum zwischen der Klinge und der Substratoberfläche wird entsprechend mit Flüssigkeit befüllt und geradlinig über das Substrat bewegt (Abb. 7.1) [79].

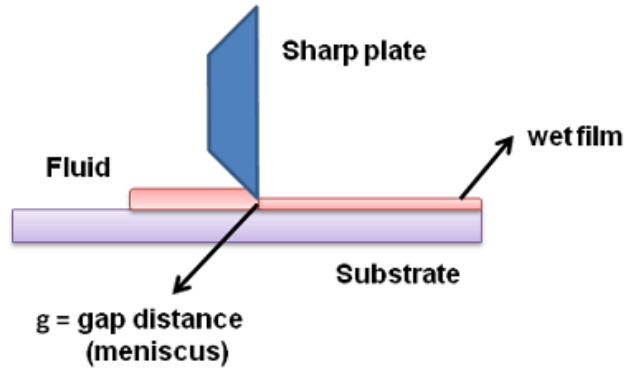


Abb. 7.1: Schematische Darstellung des Rakel-Prozesses („doctor blading“)

Dadurch bildet sich ein feuchter, dünner Film. Die Dicke dieser feuchten Schicht kann von der Oberflächenenergie des Substrats, von der Oberflächenspannung und der Viskosität der organischen Lösung abhängen und variieren [79].

Zusätzlich kann sie vom Meniskus abhängen, der sich zwischen der Klinge und der Substratoberfläche bildet. Unter Berücksichtigung des Couette-Durchflusses ($d = g/2$) kann man die Schichtdicke (d) wie folgt berechnen (Gl. 7.1) [53, 79]:

$$d = \frac{1}{2} \left(\frac{g \times c}{\rho} \right) \quad (7.1)$$

wobei, g = der Abstand zwischen der Klinge und der Substratoberfläche ist. c (g/cm^3) ist die Konzentration des festen Stoffes in der Lösung oder in der Tinte und ρ (g/cm^3) ist die Dichte des Materials in dem Film [79]. In diesem Fall beträgt die Schichtdicke (d) des feuchten Films die Hälfte des Abstandes zwischen der Klinge und der Substratoberfläche [53].

Auf kleinere Geräte, wo die lineare Geschwindigkeit 1-100 mm/s beträgt, wirkt das Scherfeld relativ schwach während des Rakelns. Grundsätzlich, wenn die Beschichtungslösung keine Verluste aufweist, kann man mit wenig Material gute Schichten prozessieren. In Wirklichkeit aber braucht es Zeit, um die richtigen Bedingungen für das Rakeln zu finden und die Verluste am Material zu reduzieren. Zusätzlich ist die Bildung des Films

beim Rakeln relativ langsam und Materialien mit höherer Konzentration in Lösung neigen zum Aggregieren und Kristallisieren [79].

Ein Vorteil des Rakelns im Vergleich, z.B. zur Rotationsbeschichtungstechnik ist, dass diese Technik auch für die Herstellung im großen Maßstab geeignet ist.

Einige Forschungsstudien über lösungsprozessierten Polymerschichten durch diese Technik existieren bereits [61, 62, 74]. Über die Herstellung und die Prozessierung von metalloxidischen Interfaceschichten via Rakeln ist viel weniger bekannt.

Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass eine Vorhersage über die besten Beschichtungsparameter nicht möglich ist und weitere Untersuchungen nötig sind, um den Einfluss der Prozessbedingungen für diese Beschichtungstechnik zu verstehen.

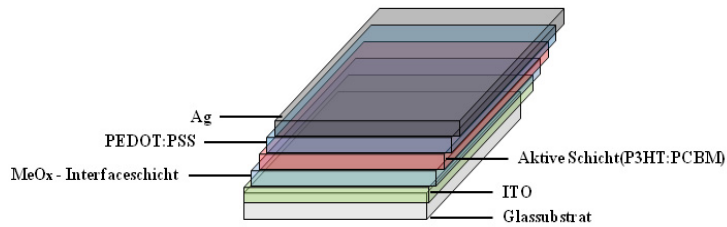
In Rahmen dieser Forschungsarbeit wurden alle metalloxidischen Interfacematerialien und die Polymerschichten aus der Lösung mittels eines automatischen Filmziehgerätes vom Typ: ZAA 2300 der Firma Zehntner (Testing Instruments) produziert.

7.6.2 Herstellung der invertierten organischen BHJ Solarzellen (ioBHJ)

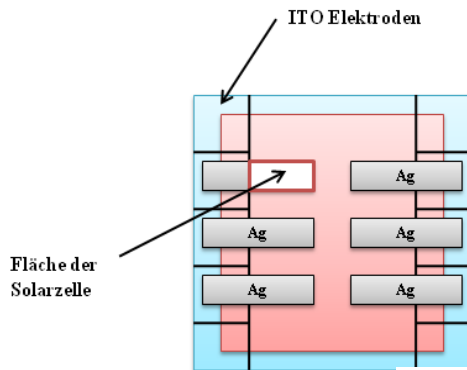
Die Herstellung der invertierten organischen BHJ Solarzellen erfolgte auf strukturierten ITO ($5 \text{ } \Omega/\text{sq}$) beschichteten Glassubstraten ($25\text{mm} \times 25\text{mm} \times 1.3\text{mm}$) mit dem ausgewählten Metalloxid (MeO_x), als Elektronextraktionsschicht (*electron extraction layer* (EEL)) bzw. als Elektrontransport-schicht (ETL). Die aktive Schicht, eine Mischung aus $\text{P}_3\text{HT}:\text{PC}_{60}\text{BM}$ (Verhältnis: 1:1) wurde mittels Rakeln auf die Metalloxidschicht aufgetragen [25].

Die Schichtdicke der aktiven Schicht beträgt ungefähr $\sim 160 \text{ nm}$. Danach wurde ein dünner PEDOT:PSS-Film auf der aktiven Schicht prozessiert. Die Dicke der PEDOT:PSS-Schicht beträgt ungefähr $\sim 40 \text{ nm}$. Der hergestellte Schichtenstapel (Abb.7.2a) temperte man unter inert Atmosphäre (N_2) auf einer Heizplatte bei $T = 140^\circ\text{C}$ (10 min.). Durch thermisches Verdampfen ($p = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) wurden die Silberelektroden (Ag) auf der PEDOT:PSS-Schicht versehen mit einer Maske abgeschieden, um eine aktive Fläche von 10.4 mm^2 zu erzeugen (Abb.7.2b) [25].

Die Strom-Spannungskennlinien (J - V) sind mit einer BoTest-Mess-einheit gemessen. Die Beleuchtung erfolgte durch den Solarsimulator (Typ: OrielSol 1A) mit AM 1.5G Spektrum bei 0.1 W/cm^2 [25, 26].



(a)



(b)

Abb. 7.2: (a) Stapelung der Schichten in der invertierten organischen BHJ Solarzelle und (b) Exemplarischer Layout der invertierten organischen BHJ Solarzelle. Die aktive Fläche (10.4 mm^2) nach dem Aufdampfen der Ag Elektroden wurde durch ein Rechteck markiert

Die nachfolgende Tabelle 7.1 fasst noch einmal die Beschichtungsparameter der verwendeten Materialien zusammen, die aus der Lösung via Rakeln prozessiert wurden.

Tab. 7.1 Verwendete Herstellungsparameter

Interface-material auf ITO (MeO _x)	Zieh-geschwindigkeit [mm/s]	Volumen /Menge [μL]	Spalthöhe /Meniskus [μm]	Schichtdicke ^[a] [nm]	Temp. /Zeit [°C/min]
ZnO-NPs (ZnAc ₂ ·2H ₂ O /MeOH) klassisch	50	75	400	~ 38±2	150°C/ 10 min
ZnO-NPs (ZnAc ₂ /EtOH) klassisch	50	75	400	~ 33±2	150°C/ 10 min
ZnO-NPs (ZnAc ₂ /BzOH) solvothermal	30	75	400	~ 48±2	150°C/ 10 min
HT-AZO (Precursor-lösung)	40	75	400	~ 35±2	260°C/ 10 min
LT-AZO (Precursor-lösung)	50	75	400	~ 35±2	150°C/ 10 min
TiO ₂ -NPs (Lösungsmittel-gesteuert)	50	75	400	~ 64±2	150°C/ 10 min
Li _x Ti _{1-x} O ₂ -NPs (Lösungsmittel-gesteuert)	50	75	400	~ 64±2	150°C/ 10 min
Polymer-material auf MeO _x Schicht	Zieh-geschwindigkeit [mm/s]	Volumen /Menge [μL]	Spalthöhe /Meniskus [μm]	Schichtdicke ^[a] [nm]	Temp. /Zeit [°C/min]
P3HT:PC ₆₀ BM (1:1)	20	75	400	~ 160	140°C/ 10 min
Polymer-material auf der aktiven Schicht	Zieh-geschwindigkeit [mm/s]	Volumen /Menge [μL]	Spalthöhe /Meniskus [μm]	Schichtdicke ^[a] [nm]	Temp. /Zeit [°C/min]
PEDOT:PSS	15	50	100	~ 40	/

^[a] Die Schichtdicken wurden mit Hilfe eines Profilometers (Typ: Alpha-Step D-100) bestimmt.

Kapitel 8

Ergebnisse und Diskussion

Heutzutage spielen Metalloxid-Nanopartikel ($\text{MeO}_x\text{-NPs}$) eine dominante Rolle für die Entwicklung und Herstellung neuer Materialien und (opto)-elektronischer Bauelemente. Eine Vielzahl von Synthesemethoden wurden in den letzten Jahren getestet, die den Zugang zu metalloxidischen Nanomaterialien mit einheitlichen Kristallstrukturen, Formen und vielfältigen Zusammensetzungen ermöglichen [36-39, 45-47, 50, 51], wobei die Kontrolle der Syntheseparameter, der Partikelform und Größe ist und bleibt eine enorme Herausforderung. Im Vergleich zu den Gasphasenprozessen, die ebenfalls erfolgreich zur Herstellung von eindimensionalen Strukturen verwendet wurden, scheinen die Flüssigphasensynthesen vielseitiger zu sein im Hinblick auf die Kontrolle der strukturellen und morphologischen Eigenschaften, sowie der Zusammensetzung der Produkte. Potentielle Reaktionswege in der flüssigen Phase beinhalten Ausfällungsreaktionen, hydrolytische (wässrige) und nichthydrolytische (nichtwässrige) Sol-Gel-Prozessen, Hydrothermal- oder Solvothermalreaktionen, Templatsynthesen und biomimetrische Ansätze [15]. Die Synthesen der gewünschten Metalloxid-Nanopartikel ($\text{MeO}_x\text{-NPs}$) umfasst jedoch häufig nicht nur eine, sondern eine Kombination aus mehreren dieser Methoden [60].

Vor allem die Sol-Gel-Methode hat sich als ein sehr leistungsfähiges Herstellungsverfahren nicht nur für homogene oder poröse Festkörper etabliert, sondern kann bei geeigneter Prozessführung für die Synthese von binären Halbleitermetalloxiden (A_xB_y) genutzt werden.

Die Herstellung dünner Schichten durch „*doctor blading*“, „*spin-coating*“ oder „*drop-coating*“ ist weiter ein wichtiges Argument für den Einsatz von Sol-Gel-Synthesemethoden. Außerdem ist der Sol-Gel-Prozess eine weltweit akzeptierte Methode für eine kostengünstige großmaßstäbige Beschichtung. Der Schlüssel zu einem erfolgreichen Sol-Gel-Prozess ist die Entwicklung und die Erzeugung von stabilen metalloxidischen Dispersionen oder nanopartikulären Lösungen, die für eine Beschichtung geeignet sind [15].

Im Moment beschäftigt sich die moderne Metalloxidforschung nicht nur mit der Suche nach bereits bewährten oder neuen Synthesemethoden und

Mechanismen, sondern mit der Charakterisierung der strukturellen, physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie der Anwendung in verschiedenen technologischen Bereichen [60].

Zunächst betrachten *Kapitel 8.1* und *Kapitel 8.2* die Reaktionsmechanismen von ausgewählten nasschemischen Synthesemethoden, die für die Herstellung von binären nanoskaligen n-Typ-Übergangsmetalloxiden ($\text{MeO}_x\text{-NPs}$) eingesetzt wurden. Bestimmte Charakterisierungsmethoden und Messtechniken helfen bei der Aufklärung der strukturellen, morphologischen und (opto)-elektronischen Eigenschaften der synthetisierten Nanomaterialien ($\text{MeO}_x\text{-NPs}$).

Im Mittelpunkt dieses Aufsatzes (*Kapitel 8.3* und *Kapitel 8.4*) stehen bewusst die anwendungsbezogenen Eigenschaften der hergestellten binären Halbleitermetalloxid-Nanopartikeln, die unter dem folgenden Blickwinkel diskutiert wurden: Welche Voraussetzungen müssen sie erfüllen als Interfacematerialien? Abschließend wird ein direkter Vergleich der synthetisierten Halbleitermetalloxide, die im Bereich der Photovoltaik (PV) das höchste technologische Interesse erweckt haben, als Elektronextraktions- bzw. Elektronentransportschichten in den invertierten organischen BHJ Solarzellen (ioBHJ) durchgeführt und die Vorteile bzw. die Nachteile vollständig diskutiert.

Im letzten *Kapitel 8.5* dieser Arbeit wird das Zersetzungsverhalten der Interfaceschichten basierend auf ausgewählte Precursorlösungen (sMeO_x) anhand Feuchte-Wärme-Tests („*Damp Heat Test*“) und UV-Bestrahlungstests (UV-Tests), sowie die Stabilität der entsprechenden ioBHJ Solarzellen ausführlich analysiert und diskutiert.

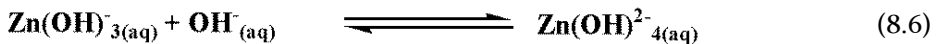
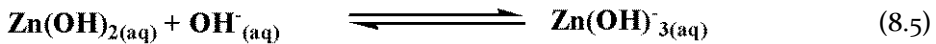
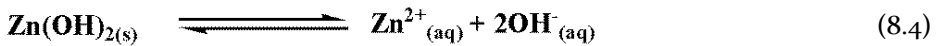
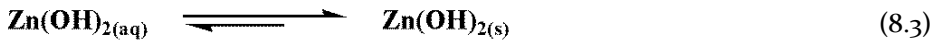
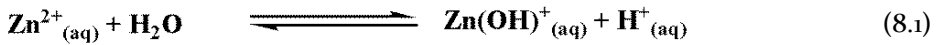
8.1 Nasschemische Synthesen von kolloidalen n-Typ-Zinkoxid-Nanopartikeln (ZnO-NPs)

Dieses Kapitel behandelt die nasschemischen Synthesen von kolloidalen ZnO-NPs via hydrolytische (klassische) Sol-Gel-Methode (Fällungsreaktionen) und nichthydrolytische solvothermale Synthese. Um ein detailliertes Verständnis über die Entstehung der „ Zn-O-Zn “-Bindung zu gewinnen, wurden die Reaktionsmechanismen dieser Synthesemethoden gründlich diskutiert. Eine breite Palette an Charakterisierungsmethoden (XRD; REM; TEM; FTIR; UV-Vis; Transmission; PL; Raman-Spektroskopie) und Messtechniken (Kelvin Probe (WF); Leitfähigkeit (σ)) schafften einen vollständigen Ausblick in der Morphologie, Struktur, Zusammensetzung und in den daraus folgenden physikochemischen Eigenschaften der hergestellten kolloidalen ZnO-NPs .

8.1.1 Herstellung von kolloidalen ZnO-NPs via Fällungsreaktionen

Zinkoxid (ZnO) ist ein viel versprechendes Material in mehrerer Hinsicht. Es ist ein der wenigen Oxiden, die ein Quanten-Confinement-Effekt aufweisen. In den letzten Jahren ist das Interesse an Zinkoxid aufgrund seiner potentiellen Verwendung als dünne transparente leitfähige Elektrode in der Photovoltaik deutlich gestiegen [15].

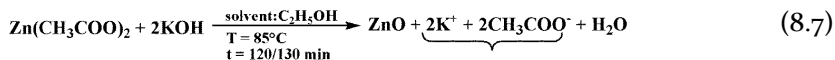
Der Schlüsselaspekt jeder nasschemischen Synthese von ZnO ist die gleichzeitige Kontrolle des Hydrolysegleichgewichts von Zn^{2+} und des Löslichkeitsgleichgewichts von Zn(OH)_2 . Die folgenden Reaktionen von ZnO in wässriger Umgebung wurden vorgeschlagen (Gl. 8.1-Gl. 8.6) [67]:



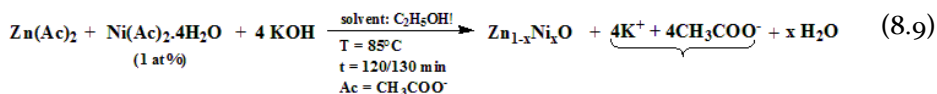
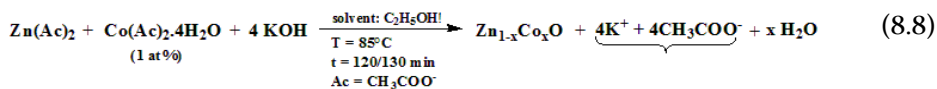
Wie man sehen kann, ist das Gleichgewicht in der Reaktion (Gl. 8.3) nach rechts verschoben. Grund dafür ist die niedrige Löslichkeit ($K \sim 10^{-6}$) von Zn(OH)_2 ($K_{\text{sp}} = 3.5 \cdot 10^{-17}$ bei 25°C) in Wasser (H_2O). Deshalb ist es nicht so einfach Zn^{2+} , ohne Ausfällung von Zn(OH)_2 zu hydrolysieren. Andererseits sind die oben gezeigten Reaktionsgleichungen sehr stark vom pH-Wert bei 25°C abhängig. In saurer Umgebung ($\text{pH} < 6$) ist das meist vorhandene Ion, das Zn^{2+} -Ion. In neutraler bis schwach basischer Umgebung ist mehr Zn als $\text{Zn(OH)}_{2(\text{s})}$ oder ZnO, aufgrund der schwachen Löslichkeit von $\text{Zn(OH)}_{2(\text{s})}$ und ZnO in diesem pH-Bereich vorhanden. Bei $\text{pH} \geq 12$ liegt hauptsächlich Zn(OH)^{2-}_4 vor [67].

Generell werden kolloidale Zinkoxide und Pulvern durch modifizierte oder angepasste Syntheserouten hergestellt, die durch Bahnemann *et al.* [36], Spanhel *et al.* [37, 55], Meulenkamp [39] oder Pacholski *et al.* [46] entwickelt wurden. Die meist verwendeten Zinksalze, wie Zinkacetat-Dihydrat ($\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Zinkacetat (ZnAc_2), Zinknitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) und Zinkchlorid (ZnCl_2) werden in alkoholischen oder anderen organischen Lösungsmitteln gelöst und als Precursorlösungen benutzt. Danach werden basische Lösungen von KOH, NaOH, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder LiOH unter starkem Rühren zugetropft. Es wird geglaubt, dass die Ausbildung der kolloidalen ZnO-Nanopartikeln durch mehrere verschiedene Reaktionsschritte erfolgt, wobei der letzte Schritt, die Umwandlung von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ in ZnO unter basischen Bedingungen stattfindet [15, 72].

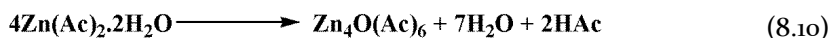
Brutto-Reaktionsgleichungen:



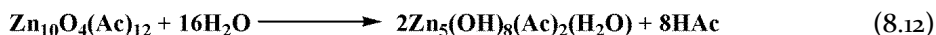
Dotierung mit Fremdionen (Co^{2+} oder Ni^{2+}):



In Gegenwart von Acetationen (CH_3COO^-) in basischen Lösungen wurden die folgenden Vorstufen berichtet: (1) das tetrahedrale Oxo-Acetat $\text{Zn}_4\text{O}(\text{Ac})_6$ noch „basic zinc acetate“ genannt und sein großes Homolog $\text{Zn}_{10}\text{O}_4(\text{Ac})_{12}$; (2) das Ethoxyacetat $(\text{EtOZnAc})_4$ mit drahtähnlichen Nanostrukturen und (3) das Hydroxylacetat $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit Plättchenstruktur auch als „hydroxy double salt“ (Zn-HDS) bezeichnet. Beim Erhitzen von Zinkacetat-Dihydrat in Ethanol oder 1-Propanol unter Rückflusskühler und Temperaturen ($T^\circ\text{C}$) $\geq 50^\circ\text{C}$ wurden $\text{Zn}_4\text{O}(\text{Ac})_6$ -Cluster gebildet. Dieser Reaktionsschritt kann mit der folgenden Gleichung beschrieben werden (Gl. 8.10) [15, 55, 73]:

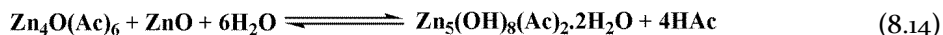


Der Geruch der Lösung weist auf eine spontane Esterbildung hin. Briois *et al.* [73] erkannten, daß die Bildung von Zn-HDS in Reaktionen mit Zugabe von Wasser (H₂O) erfolgte. Dieselbe Forschungsgruppe hat die folgenden Reaktionen vorgeschlagen (Gl. 8.11-Gl. 8.13) [15, 73]:



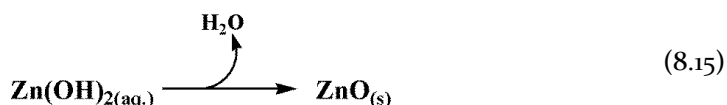
In Wirklichkeit sind die Reaktionen acetatbasischen Precursorlösungen viel komplexer. Die Bildung von ZnO und Zn-HDS ist stark von den Sauerstoffdonatoren abhängig, die die Hydrolyse initiieren (Briois *et al.* [73]).

Die Verwendung von LiOH·H₂O als basische Lösung lieferte zum ersten Mal einen Beweis, dass eine Reaktion zwischen ZnO-Nanopartikeln (ZnO-NPs) und nicht abreagiertes Zinkoxyacetat Zn₄O(Ac)₆ unter Bildung von Zn-HDS stattfindet (Gl. 8.14) [15, 73]:



Verantwortlich für die Bildung von Zn-HDS sind zwei Effekte: (1) die langsame kontinuierliche Zunahme der Zinkoxidkonzentration und die daraus folgende Abspaltung von CH₃COO⁻ und H₂O, gefolgt von einem hydrolytischen Angriff der Vorstufe und die Kondensationsreaktionen der Zink-Hydroxyverbindungen; (2) das Auftreten der Esterbildung durch die Reaktion mit Ethanol (C₂H₅OH), die zu einer langsamen und kontinuierlichen Abspaltung von H₂O führt [15, 73].

Um die Zunahme des H₂O/C₂H₅OH-Verhältnisses, die Ausbildung von sekundären Phasen, wie z.B. Zn-HDS und die Auflösung der „Zn-O-Zn“-Bindung zu verhindern, werden stark basische Bedingungen benötigt. Der Vorteil liegt in der sogenannten Oxolationsreaktion, die zu Hydrolyse oder Kondensation unter Bildung von „Zn-O-Zn“-Bindungen und ZnO_(s) führen (Gl. 8.15) [15, 73].



Um ZnO-NPs mit verschiedenen Strukturen, Formen und Größen zu synthetisieren, kann man die Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, pH-Wert oder Konzentration variieren. Nach der Synthese wurde das Zinkoxid vom Reaktionsmedium durch Zentrifugieren getrennt und mehrfach mit Alkohol oder destilliertes Wasser gewaschen. Durchgeführte TEM-Messungen von Bahnemann *et al.* [36] zeigten, dass die Reaktionsmischung sphärische Partikel mit Durchmessern von 50 Å enthält. Die Methoden von Spanhel *et al.* [37] mit Rückflusskühler und A. Meulenkaamp [39] ohne Rückflusskühler führen zu 2 bis 7 nm große ZnO-Nanopartikeln. Auch Pacholski *et al.* [46] berichtete über die Ausbildung von 3 bis 5 nm ZnO-NPs.

Alle diese Ergebnisse bestätigen, dass die Wahl des Anions, der Reaktionstemperatur und der Zeit aber auch die Natur des alkoholischen Lösungsmittels, die Lagerung, die Feuchtigkeit und die Versuchsbedingungen eine kritische Rolle bei der Synthese von stabilem kolloidalem ZnO durch Fällungsreaktionen spielen [15, 55].

Trotzdem bleibt der Mechanismus dieses Reaktionstypes in alkoholischen Lösungsmitteln weiter ungeklärt. Die Schwierigkeit besteht darin, wie schon von A. Meulenkaamp [39] berichtet wurde, dass das Partikelwachstum von zwei Standpunkten betrachtet werden kann.

Dem klassischen Bild entspricht eine Verringerung der freien Oberflächenenergie bei konstanter Volumenmenge. Dieser Prozess ist als Ostwald-Reifung bekannt: die größeren Partikeln wachsen auf Kosten der kleineren, welche eine höhere Löslichkeit (S) aufweisen, gemäß der Ostwald-Freundlich-Gleichung (Gl. 8.16-Gl. 8.17) für Partikel oder Tröpfchen mit Radius (R) [39]:

$$\frac{P}{P_{eq}} = \exp\left(\frac{R_{Critical}}{R}\right) \quad (8.16)$$

$$R_{Critical} = \frac{2 \times \gamma \times V_{atom}}{T \times k_B} \quad (8.17)$$

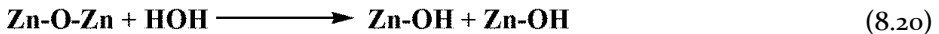
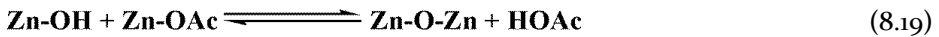
P = Partialdruck; P_{eq} = Partialdruckgleichgewicht; γ = Oberflächenenergie des Tröpfchens (J/m^2); V_{atom} = Volumen eines Atoms; T = Temperatur (K); k_B = Boltzmann-Konstante.

Die Relation ist unter der Berücksichtigung des thermodynamischen Gleichgewichts abgeleitet und gibt keine brauchbaren Erkenntnisse über die Wachstumsverhältnisse der Partikeln. Das andere Bild beschreibt zusätzlich das Wachstum von bereits bestehenden Partikeln mit reaktiven

Ausgangsstoffen in Lösung. Ausführliche Untersuchungen haben gezeigt, dass das Wachstum an der Oberfläche unter begrenzter Kondensation verlief. Mit anderen Worten, die Keimbildung und das Wachstum sind komplizierte Prozesse und eine Aggregation scheint zu erfolgen [39].

Die Wachstumsrate der Partikel ist durch die Konzentration der Ausgangsstoffe oder durch die Konzentration der gelösten Spezies und ihre Reaktivität bestimmt, welche von der Anzahl der Oberflächenatome und von der Zusammensetzung der Lösung abhängig sind. Hier kann man annehmen, dass der wahrscheinlichste Precursor während der Keimbildung $\text{Zn}_{10}\text{O}_4(\text{Ac})_{12}$ ist. Trotzdem ist die Natur der gelösten Spezies während des Wachstums unbekannt. In dieser Hinsicht muss man beachten, dass ein Wachstum auch im gewaschenen Sol (redispersierte ZnO-NPs) stattfinden kann [39].

Es scheint eine Komplexierung von Zn^{2+} durch Acetat (CH_3COO^-) zu erfolgen und die gelösten Spezies sind als Zn-OAc bezeichnet. Oxide können entstehen durch: (1) Hydrolyse und (2) Kondensation der gelösten Spezies. Die Hydrolyse von ZnO entspricht die Auflösung von ZnO (Gl. 8.18-Gl. 8.20) [39]:



Die Liganden, wie Acetat (CH_3COO^-) und Chlorid (Cl^-) können sehr gut Zn^{2+} komplexieren. Andererseits erhöhen sie effektiv die Steady-State-Konzentration der gelösten Spezies. Es ist bekannt, dass der pH-Wert einen starken Effekt auf die Kinetik der oben dargestellten Sol-Gel-Reaktionen ausübt. Ein höher pH-Wert führt zu schneller Kondensation im Einklang mit einer höheren Wachstumsrate, wobei eine pH-Erniedrigung zu einer langsameren Kondensationsreaktion führt. Die Rolle des Wassers kann in diesem Fall vielseitig sein. Einerseits kann es zur Steigerung der Konzentration der gelösten Spezies führen, andererseits kann es die Reaktivität dieser Spezies erhöhen. Am Ende kann man nur spekulieren, was die einzelnen Parameter für dieses Verhalten beitragen [39].

Es wurde berichtet, dass die Bildung von kolloidalen ZnO-Nanopartikeln (ZnO-NPs) in alkoholischen Lösungsmitteln aus zwei Phasen besteht. Während des Frühstadiums der Phasenumwandlung bilden sich stetig kleine Oligomere. Im fortgeschrittenen Stadium führt die Aggregation dieser Oligomere zur kristallinen Wurtzitstruktur der primären Kolloidteilchen. Danach verbinden sich die primären kolloidalen Partikel miteinander und so entstehen die sekundären kolloidalen Partikel. Das Wachstum der kolloidalen Partikel ist ein diskontinuierlicher Prozess, der auf eine heterogene Koagulation als predominanter Mechanismus hinweist, wobei der Bildungsmechanismus und das Wachstum zu einer hierarchischen Struktur führt [14].

Die Abb.8.1 zeigt die Pulverröntgendiffraktogramme (XRD:X'PERT MPD 3040) der kolloidalen ZnO-Nanopartikeln (ZnO-NPs) ohne Dotierung und mit Dotierung (Cobalt (Co^{2+}) oder Nickel (Ni^{2+})), die unter Verwendung von $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) im Bereich von 20°C bis 75°C (2θ) gemessen wurden.

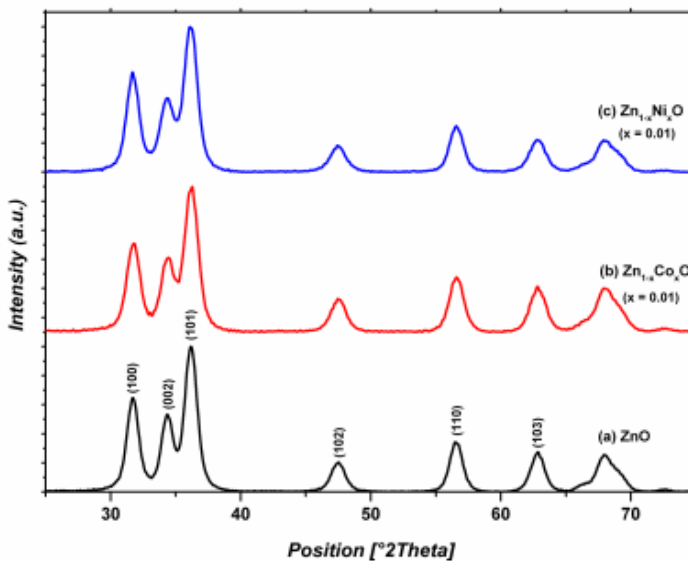


Abb. 8.1: Pulverröntgendiffraktogramme: (a) ZnO-NPs, (b) $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -NPs und (c) $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ -NPs

Der Vergleich der Peaks in den Diffraktogrammen zeigt, dass sie sehr deutlich zu der hexagonalen kristallinen Wurtzit-Struktur (Wz) des Zinkoxides passen (JCPDS card N°01-079-0207; Zincite) und zu der kristallinen Phase/Gruppe $P6_3mc$ gehören. Beim dotierten ZnO (Co^{2+} oder Ni^{2+} , jeweils mit 1.0 at.%) sind keine weiteren Strukturen und Verschiebungen zu beobachten. Anhand der Debye-Scherrer-Gleichung (8.21) [25] wurden die mittlere Kristallgröße der synthetisierten ZnO-Nanopartikeln berechnet (s. Tabelle: 8.1).

$$D_p^{\text{hkl}} = 0.9 \times \lambda / (\beta \times \cos \Theta) \quad (8.21)$$

Tab. 8.1: Berechnete mittlere Partikelgrößen (in nm) der ZnO-NPs, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -NPs und $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ -NPs

Ebene (hkl)	ZnO-NPs	$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -NPs	$\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ -NPs
102	7	6	9
110	7	7	7
103	7	6	6
Mittelwert D_p^{hkl} (nm)	7	6.3	7.3

Die mittlere Kristallgröße der ZnO-NPs liegt ungefähr bei ~ 7.0 nm. Für die dotierten Proben variieren die Partikelgrößen nur wenig 6.3 nm ($\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -NPs) und 7.3 nm ($\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ -NPs).

Die morphologische Struktur der undotierten und dotierten ZnO-NPs wurde mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM, HITACHI S-4800) untersucht. Die aufgenommenen Bilder (Abb.8.2(a)-8.2(f)) zeigen, dass die ZnO-Partikel, aber auch die Cobalt (Co^{2+}) und Nickel (Ni^{2+}) dotierten ZnO-Partikel größere Agglomerate (Cluster) ausbilden, wobei keine einheitlichen Strukturen entstehen.

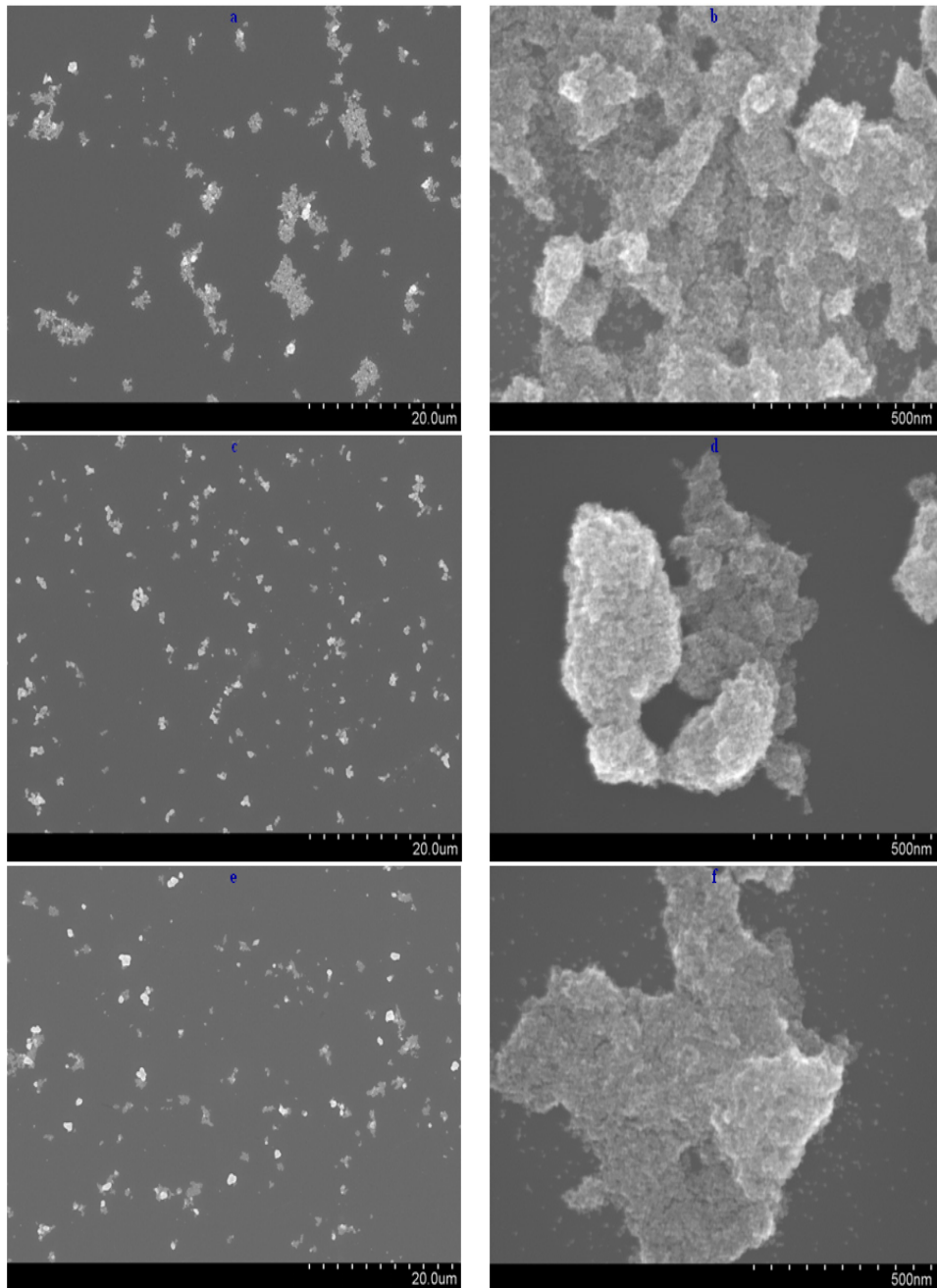


Abb. 8.2: REM-Aufnahmen: (a)-(b) ZnO-NPs, (c)-(d) Zn_{1-x}Co_xO-NPs und (e)-(f) Zn_{1-x}Ni_xO-NPs

Man kann durch Vergleich der Abbildungen (8.2(a); 8.2(c); 8.2(e)) erkennen, dass durch die Dotierung mit Cobalt (Co^{2+}) oder Nickel (Ni^{2+}) die Größe der Agglomerate (Cluster) im Gegensatz zu den undotierten ZnO-NPs reduziert ist. Der Grund für die Clusterbildung könnte vielseitig sein. Nach A. Meulenkamp [39] beschleunigen die Acetationen (AcO^-) das Partikelwachstum. Zusätzlich können die Acetationen (AcO^-) mit den Hydroxidionen (OH^-) reagieren und damit den Agglomerateffekt verstärken.

Die durchgeführte Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, Philips CM 300 UT, LaB₆-Kathode, 300 kV) an den synthetisierten ZnO-NPs stimmt gut mit den XRD-Messungen überein. Die Abb. (8.3(a)-8.3(b)) zeigen, dass die ZnO-Nanopartikel eine sphärische Form, hohe Kristallinität und eine Größe zwischen 5~7 nm besitzen.

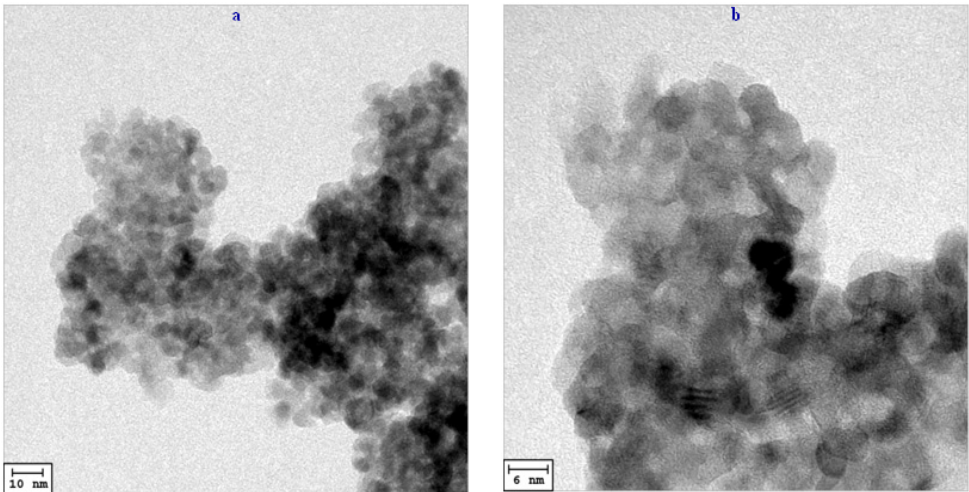


Abb. 8.3: TEM-Aufnahmen der ZnO-NPs bei verschiedenen Auflösungen

Danach wurde FTIR-Spektroskopie (VERTEX Spektrometer, Bruker Optik GmbH) ausgeführt, um die Morphologie der ZnO-NPs, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -NPs ($x = 0.01$) und $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ -NPs ($x = 0.01$) im makroskopischen Bereich zu bestätigen. Zuerst wurden die Schwingungsspektren der Nanopartikeln aufgenommen, die in Ethanol (EtOH , 1.0 wt.%) dispergiert wurden (Abb.8.4).

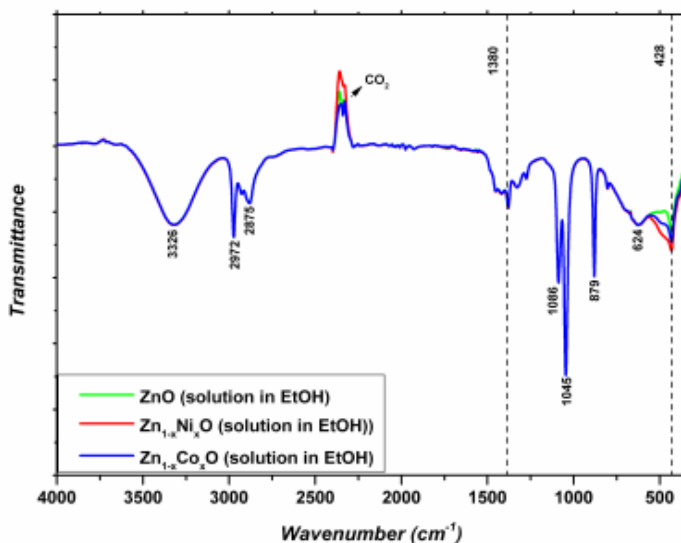


Abb. 8.4: FTIR-Spektren der ZnO-NPs, der $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -NPs und $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ -NPs, die im Ethanol dispergiert sind

Die im Spektrum auftretende Schwingungsbande bei 3326 cm^{-1} wird der Streckschwingung der Hydroxylgruppe ($\nu_s(\text{OH})$) zugeordnet. Die Banden bei 2972 cm^{-1} und 2876 cm^{-1} gehören zu den symmetrischen und anti-symmetrischen Streckschwingungen ($\nu_s(\text{C-H})$) der Methylgruppe ($-\text{CH}_3$) bzw. der Methylengruppe ($-\text{CH}_2-$) des Ethanols. Die Schwingungsbanden bei 1086 cm^{-1} und 1045 cm^{-1} werden der C-O bzw. C-H-Gruppen des Lösungsmittels zugeordnet. Die Vibrationen bei 879 cm^{-1} und 624 cm^{-1} gehören zu den Deformationsschwingungen ($\delta(\text{CH}_3)$ oder $\delta(\text{CH}_2)$) der Methyl- ($-\text{CH}_3$) bzw. der Methylengruppen ($-\text{CH}_2-$) [57,73].

Interessanterweise sind die Streckschwingungen (ν_s) des Zinkoxides ($\nu_s(\text{ZnO}) = 428\text{ cm}^{-1}$) und der Acetatgruppe (CH_3COO^-) in ethanolischer Lösung nicht so stark ausgeprägt.

Aus den dispergierten ZnO-NPs, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -NPs ($x = 0.01$) und $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ -NPs ($x = 0.01$) wurden Schichten mittels Rakeln („doctor blading“) hergestellt und für 10 min bei einer Temperatur von 150°C getempert. Die Abb.8.5 zeigt das FTIR-Spektrum der ausgeheizten Metalloxidschichten.

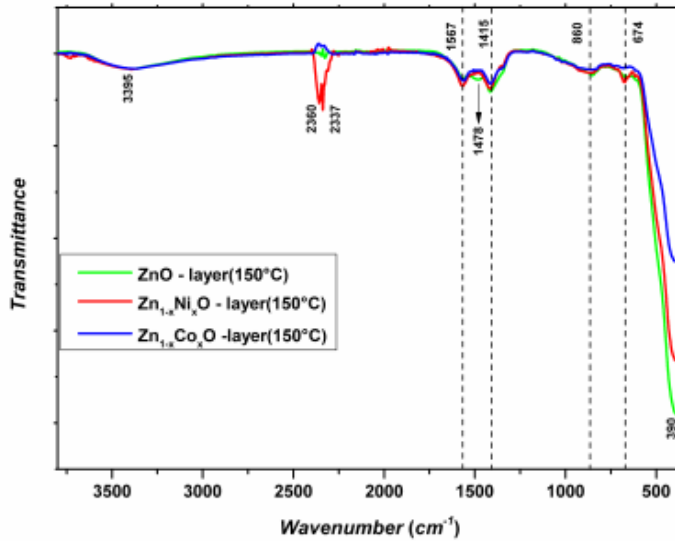


Abb. 8.5: FTIR-Spektren der hergestellten Schichten aus ZnO-NPs, Zn_{1-x}Co_xO-NPs und Zn_{1-x}Ni_xO-NPs

Nach dem Ausheizen der Schichten erkennt man, dass die Schwingungsbanden des Lösungsmittels bei 2972 cm⁻¹, 2876 cm⁻¹, 1086 cm⁻¹, 1045 cm⁻¹ und 879 cm⁻¹ wie erwartet vollständig verschwunden sind. Die Streckschwingungsbande des Zinkoxides ($\nu_s(\text{ZnO}) = 390 \text{ cm}^{-1}$) ist für alle drei Proben gut ausgeprägt. Die Banden bei 1567 cm⁻¹ und 1415 cm⁻¹ werden der $\nu_s(\text{C=O})$ Streckschwingung und $\nu_s(\text{C-O})$ Streckschwingung der Acetatgruppe zugeordnet. Die Absorptionsbanden bei 860 cm⁻¹ und 674 cm⁻¹ weisen auf Deformationsschwingungen der Methylgruppe ($-\text{CH}_3$) des Acetats hin. Die Bande bei 3395 cm⁻¹ gehört zu der Streckschwingung der Hydroxylgruppe ($\nu_s(\text{OH})$).

Weiterhin wurde die Absorption (UV-Vis-NIR Perkin-Lambda 950 Spektrometer) der kolloidalen ZnO-Nanopartikeln nach der Synthese und nach 5 Tage in verschiedenen Lösungsmittel (Aceton; Ethanol; 2-Propanol) im UV-Vis-Bereich gemessen (Abb.8.6). Wie die Messungen im gleichen Lösungsmittel zeigen, ist nach 5 Tagen keine nennenswerte Änderung der Absorption zu beobachten. Dieses Ergebnis ist ein Beweis dafür, dass das Wachstum der kolloidalen ZnO-NPs nach Reaktionsende komplett abgeschlossen ist. Beim Vergleich der Lösungsmittel (Aceton, Ethanol und 2-Propanol) beobachtet man eine bathochrome Verschiebung der Absorption von 350 nm (Aceton) zu 353 nm (Ethanol)

und 357 nm (2-Propanol). Diese Rotverschiebung hängt mit der Dispergierfähigkeit der einzelnen Lösungsmittel zusammen. Aceton (CH_3COCH_3) ist möglicherweise in der Lage aufgrund seiner zusätzlichen Carbonylgruppe ($\text{C}=\text{O}$) die ZnO-NPs (Cluster) besser zu dispergieren und stabilisieren als Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) oder 2-Propanol ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$).

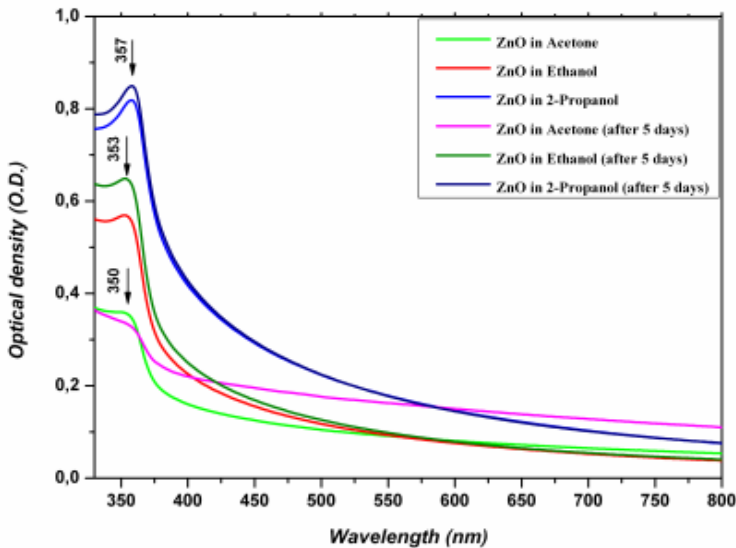


Abb. 8.6: UV-Vis-Absorptionsspektren der ZnO-NPs in verschiedenen Lösungsmitteln direkt nach der Synthese und nach 5 Tagen

Die Abb.8.7 zeigt die Absorptionsspektren der undotierten ZnO-NPs und dotierten ZnO-NPs (Co^{2+} oder Ni^{2+} , 1.0 at.%), die in Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) dispergiert wurden. Vom Verlauf und den Absorptionsintensitäten der Spektren erkennt man, dass die reinen ZnO-Cluster größer sind und weniger streuen. Im Gegensatz dazu sind die Cluster, die aus Co^{2+} - bzw. Ni^{2+} -Ionen bestehen, zwar kleiner, aber dadurch nimmt ihre Streuung wesentlich zu. Diese Erkenntnis ist im sehr guten Einklang mit der REM-Messung.

Aus der Transmission (%T) der Schichten, die aus diesen dispergierten Lösungen (1.0 wt.%) hergestellt wurden, bestimmte man die Bandlücken (E_g) der Materialien mittels der Tauc-Relation ($\alpha h\nu \sim A(h\nu - E_g)^n$). Man kann die Werte direkt aus der graphischen Darstellung α^2 gegen $h\nu$ ablesen (Abb.8.8). Die reinen ZnO-NPs besitzen eine Bandlücke von ~ 3.30 eV.

Für die dotierten ZnO-NPs beobachtet man eine Verkleinerung der Bandlücke aufgrund zwei konkurrierende Effekte (B-M-Effekt und BGN-Effekt, s. Abschnitt: 8.1.2. Herstellung von kolloidalen ZnO-NPs via nichthydrolytische Solvothermalsynthese) in Wechselwirkung mit den Dotierstoffen (Co^{2+} und Ni^{2+}). Die Bandlücken (E_g) betragen $\sim 3,26$ eV für $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -NPs und $\sim 3,23$ eV für $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ -NPs.

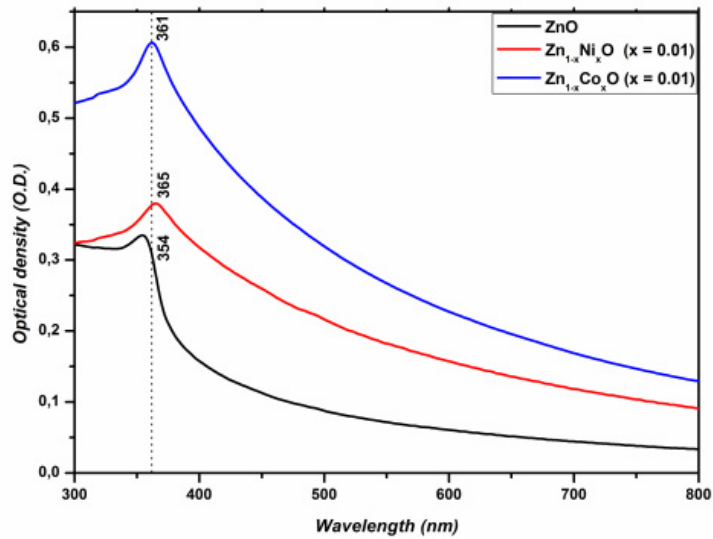


Abb. 8.7: UV-Vis-Absorptionsspektren in ethanolischer Lösung der undotierten ZnO-NPs und der dotierten ZnO-NPs (Co^{2+} oder Ni^{2+} , 1,0 at.%)

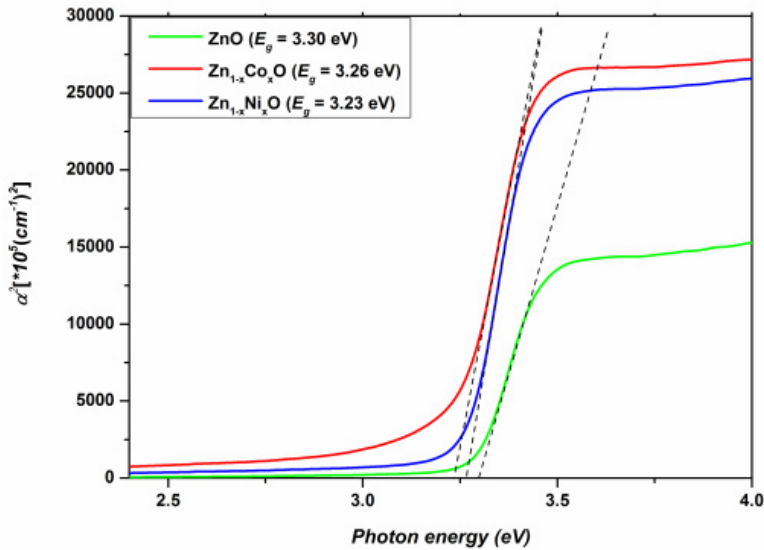


Abb. 8.8: Die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten (α^2) von der einfallenden Photonenenergie ($h\nu$) der nanopartikulären ZnO, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ und $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ Schichten

Raumtemperatur-Photolumineszenz-Messungen (PL) wurden durchgeführt, um die Defektchemie genauer zu analysieren. Die Erfahrungen aus mehreren Jahrzehnten Erforschung der dominanten intrinsischen Defekte von Zinkoxid (ZnO), wie Sauerstoff-Vakanzen (V_O) oder interstitielles Zink (Zn_i) und der Ursprung der Emission im sichtbaren Bereich haben gezeigt, dass sie immer noch kontrovers und unklar bleiben [63].

Die Abb.8.9 und 8.10 präsentieren die PL Spektren (JASCO FP-8500) der synthetisierten kolloidalen ZnO-NPs, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -NPs (Co^{2+} , 1.0 at.%) und $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ -NPs (Ni^{2+} , 1.0 at.%) via Fällungsreaktionen in Lösung (Abb.8.9) und als hergestellte Schichten (Abb.8.10). Alle Spektren wurden bei einer Anregungswellenlänge (λ_ex) von 320 nm aufgenommen. Die Konzentration aller Lösungen beträgt $c = 0.016 \text{ mol/L}$.

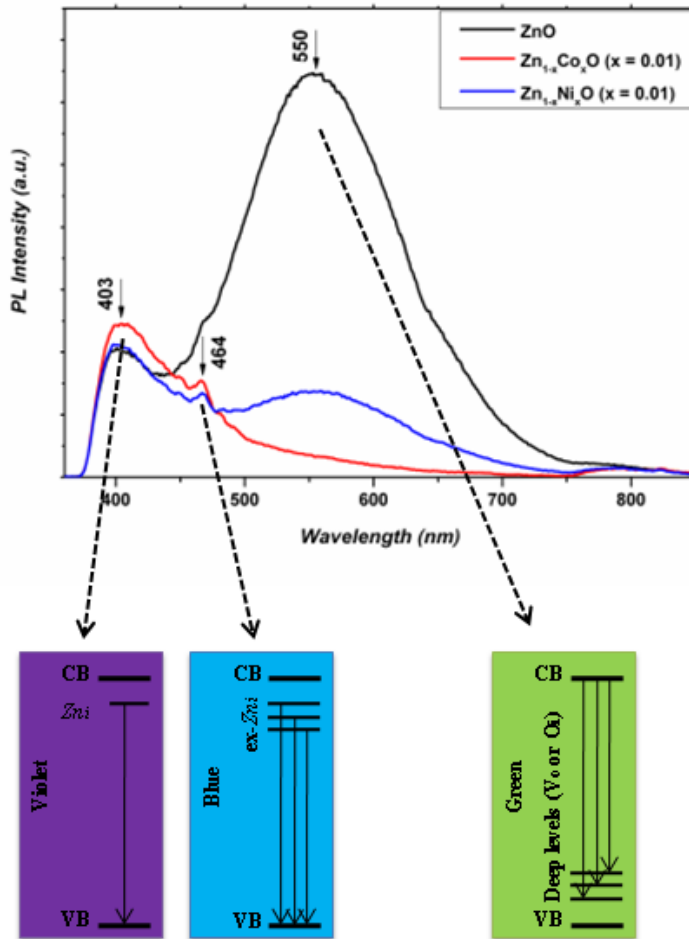


Abb. 8.9: Raumtemperatur-Photolumineszenz-Spektren (PL) der kolloidalen ZnO-NPs, Zn_{1-x}Co_xO-NPs und Zn_{1-x}Ni_xO-NPs in Lösung (EtOH)

Generell weist ZnO, Emissionsbanden im ultravioletten (UV) und im sichtbaren Bereich (blau, grün und gelb) auf [63]. Die UV-Emission ist als charakteristische Zinkoxidemission angesehen und ist dem Band-Band-Übergang oder dem Zerfall von Exzitonen-Zuständen zu zuschreiben [63, 70]. Die sichtbaren Emissionen entstehen durch mehrere extrinsische und intrinsische Defekte während des Reaktionsablaufes. Normalerweise sind diese Defekte an der Oberfläche des Zinkoxids lokalisiert. Aktuell ist eine eindeutige Zuordnung der Elektronenübergänge nicht möglich [63]. In der heutigen Literatur findet man viele Vorschläge für die grüne

Lumineszenz. In den meisten Fällen ist die grüne Lumineszenz den Sauerstoff-Vakanzen zu zuschreiben, die tiefe Störstellen in der Bandlücke (E_g) vom ZnO ausbilden. Andere Forscher, wie Reynolds *et.al.* [89] oder Kohan *et.al.* [88] haben die Zink-Vakanzen als mögliche Verursacher für die grüne Lumineszenz vorgeschlagen. Das berechnete Übergangsniveau von A. Janotti und C. van der Walle zwischen den (1-) und (2-)Ladungszuständen erfolgt bei 0.9 eV, oberhalb des Valenzbandes und entspricht somit einem Übergang zwischen dem Leitungsband oder flache Donorstellen und dem V_{Zn} -Akzeptorniveau bei 2.5 eV (495 nm). Die Zink-Vakanzen (V_{Zn}) sind die wahrscheinlichsten Verursacher für die grüne Lumineszenz, weil sie Akzeptor-Defekte sind [48].

Es wird behauptet, dass der Übergang von Zn_i -Zuständen zu den tiefen Sauerstoff-Vakanzen (V_O) die grüne Emission hervorruft. Dieses Phänomen wurde durch die „muffin-tin“ Potentialorbitalmethode erläutert. Sie postuliert, dass sich die Energieniveaus der Sauerstoff-Vakanzen ungefähr bei ~ 2.47 eV unter dem Leitungsband ausbilden, während der Zn_i -Zustände ungefähr bei ~ 0.22 eV unter dem Leitungsband liegen. Deshalb erwartet man einen Bandübergang von Zn_i zu V_O [49].

Für ZnO-NPs, $Zn_{1-x}Co_xO$ -NPs und $Zn_{1-x}Ni_xO$ -NPs in Lösung beobachtet man eine breite violette Emission bei 403 nm (3.08 eV) und eine schmale blaue Emission bei 464 nm (2.67 eV). Die violette und blaue Emission stammen bei Übergängen der Elektronen (e^-) aus Zn_i und ausgedehnten Zn_i -Defektzuständen zum Valenzband. Bei der violetten Emission gelangen die Elektronen (e^-) zuerst durch Anregung in den untersten Teilband des Leitungsbandes (LB). Sie relaxieren durch einen nichtstrahlenden Übergang im Zn_i -Defektzustand, und von dort können sie das Valenzband erreichen (Abb.8.9). Bei der blauen Emission gelangen die Elektronen (e^-) zuerst in das Leitungsband oder in den Zn_i -Defektzustand, dann relaxieren sie in den ausgedehnten Zn_i -Defektzuständen (ex- Zn_i), die sich ein wenig unter dem normalen Zn_i -Defektzustand befinden. Von dort aus erfolgt der Übergang zum Valenzband (Abb.8.9). Die reine ZnO-Probe zeigt eine deutliche breite grüne Lumineszenz mit höherer Intensität als bei der Ni^{2+} dotierter ZnO-Probe. Sie entsteht beim Übergang der Elektronen (e^-) vom Leitungsband zu tiefen Defektzuständen, wie Sauerstoff-Vakanzen (V_O) oder Sauerstoff-Interstitiell (O_i) (Abb.8.9).

Das Co^{2+} dotierte ZnO weist keine grüne Emission auf. Der Grund für das Auslöschen der grünen Lumineszenz in der $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -Probe oder ihre Intensitätsreduzierung bei der $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ -Probe ist, dass einige Co^{2+} - oder Ni^{2+} -Ionen und ihre Oxide sich an der Oberfläche oder in den Korngrenzen befinden und somit die Anregungszustände an der Halbleiteroberfläche eliminieren [49, 63].

Die folgende Abb.8.10 zeigt die PL-Spektren der Schichten aus ZnO-NPs, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -NPs und $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ -NPs, die an der Luft für 10 min bei 150°C ausgeheizt wurden. Man erkennt wieder die violette Emission ($\lambda = 398 \text{ nm}$ (3.11 eV)), die für die reine ZnO-Probe und die Ni^{2+} dotierte ZnO-Probe deutlich zu sehen ist, nicht aber für die Co^{2+} dotierte ZnO-Probe. Viele schmale Emissionsbanden zwischen 438 nm (2.83 eV) und 491 nm (2.53 eV) tauchen im sichtbaren blauen Bereich mit einem ausgeprägten Emissionspeak bei 467 nm (2.66 eV) für alle drei Proben auf, wobei die Emissionsintensität der Co^{2+} dotierte ZnO-Probe viel kleiner ist als im Vergleich zu der reinen ZnO-Probe und der Ni^{2+} dotierten ZnO-Probe. Zusätzlich stellt man fest, dass die niedrige Temperaturbehandlung (150°C) genug Energie besitzt, um die Konzentration der geladenen interstitiellen Zn_i -Zustände zu erhöhen. Somit entstehen viele Emissionen im blauen Bereich. Interessanterweise zeigt nur die reine ZnO-Schicht eine grüne Lumineszenz bei 550 nm (2.25 eV). Durch die Dotierung (Co^{2+} und Ni^{2+}) wird die grüne Emission ausgelöscht. Eine schwache rote Emission bei 790 nm (1.57 eV) wird für die reine ZnO-Probe und die Ni^{2+} dotierte ZnO-Probe beobachtet. Man vermutet, dass diese rote Lumineszenz eine Kombination aus O_i und V_O -Defekten darstellt [49, 63]. Vielleicht erfolgt sie beim Übergang von V_O -Niveaus zum Valenzband.

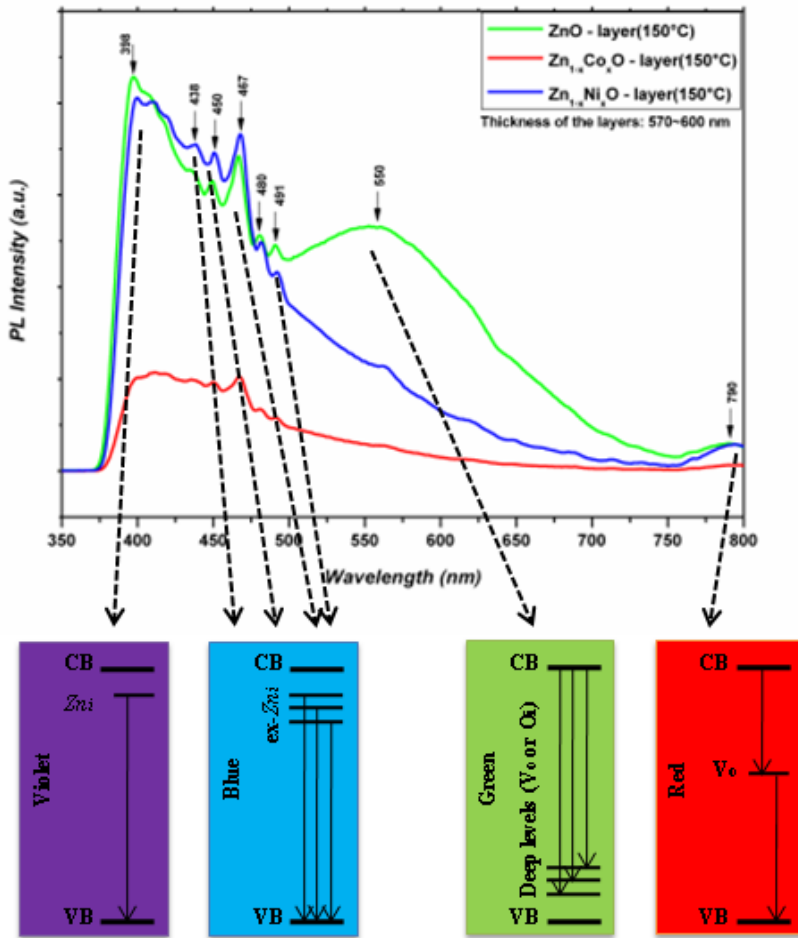


Abb. 8.10: Raumtemperatur-Photolumineszenz-Spektren (PL) der nanopartikulären ZnO-NPs, Zn_{1-x}Co_xO-NPs und Zn_{1-x}Ni_xO-NPs Schichten, behandelt bei 150°C an der Luft

Die hydrolytische (klassische) Sol-Gel-Methode (Fällungsreaktionen) stellt eine schnelle und unkomplizierte Synthesereaktion von undotierten und dotierten kolloidalen ZnO-NPs dar, die unter starken basischen Bedingungen stattfindet. Die hergestellten kolloidalen undotierten und dotierten (Co²⁺ oder Ni²⁺) ZnO-NPs sind kristallin und besitzen eine sphärische Form, wobei mit Hilfe von REM- und TEM-Messungen gezeigt werden konnte, dass die ZnO-NPs in ungleichmäßigen und inhomogenen Cluster (Agglomerate) vereint sind. Die morphologische Untersuchung

(FTIR) der ZnO-NPs, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -NPs und $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ -NPs im makroskopischen Bereich in Form einer Schicht bestätigt, dass die Oberfläche der synthetisierten Nanopartikeln (NPs) Reste von Acetatgruppen (CH_3COO^-) und Hydroxylgruppen (OH^-) enthält. Die durchgeführten Absorptionsmessungen (UV-Vis) in verschiedenen Lösungsmitteln demonstrieren, dass das Wachstum der kolloidalen ZnO-NPs nach der Beendigung der Synthesereaktion komplett abgeschlossen ist.

Beim Vergleich der Absorptionsspektren der ZnO-NPs, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -NPs und $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ -NPs in ethanolischer Lösung stellte sich heraus, dass die reinen ZnO-NPs weniger streuen als die dotierten (Co^{2+} oder Ni^{2+}) ZnO-Proben. Mittels Transmissionsmessungen (%T) konnte herausgefunden werden, dass durch die Dotierung der reinen ZnO-NPs mit Co^{2+} und Ni^{2+} eine Verkleinerung der Bandlücke aufgrund zwei konkurrierender Effekte (B-M-Effekt und BGN-Effekt) erfolgt.

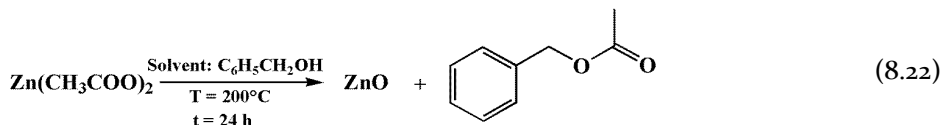
Anhand der Raumtemperatur-Photolumineszenz-Messungen (PL) stellte man fest, dass alle drei ZnO-NPs, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -NPs und $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ -NPs Proben in ethanolischer Lösung eine breite violette Emission und eine schmale blaue Emission besitzen, wobei die reine ZnO-NPs Probe eine deutliche breite grüne Lumineszenz mit höherer Intensität aufweist als die $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ -NPs Probe. Die grüne Lumineszenz der $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -NPs Probe ist ausgelöscht. Die hergestellten Schichten aus ZnO-NPs und $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ -NPs weisen auch eine violette Emission auf, nicht aber die Schicht aus $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -NPs. Die Schichten aller drei Proben charakterisieren sich mit vielen schmalen Emissionen im sichtbaren blauen Bereich, wobei nur die reine ZnO-Probe eine grüne Lumineszenz zeigt. Zusätzlich konnte eine schwache rote Emission bei der reinen und Ni^{2+} dotierter ZnO-Probe nachgewiesen werden.

8.1.2 Herstellung von kolloidalen ZnO-NPs via nichthydrolytische Solvothermalsynthese

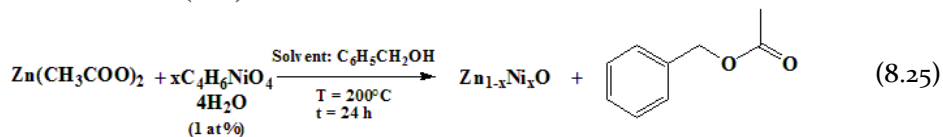
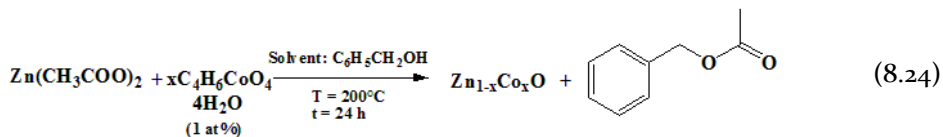
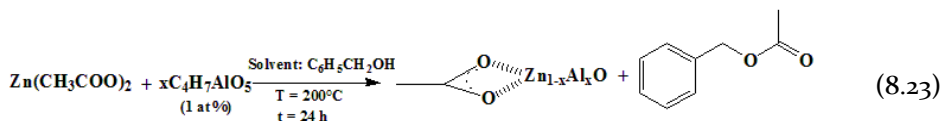
Allgemein gehören die solvothermalen Synthesemethoden zu den Reaktionen, die in einem geschlossenen Reaktionsbehälter bei Temperaturen oberhalb des Siedepunkts des verwendeten Lösungsmittels stattfinden. Die Prozesse sind durch die chemischen Parameters, wie die Natur der Ausgangsverbindungen, des Lösungsmittels und durch die thermodynamischen Faktoren, nämlich Temperatur und Druck bestimmt. Diese Synthesetechnik hat eigentlich eine lange Geschichte. Es wurde lange Zeit an der Prozessierung von Volumenkristallen und feinkörnigen Pulvern gearbeitet, aber wegen fehlender Geräte für die Charakterisierung ist diese Methode lange Zeit in Vergessenheit geraten. Das steigende Interesse

an nanoskaligen Materialien mit gut definierter Morphologie und Größe hat die solvothermalen Synthesen wieder belebt und als wichtige Herstellungs- und Präparationsmethoden von Nanopartikeln etabliert. Die Suche nach umweltfreundlichen Technologien macht diese Synthesetechnik noch stärker, weil sie moderate Reaktionstemperaturen aufweisen und die Verwendung von preiswerten Lösungsmitteln ermöglicht. Heutzutage können verschiedene metalloxidische Nanopartikel unter solvothermalen Bedingungen hergestellt werden [68].

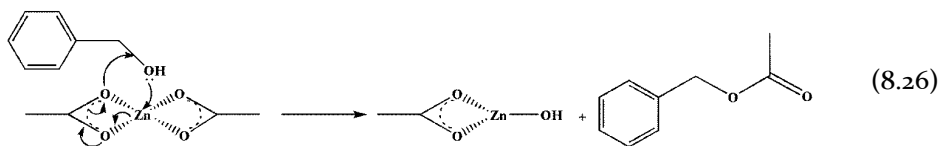
Brutto-Reaktionsgleichungen:



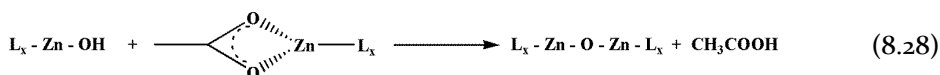
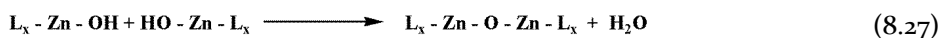
Dotierung mit Fremdionen:



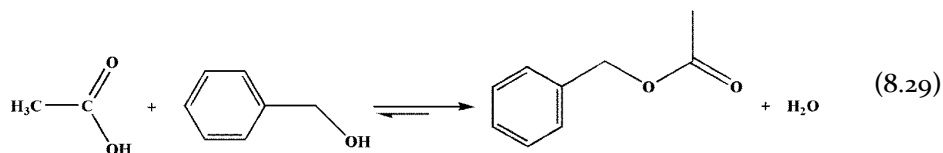
Diese Synthesemethoden sind als Ester-Eliminierung bei nichthydrolytischen Sol-Gel-Prozessen bekannt. Clavel *et al.* [56] untersuchten die Zusammensetzung der Reaktionsmischung nach Reaktionsende durch NMR-Spektroskopie und stellten fest, dass das Hauptprodukt Benzylacetat ist. Die Esterbildung wurde schon in Reaktionen zwischen Zinkacetat und Ethanol oder in noch komplizierten Systemen, wie Zinkacetat und 1,12-Dodecandiol beobachtet. Die Ausbildung des Zinkoxids beinhaltet zwei Reaktionsschritte: (1) Hydroxylierung und (2) Kondensationsreaktion. Während der Hydroxylierung werden die Acetatgruppen durch die Hydroxylgruppen des Alkohols ersetzt und es bilden sich Zinkhydroxylderivate und Benzylacetat (Gl. 8.26) [56].



Danach können zwei konkurrierende Kondensationsreaktionen stattfinden: (i) Reaktion zwischen zwei frisch gebildete Hydroxylgruppen (Gl. 8.27) unter Bildung von Wasser (H_2O) oder (ii) Reaktion zwischen der Hydroxylgruppe und der Acetatgruppe (Gl. 8.28) unter Abspaltung von Essigsäure [56].



Man konnte keine Essigsäure in der Reaktionsmischung nachweisen, weil sie wahrscheinlich sehr schnell mit dem Benzylalkohol zum Benzylacetat abreagiert (Gl. 8.29) [56].



Man muss berücksichtigen, dass die Ester-Eliminierung eigentlich eine Gleichgewichtsreaktion ist und unter Alkoholüberschuss stattfindet. Das Gleichgewicht ist dann stark nach rechts zur Esterbildung verlagert und dieser Fakt erklärt die Abwesenheit der Säure. Zusätzlich hat Vioux [38] eine Reihe von Kriterien vorgeschlagen, die erfüllt werden müssen um eine erfolgreiche Ester-Eliminierung zu sichern: (i) nicht chelatisierende Carboxylat-Liganden; (ii) nichtkoordinierendes Lösungsmittel; (iii) elektropositives Metallalkoxid; (iv) freie Koordinationsstellen am Metallalkoxidzentrum.

Die NMR-Quantisierung der komplexen Reaktion zwischen der Acetat-spezies und dem Benzylalkohol (BzOH) deutet auf die Ausbildung von zwei Benzylacetatmolekülen pro Zink (Zn^{2+}) Atom. Die Carboxylate dienen normalerweise als Tenside, zur Kontrolle des Partikelwachstums, weil sie gut an der Oxidoberfläche binden. Im vorliegenden Fall sind die Acetatgruppen während der Reaktion völlig verbraucht. Deswegen können sie nicht als Tenside fungieren. Des Weiteren könnte das gebildete

Wasser (H_2O) insgesamt die Reaktionskinetik der Hydrolyse von den Zinkprecursor beschleunigen. Durch diese Effekte ist die Kontrolle des Kristallwachstums gering im Vergleich zu anderen Reaktionen in Benzylalkohol. Es scheint, dass die Konzentration des Benzylalkohols eine wichtige Rolle spielt. Dies ist offensichtlich mit der Tatsache verbunden, dass die Konzentration der Zinkprecursor viel kleiner ist im Vergleich zum Benzylalkohol [56].

Daher wird die Reaktionskinetik durch die Variation der Zinkkonzentration nicht verändert. Andererseits könnte eine Reduktion der Alkoholmenge durch die Verwendung von inerten organischen Lösungsmitteln, die Kinetik oder sogar die Hydroxylierung beeinflussen. Zusätzlich könnte die Natur und die Konzentration der Dotierstoffe leichte Morphologiemodifikationen hervorrufen [56].

Die strukturellen Merkmale der synthetisierten ZnO-NPs mit (Al^{3+} ; Co^{2+} ; Ni^{2+}) und ohne Dotierung via Solvothermalmethode wurden zuerst durch Pulverröntgendiffraktometrie (XRD:X'PERT MPD 3040) unter Verwendung von $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) im Bereich von 20° bis 75° (2θ) ermittelt (Abb.8.11).

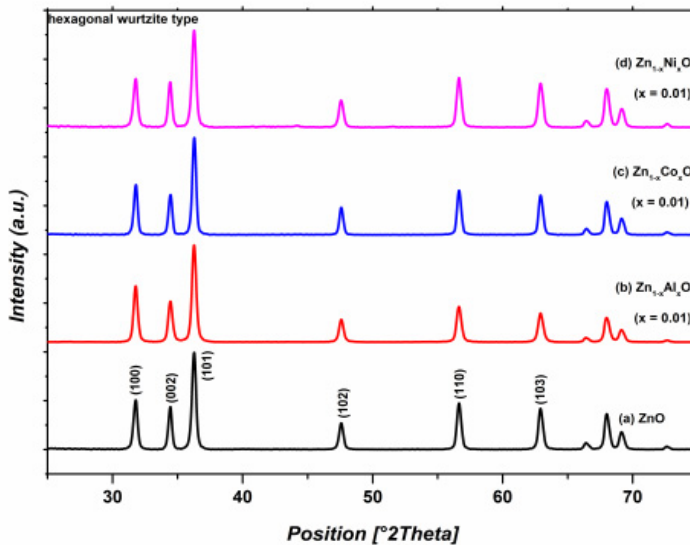


Abb. 8.11: Pulverröntgendiffraktometriespektren (XRD): (a) ZnO-NPs, (b) $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -NPs, (c) $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -NPs und (d) $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ -NPs

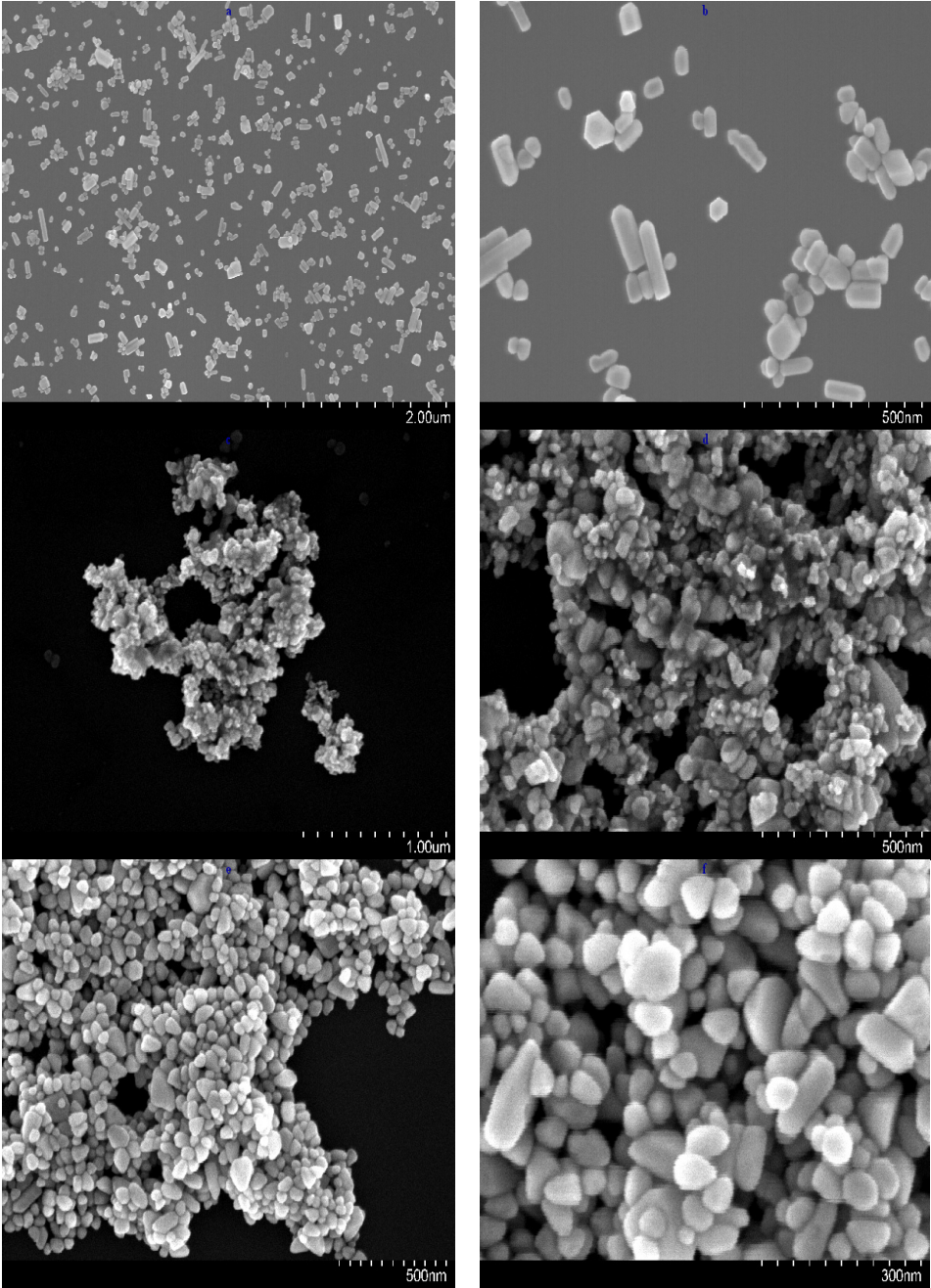
Die Positionen der kristallographischen Ebenen (100, 002, 101, 102, 110 und 103), die man aus dem Spektrum ablesen kann, entsprechen exakt der hexagonalen Wurtzit-Kristallstruktur des Zinkoxids (ZnO) (JCPDS card N°01-079-0207; Zincite) mit der Raumgruppe $P6_{3mc}$. Es wurden keine zusätzlichen Phasen oder Verschiebungen, aufgrund des niedrigen Dotierungsgrad (1.0 at%) beobachtet. Die mittlere Größe der Partikel wurde mittels der Debye-Scherrer-Gleichung berechnet (s. *Tabelle: 8.2*).

Tab. 8.2: Berechnete mittlere Partikelgrößen (in nm) der ZnO-NPs, $Zn_{1-x}Al_xO$ -NPs, $Zn_{1-x}Co_xO$ -NPs und $Zn_{1-x}Ni_xO$ -NPs

Ebene (hkl)	ZnO-NPs	$Zn_{1-x}Al_xO$ -NPs	$Zn_{1-x}Co_xO$ -NPs	$Zn_{1-x}Ni_xO$ -NPs
102	21	19	23.3	21
110	18.5	18.8	22.6	20.1
103	21.7	20.1	21.3	20.3
Mittelwert D_p^{hkl} (nm)	20.4	19.3	22.4	20.5

Man beobachtet, dass die Dotierung des Zinkoxids mit Al^{3+} , die Kristallgröße schwach verringert. Die Dotierung des Zinkoxids mit Co^{2+} führt zum leichten Wachstum während die Dotierung mit Ni^{2+} kaum die Kristallgröße beeinflusst.

Um die Morphologie der synthetisierten undotierten und dotierten ZnO-Nanopartikel (ZnO -NPs, $Zn_{1-x}Al_xO$ -NPs ($x = 0.01$), $Zn_{1-x}Co_xO$ -NPs ($x = 0.01$) und $Zn_{1-x}Ni_xO$ -NPs ($x = 0.01$)) zu untersuchen, wurde die Rasterelektronenmikroskopie (REM, HITACHI S-4800) (*Abb.8.12*) und FTIR-Spektroskopie (VERTEX Spektrometer, Bruker Optik GmbH) (*Abb.8.13*) durchgeführt.



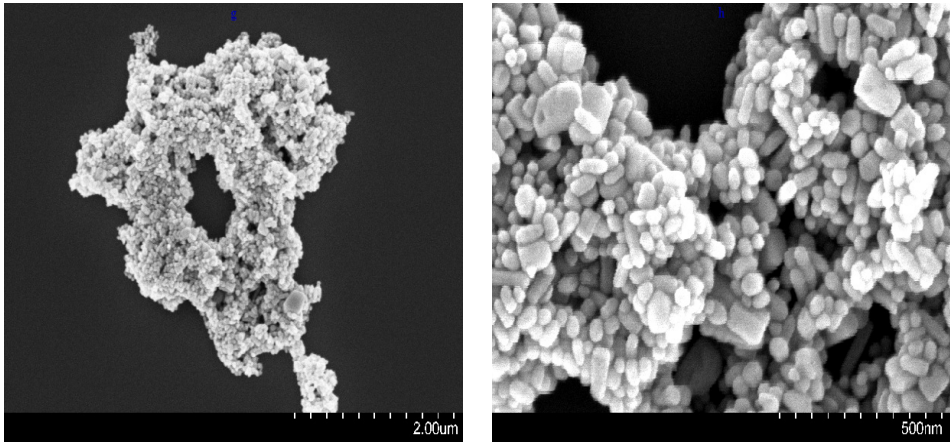


Abb. 8.12: REM-Aufnahme: (a)-(b) ZnO-NPs, (c)-(d) $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -NPs, (e)-(f) $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -NPs und (g)-(h) $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ -NPs.

Die Abb. 8.12(a-b), 8.12(c-d), 8.12(e-f) und 8.12(g-h) zeigen die elektromikroskopischen Aufnahmen der vier Proben. Das Wachstum des Zinkoxides (ZnO) im Benzylalkohol (BzOH) führt zu heterogene Gemische, wo quasi-sphärische ZnO-Nanopartikel zusammen mit sehr kleinen und kurzen ZnO-Nanostäbchen koexistieren. Die Dotierung mit Al^{3+} (1.0 at.%) im reinen Benzylalkohol hat die Deformation dieser kurzen Nanostäbchen zur Folge und es resultieren Clusterstrukturen aus Stäbchen und Partikel mit inhomogenen Durchmessern. Im Gegensatz dazu entstehen durch die Dotierung mit Co^{2+} (1.0 at.%) und Ni^{2+} (1.0 at.%) auch Clusterstrukturen, die aus gut symmetrischen dreieckigen und hexagonalen Nanopartikeln zusammen mit kurzen Nanostäbchen bestehen.

Mittels Rakeln sind Schichten aus den dispergierten undotierten ZnO-NPs und dotierten (Al^{3+} , Co^{2+} und Ni^{2+}) ZnO-NPs in Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 1.0 wt.%) hergestellt, die dann bei 150°C für 10 min getempert wurden. Durch FTIR-Spektroskopie wurde die chemische Zusammensetzung dieser Schichten untersucht (Abb.8.13).

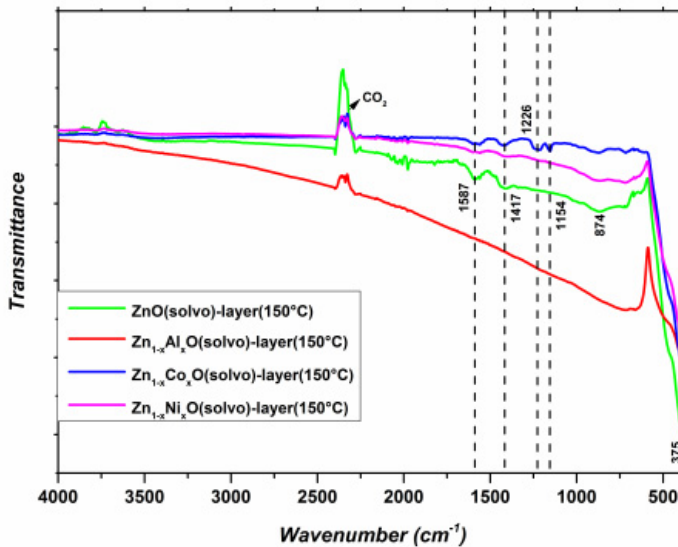


Abb. 8.13: FTIR-Spektren der hergestellten Schichten aus ZnO-NPs, $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -NPs, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -NPs und $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ -NPs

Die Volumenkristalle aus ZnO mit einer Wurtzitstruktur besitzen zwei transversale optische Moden, nämlich $\omega_{\text{TO}} = 377 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_{\text{TO}} = 406 \text{ cm}^{-1}$. Diese Absorptionsbanden können entsprechend der Form und der Größe der Partikel verschoben werden [56]. Im FTIR-Spektrum sind die Streckschwingungen des Zinkoxids ($\nu_s(\text{ZnO})$) bei 375 cm^{-1} für alle vier Proben deutlich zu erkennen. Die reine ZnO-Schicht, die Co^{2+} dotierte ZnO-Schicht und die Ni^{2+} dotierte ZnO-Schicht zeigen sehr schwache Streckschwingungsbanden ($\nu_s(\text{C=O})$ und $\nu_s(\text{C-O})$) bei 1587 cm^{-1} und 1417 cm^{-1} der Acetatgruppe (CH_3COO^-). Die Banden bei 1226 cm^{-1} und 1154 cm^{-1} entsprechen die Streckschwingungen ($\nu_s(\text{C-O})$) der Alkoholreste ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Die Deformationsschwingung ($\delta(\text{CH}_3)$) der Methylgruppe beobachtet man bei 874 cm^{-1} .

Die Defektchemie wurde mittels Raumtemperatur-Photolumineszenz-Spektroskopie (PL, JASCO FP-8500) ermittelt. Die Abb. 8.14 und 8.15 zeigen die PL-Spektren der synthetisierten kolloidalen ZnO-NPs, $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -NPs (Al^{3+} , 1.0 at.%), $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -NPs (Co^{2+} , 1.0 at.%) und $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ -NPs (Ni^{2+} , 1.0 at.%) via Solvothermalmethode in Lösung (Abb.8.14) und die hergestellten Schichten (Abb.8.15). Alle Spektren wurden bei einer Anregungswellenlänge (λ_{ex}) von 320 nm aufgenommen. Die Konzentration aller Lösungen beträgt $c = 0.016 \text{ mol/L}$.

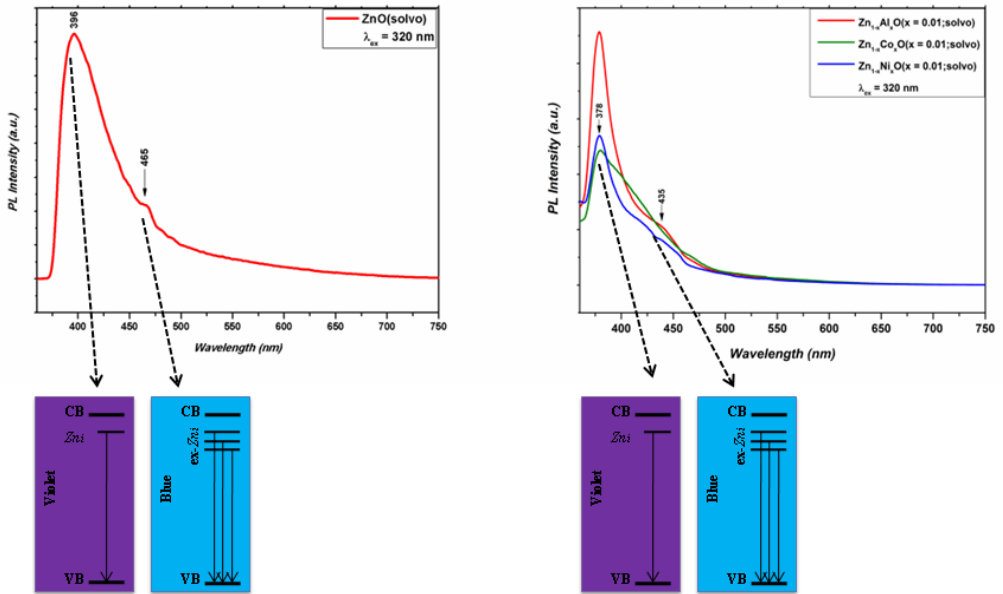


Abb. 8.14: Raumtemperatur-Photolumineszenz-Spektren (PL) der ZnO-NPs, $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -NPs, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -NPs und $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ -NPs in Lösung (EtOH)

Alle vier synthetisierten Materialien dispergiert in Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) weisen eine violette (396 nm (3.13 eV) für ZnO-NPs und 378 nm (3.28 eV) für $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -NPs, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -NPs und $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ -NPs) und eine blaue Emission (465 nm (2.67 eV) für ZnO-NPs und 435 nm (2.85 eV) für $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -NPs, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -NPs und $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ -NPs) auf. Die violette Emission entsteht durch den Übergang der Elektronen (e^-) vom Zn_i -Defektzustand zum Valenzband, die blaue Emission resultiert durch den Übergang der Elektronen (e^-) von den ausgedehnten Zn_i -Zuständen (Ex- Zn_i) zum Valenzband [63] (Abb.8.14).

Die Schichten aus diesen Lösungen, die nach dem Prozessieren an der Luft für 10 min bei 150°C ausgeheizt wurden, zeigen auch violette und blaue Emissionen. Interessanterweise beobachtet man für die reine ZnO-Schicht eine gut ausgeprägte violette Emission (378 nm (3.28 eV)), eine schwache breite grüne Emission (508 nm (2.44 eV)) und keine deutliche blaue Emission. Die dotierten (Al^{3+} und Ni^{2+}) ZnO-Schichten besitzen im Vergleich zu der reinen ZnO-Schicht eine schwache violette Emission (378 nm (3.28 eV)). Für die Co^{2+} dotierte Schicht ist die violette Emission gelöscht. Zusätzlich weisen die dotierten Schichten nach der Temperaturbehandlung (150°C) schwache blaue Emissionen bei ~ 423 nm

(2.93 eV) und bei ~ 468 nm (2.65 eV) auf im Gegensatz zu der reinen ZnO-Schicht. Für die dotierten ZnO-Schichten wird keine grüne Emission beobachtet (Abb.8.15).

Wahrscheinlich lagern sich einige Al^{3+} , Co^{2+} oder Ni^{2+} -Ionen oder ihre Oxide an der ZnO-Oberfläche oder in den Korngrenzen und eliminieren damit die existierenden Anregungszustände.

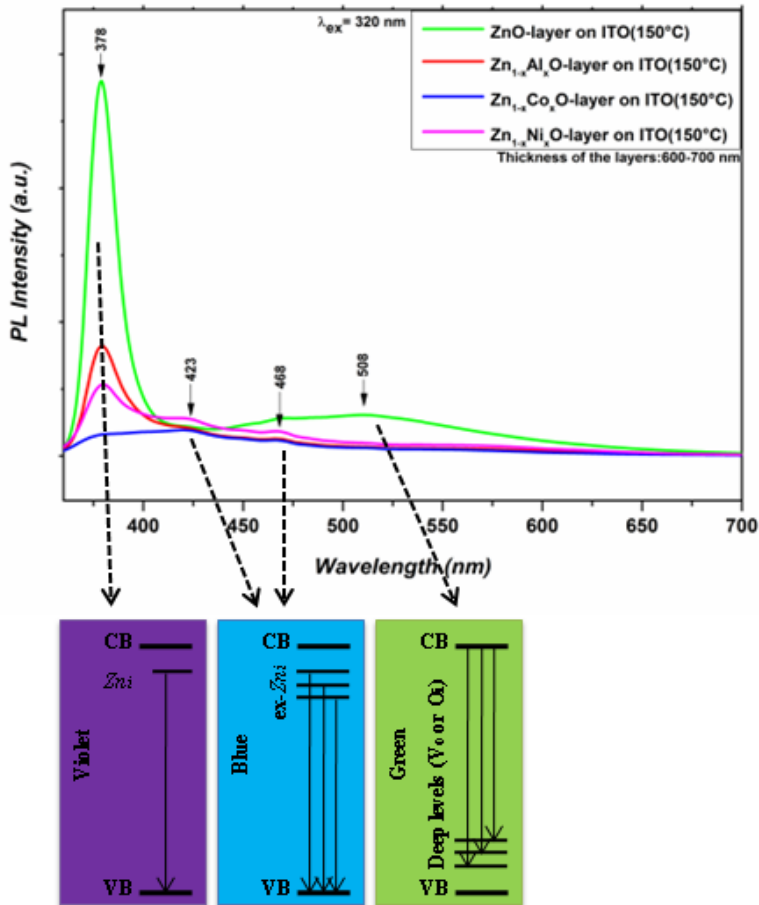


Abb. 8.15: Raumtemperatur-Photolumineszenz-Spektren (PL) der nanopartikulären ZnO, $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ und $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ Schichten, behandelt bei 150°C an der Luft

Die Solvothermalsynthese stellt eine ausgezeichnete Dotierungsmethode dar. Um die erfolgreiche Dotierung nachzuweisen und in Details zu analysieren, wurden aus den hergestellten ZnO-NPs und Al^{3+} (1.0 at.%)

dotierten ZnO-NPs, Dispersionen in Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 1.0 wt.%) vorbereitet. Mittels Rakeln sind aus diesen Dispersionen auf Glassubstrate (25 mm x 25 mm x 1.3 mm) Schichten hergestellt, die bei verschiedenen Temperaturen (150°C, 250°C und 350°C) im Temperofen (Nabertherm (30-3000°C) P 330) für 1h behandelt wurden.

Die strukturellen Merkmale der ZnO-Schichten bzw. der Al^{3+} dotierten ZnO-Schichten (AZO), die durch pulverröntgendiffraktometrische Messungen (XRD: X' PERT MPD 3040, Cu- $\text{K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.154$ nm)) untersucht wurden, sind in den Abb. 8.16(a-c-e) und 8.16(b-d-f) dargestellt.

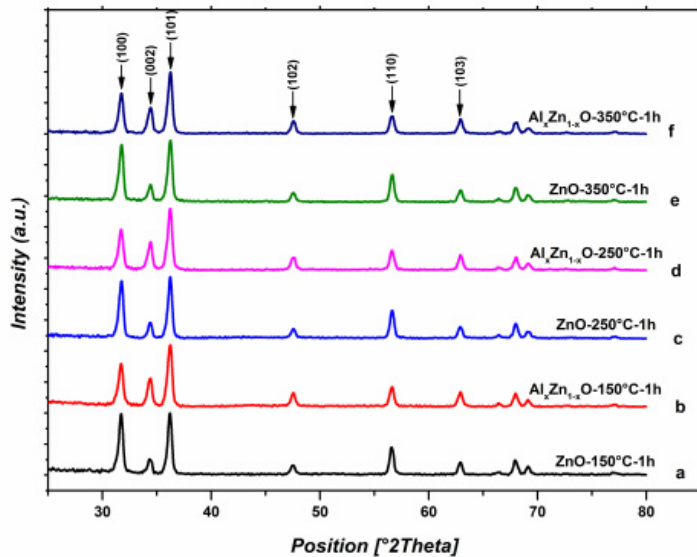


Abb. 8.16: Pulverröntgendiffraktometriespektren (XRD): (a) ZnO-NPs (150°C), (b) $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -NPs (150°C), (c) ZnO-NPs (250°C), (d) $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -NPs (250°C), (e) ZnO-NPs (350°C), (f) $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -NPs (350°C)

Der Verlaufsmuster aller Spektren weist auf eine polykristalline hexagonale Wurtzitstruktur (Raumgruppe: $\text{P6}_3\text{mc}$) hin. Um die Effekte der Nachbehandlungstemperatur (150°C – 350°C) und der Dotierung (Al^{3+} , 1.0 at%) besser zu verstehen, wurden in der Tabelle 8.3 die 2θ -Werte, die Positionen der Diffraktionspeaks sortiert und beim Vergleich mit den Standardwerten aus der Dateikarte (N°: 01-089-1397) analysiert.

Tab. 8.3: Vergleich der experimentellen XRD-Peakpositionen mit den Standardwerten aus der Dateikarte (N°: 01-089-1397)

Ebene (hkl)	Probe (film)	ZnO (standard)	ZnO	ZnO	ZnO	Al ³⁺ :ZnO (1.0 at.%)	Al ³⁺ :ZnO (1.0 at.%)	Al ³⁺ :ZnO (1.0 at.%)
	T[°C]	/	150°C	250°C	350°C	150°C	250°C	350°C
		$2\theta(deg)$	$2\theta(deg)$			$2\theta(deg)$		
(100)		31.78	31.71	31.76	31.76	31.70	31.71	31.74
(002)		34.44	34.36	34.43	34.43	34.39	34.42	34.42
(101)		36.27	36.20	36.23	36.24	36.22	36.23	36.25
(102)		47.58	47.56	47.54	47.54	47.54	47.63	47.56
(110)		56.65	56.60	56.64	56.65	56.63	56.61	56.63
(103)		62.92	62.90	62.90	62.92	62.93	62.92	62.92

Nennenswerte Veränderungen durch die Temperaturbehandlung konnte man nicht feststellen. Aber man erkennt, dass die 2θ -Werte der beiden Materialien kleiner oder gleich sind, als die Standardwerte (2θ) aus der Dateikarte (N°: 01-089-1397). Diese Beobachtung könnte ein Beweis dafür sein, dass durch die Temperatur (150°C – 350°C) kleine Deformationen im Kristallgitter stattfinden.

Die Transmissionsspektren (UV-Vis-NIR Perkin-Lambda 950 Spektrometer) der Schichten (ZnO-NPs und AZO-NPs), die bei verschiedenen Temperaturen (150°C – 350°C) getempert wurden, liefern keine Beweise für geänderte optische Eigenschaften durch die Temperatur und die Dotierung (Al³⁺, 1.0 at.%). Man kann aus der Transmission (%T) mit Hilfe des Lambert-Beer-Gesetzes ($T \sim I/I_0 = \exp(-\alpha \cdot d)$), die Absorptionskoeffizienten dieser ausgeheizten Schichten bestimmen (Abb.8.17).

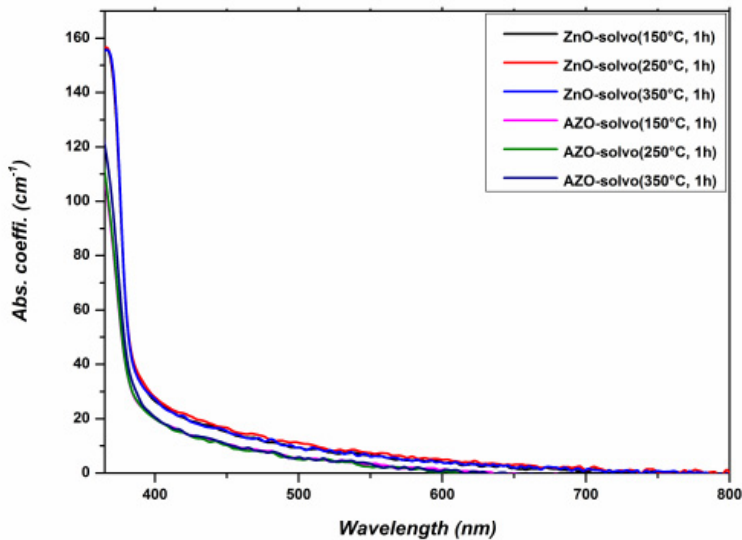


Abb. 8.17: Absorptionskoeffizientenspektren der nanopartikulären ZnO-Schichten und der Al^{3+} dotierten ZnO-Schichten (AZO) bei 150°C, 250°C, 350°C

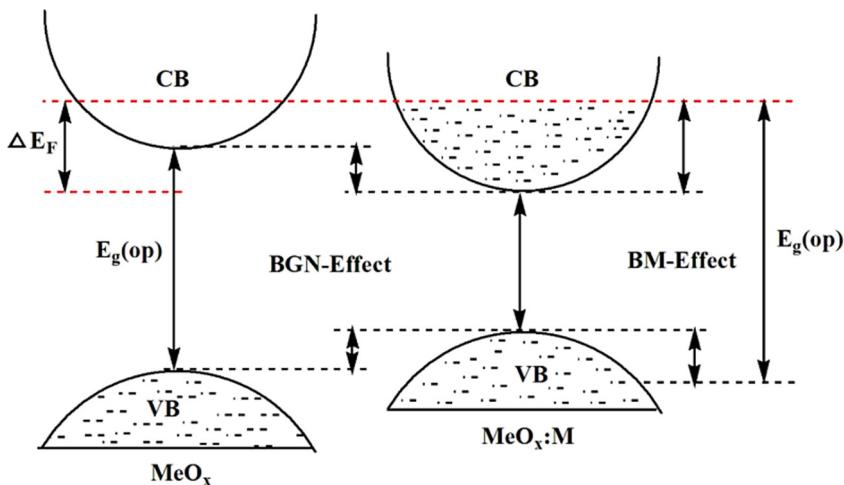
Der Vergleich der Spektren zeigt eine Verschiebung der UV-Absorptionskante zu niedrigen Wellenlängen (λ) für die Al^{3+} dotierten ZnO-Schichten im Gegensatz zu den reinen ZnO-Schichten. Diese Verschiebung der Absorptionskante ist mit der Verringerung der Strukturdefekte im Kristallgitter verbunden und ist ein Beweis für eine erfolgreiche Dotierung (Al^{3+} , 1.0 at.%). Außerdem ist der Verschiebungseffekt nur durch die Dotierung (Al^{3+} , 1.0 at.%) bedingt, nicht durch die Temperatur.

Zusätzlich wurden die Bandlücken (E_g) der Schichten anhand der Tauc-Relation ($\alpha \cdot h\nu \sim A(h\nu - E_g)^n$) [35, 69] aus den Transmissionsspektren (UV-Vis-NIR Perkin-Lambda 950 Spektrometer) bestimmt (s. *Tabelle: 8.4*).

Tab. 8.4: Die berechneten Bandlücken der nanopartikulären ZnO-Schichten und der Al^{3+} dotierten ZnO-Schichten bei 150°C, 250°C, 350°C

Temperatur (°C)	Bandlücke (eV)	
Schicht	ZnO	$\text{Al}^{3+}:\text{ZnO}$
150	3.26	3.28
250	3.26	3.27
350	3.26	3.27

Die beiden Materialien besitzen kleinere Bandlückenwerte als die von den intrinsischen ZnO-Kristallen ($E_g = 3.37$ eV). Die Bandlücken des Al^{3+} dotierten Zinkoxids (AZO) weichen ein wenig von den Bandlückenwerten des reinen Zinkoxids (ZnO) ab. Diese Differenz ist darauf zurückzuführen, dass die Werte der Bandlücke von vielen Faktoren abhängig sind, wie die Konzentration der Ausgangsstoffe, Kristallstruktur, strukturelle Defekte durch Verunreinigungen und Konsistenz der Schichten. Für dünne Metalloxidschichten wird die optische Bandlückenverschiebung durch zwei konkurrierenden Effekten erklärt: (i) Durch Burstein-Moss-Effekt und (ii) der Verengungseffekt der Bandlücke aufgrund der Elektron-Ion- oder Elektron-Elektron-Streuung [52, 75] (Abb.8.18).

Abb. 8.18: Renormalisierung der Bandlücke (E_g) und die Auswirkung vom Burstein-Moss(B-M)-Bandauffüllungseffekt auf die Bandlücke [75]

Die gut bekannte blaue Bandlückenverschiebung in dotierten Metalloxid-halbleitern erfolgt wegen der Sperrung der niedrigen Energiezustände im Leitungsband. Im Gegensatz dazu ist die Verengung der Bandlücke durch die Austauschwechselwirkungen im freien Elektronengas und durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen die freien Elektronen (e^-) und die ionisierten Verunreinigungen zu erklären. Der Fakt, dass der BGN-Effekt vom B-M-Effekt im großteils kompressiert ist und zusammen in Kombination mit den beiden Faktoren (Temperatur und Dotierung), macht es schwierig diese beiden Effekte in den aktuellen Experimenten voneinander zu unterscheiden [75].

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit (σ (S/cm)) von der Dotierung (Al^{3+} , 1.0 at.%) und der Temperatur (150°C – 350°C) wurde geprüft. Eine graphische Darstellung der Leitfähigkeit (σ (S/cm)) gegen die Behandlungstemperatur ist in der Abb.8.19 aufgezeichnet. Die Tabelle 8.5 zeigt die gemessenen Leitfähigkeitswerte.

Tab. 8.5: Die gemessenen Leitfähigkeitswerte der nanopartikulären ZnO-Schichten und Al^{3+} dotierten ZnO-Schichten bei 150°C , 250°C , 350°C

Temperatur ($^\circ\text{C}$)	Leitfähigkeit (S/cm)	
Schicht	ZnO	$\text{Al}^{3+}:\text{ZnO}$
150	4.52×10^{-8}	8.35×10^{-6}
250	2.39×10^{-7}	2.52×10^{-5}
350	3.73×10^{-5}	1.41×10^{-4}

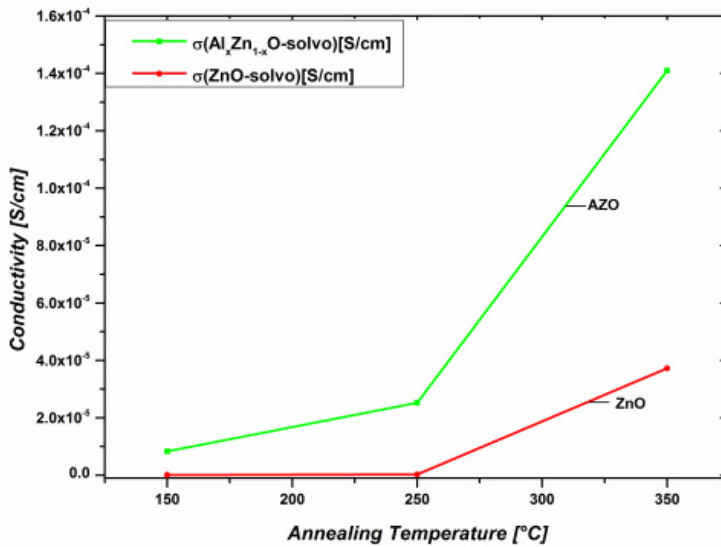


Abb. 8.19: Die elektrische Leitfähigkeit (σ) der nanopartikulären ZnO-Schichten und der Al^{3+} dotierten ZnO-Schichten als Funktion der Behandlungstemperatur

Man beobachtet eine Zunahme der Leitfähigkeit (σ) der beiden Schichten durch die steigende Temperatur. Außerdem erkennt man eine Erhöhung der Leitfähigkeit (σ) für das Zinkoxid ($T = 150^\circ\text{C}$, $\sigma = 4.52 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$) mit der Al^{3+} Dotierung (1.0 at.%, $T = 150^\circ\text{C}$, $\sigma = 8.35 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$). Das ist ein Hinweis auf eine verbesserte kristalline Qualität der Schichten. Durch die thermische Behandlung ($150^\circ\text{C} - 350^\circ\text{C}$, 1h) und die Dotierung (Al^{3+} , 1.0 at.%) nimmt die Ladungsträgerkonzentration zu, welche eine Verbesserung in der elektrischen Leitfähigkeit ($\sigma \text{ (S/cm)}$) hervorrufen.

Die solvothermale Technik gehört zu den beliebtesten und verbreiteten Methoden zur Laborsynthese von Metalloxid-Nanomaterialien wie auch zu ihrer technischen Produktion.

Besonders die Autoklaven-Synthesen liefern eine Reihe von Vorteilen, wie Betriebstemperaturen weit unterhalb des Schmelzpunktes der Edukte, eine große Auswahl an Autoklavenmodellen sowie zahlreiche Reaktionsparameter mit denen die entsprechenden Synthesebedingungen optimiert werden können [90].

Die Syntheseroute über Zinkacetat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), Aluminiumacetat ($\text{HOAl}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), Cobalt(II)acetat-Tetrahydrat ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) oder Nickel(II)acetat-Tetrahydrat ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) als Precursoren und Benzylalkohol als Lösungsmittel ermöglicht die Herstellung von hoch kristallinen undotierten und dotierten (Al^{3+} , Co^{2+} oder Ni^{2+}) ZnO-NPs mit gut ausgeprägter hexagonaler Wurtzit-Kristallstruktur. Anhand REM-Aufnahmen wurde festgestellt, dass die ausgewählten Reaktionsbedingungen (LM: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$; $T = 200^\circ\text{C}$; $t = 24\text{h}$) zu heterogenen Gemischen führen, wobei die Dotierungen (Al^{3+} , Co^{2+} oder Ni^{2+}) Deformationen in der Gitterstruktur hervorrufen können. Die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Schichten aus den undotierten und dotierten (Al^{3+} , Co^{2+} oder Ni^{2+}) ZnO-NPs mittels FTIR-Spektroskopie lieferte ein Beweis dafür, dass die Oberfläche der Nanopartikeln (NPs) leicht mit Acetatgruppen (CH_3COO^-) sowie mit Lösungsmittelresten verunreinigt ist. Die durchgeführte Raumtemperatur-Photolumineszenz-Spektroskopie (PL) bestätigte die violette und blaue Emission der undotierten und dotierten (Al^{3+} , Co^{2+} oder Ni^{2+}) ZnO-NPs, die in Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) dispergiert wurden. Die Schichten aus den gleichen Materialien zeigten eine violette und eine blaue Emission, wobei nur die reine ZnO-NPs Schicht eine grüne Emission aufweist. Diese experimentellen Beobachtungen bestätigen, dass durch die solvothermale Technik die Zahl der Defekte im Zinkoxidgitter reduziert werden können. Der Vergleich der Absorptionskoeffizientenspektren der temperaturbehandelten Schichten (150°C , 250°C , 350°C) aus ZnO-NPs und Al^{3+} dotierten ZnO-NPs zeigte eine Verschiebung der Absorptionskante. Diese Verschiebung deutet auf die Verringerung der Strukturdefekte im Kristallgitter und eine erfolgreiche Dotierung (Al^{3+} , 1.0 at.%). Zusätzlich konnte durch Leitfähigkeitsmessungen (σ (S/cm)) derselben Schichten festgestellt werden, dass die Leitfähigkeit (σ (S/cm)) der Al^{3+} dotierten ZnO-NPs Schichten im Gegensatz zu den reinen ZnO-NPs Schichten deutlich verbessert ist. Alle diese Ergebnisse bestätigen, dass die Solvothermalsynthese eine erfolgreiche Methode zur Dotierung von ZnO-NPs darstellt.

8.2 Alternativen zu den kolloidalen ZnO-NPs

Die klassische Sol-Gel-Methode beinhaltet mehrere Nachteile auf. Die Bildung der kondensierten Verbindungen ist mit dem Regulieren des pH-Wertes, mit der Erhöhung der Temperatur und mit der Änderung der Oxidationszahl verbunden. Die Gegenionen sind in der Lage die Struktur, die Morphologie und die Zusammensetzung der synthetisierten Produkte zu beeinflussen [15, 68].

Ein anderes Problem ist, dass die durch diesen Prozess hergestellten kolloidalen ZnO-NPs nach ihrer Redispergierung in den gewünschten organischen Lösungsmitteln nicht lange stabil bleiben und ausfallen. Außerdem sind die Reaktionstemperaturen sehr niedrig und damit nicht genug thermische Energie vorhanden, um eine erfolgreiche Dotierung zu gewähren.

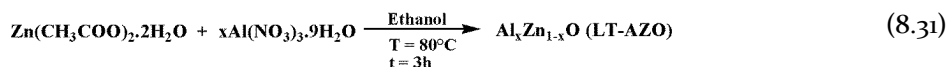
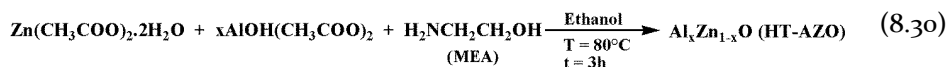
Die Solvothermalsynthese eignet sich sehr gut ZnO-NPs mit definierter Morphologie und Größe herzustellen. Die Verwendung von moderaten Temperaturen (50°C – 200°C) und geschlossenen Reaktionsbehältern ermöglicht eine erfolgreiche Dotierung der ZnO-NPs. Trotzdem tendieren die redispergierten undotierten und dotierten ZnO-NPs zur Ausbildung von Agglomeraten in organischen Lösungsmitteln.

Um dies zu umgehen, kann eine Precursorlösung oder kolloidale TiO₂-Nanopartikel verwendet werden.

8.2.1 Herstellung von Al³⁺ dotierten ZnO-Precursorlösungen via Sol-Gel-Synthese (ohne Fällung)

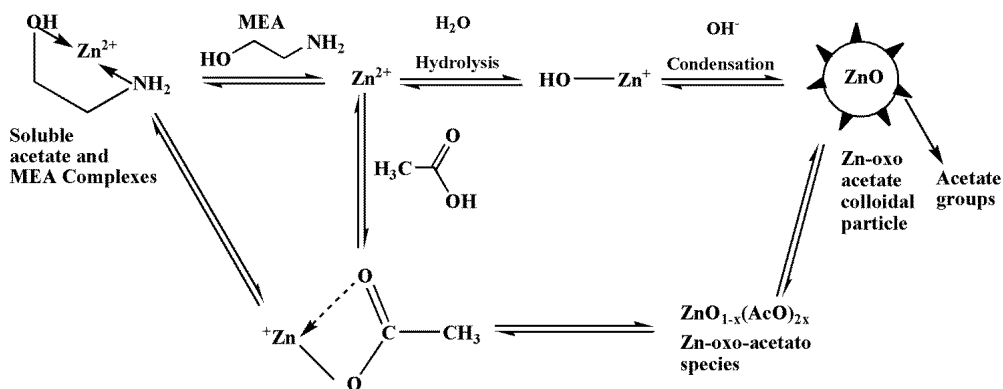
Die meist verbreiteten Syntheserouten von undotierten ZnO oder Al³⁺ dotierten ZnO Precursorlösungen sind Methoden, welche von Ohyama *et al.* [42] oder Alam und Cameron [45] beschrieben wurden.

Eine typische Synthese beginnt mit dem Auflösen von Zinkacetat-Dihydrat (Zn(Ac)₂·2H₂O) in einem organischen Lösungsmittel, wie z.B. 2-Methoxyethanol, Isopropanol oder Ethanol. Um das gewünschte Dotierungsniveau zu erreichen, löst man die Al³⁺ Ausgangsverbindungen, wie Aluminiumnitrat-Nonahydrat (Al(NO₃)₃·9H₂O), Aluminiumacetat (HOAl(CH₃COO)₂), Aluminiumchlorid (AlCl₃) oder Aluminiumchlorid-Hexahydrat (AlCl₃·6H₂O) zusammen mit dem Zinkacetat-Dihydrat in einem organischen Lösungsmittel unter der Anwesenheit von Stabilisatoren (Monoethanolamin (MEA) oder Diethanolamin (DEA)) (Gl. 8.30 und Gl. 8.31).



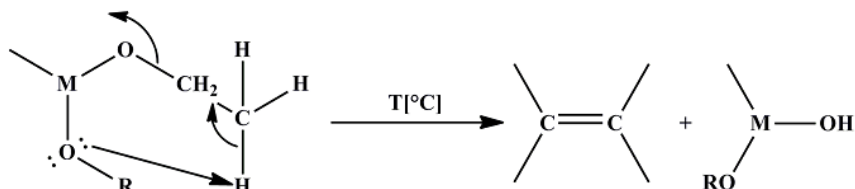
Die Reaktionsmischungen aus Zinkacetat-Dihydrat ($\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oder Zinkacetat (ZnAc_2), Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) und Alkanolamine liefern klare und transparente Lösungen. Die Rolle der Alkanolamine ist vielseitig. Als Additiv (Zusatzstoffe mit mindestens einer funktionellen Gruppe) erleichtern sie die Auflösung des Zinkacetats (ZnAc_2) im alkoholischen Lösungsmittel und können zusätzlich als Basen, Säuren oder Chelatliganden fungieren [14].

Im Fall von Monoethanolamin (MEA) existieren zwei Möglichkeiten für die Koordination des Liganden (MEA) an das Zinkatom (Zn^{2+}): (1) Als Chelatligand und (2) Überbrückung von zwei Zinkatome. Es wurde entsprechend, folgender Reaktionsmechanismus für eine Precursorlösung aus Zinkacetat-Dihydrat ($\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) und Monoethanolamin (MEA) vorgeschlagen. In diesem Medium erfolgen die Hydrolyse ($[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Zn}^{2+}] = 2$) und die Kondensation der Zn^{2+} -Kationen relativ langsam aufgrund der niedrigen Wassermengen im Zinksalz. Monoethanolamin (MEA) dient als Komplexbildner und kann die Kondensation von Zn^{2+} verlangsamen. Dagegen ist der pH-Wert in Anwesenheit des Amins höher, was die Ausbildung von ZnO begünstigt. Die Acetatgruppe spielt auch eine wichtige Rolle bei der Komplexierung von Zn^{2+} in Kombination mit MEA (Schema: 8.1.) [14].



Schema 8.1: Die chemischen Reaktionen, die in der Lösung ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) stattfinden. Die Hydrolyse und die Kondensation sind durch die Temperatur angetrieben [14]

Drei nukleophile Spezies (MEA , OH^- und CH_3COO^-) konkurrieren um das Lewis-Säure-Zentrum (Zn^{2+}). Wenn die Hydroxylgruppe (OH^-) angreift, dann bilden sich kleine Zink-Oxo-Acetat-Oligomere. Diese entstehen schrittweise, während der Hydrolyse und des Alterungsprozesses der Zn-MEA oder Zn-OCOCH_3 Komplexe. Die zunehmende Kondensation der hydrolytischen Reste führt dann zu Kolloiden oder Niederschlägen [14]. Die Konvertierung dieser Precursorlösungen zu den entsprechenden Metalloxiden kann dann durch die Auswahl der gewünschten Temperatur ($^\circ\text{C}$) erfolgen. Diese thermische Zersetzung beinhaltet zum Beispiel für die Metallalkoxid-Carboxylat-Precursor eine nichthydrolytische Hydroxylierungsreaktion. Durch eine cyclische Eliminierungsreaktion mit der Abspaltung von Alkenen ($\text{C}=\text{C}$) werden die Hydroxylgruppen gebildet (s. Schema: 8.2.) [15, 38].



Schema 8.2: Thermale Zersetzung der Metallalkoxid-Carboxylat-Precursor [38]

Dieser Reaktionstyp ist mehr für die metallorganischen chemischen Gasphasenabscheidungsprozesse (MOCVD) relevant, jedoch ist der thermische Abbau von restlichen Alkoxidgruppen in nichthydrolytische Gele während der Temperaturbehandlung sehr wahrscheinlich [38]. FTIR-Spektroskopie (VERTEX Spektrometer, Bruker Optik GmbH) wurde eingesetzt, um die chemische Zusammensetzung der beiden hergestellten AZO-Precursorlösungen (HT-AZO und LT-AZO) zu ermitteln (Abb.8.20).

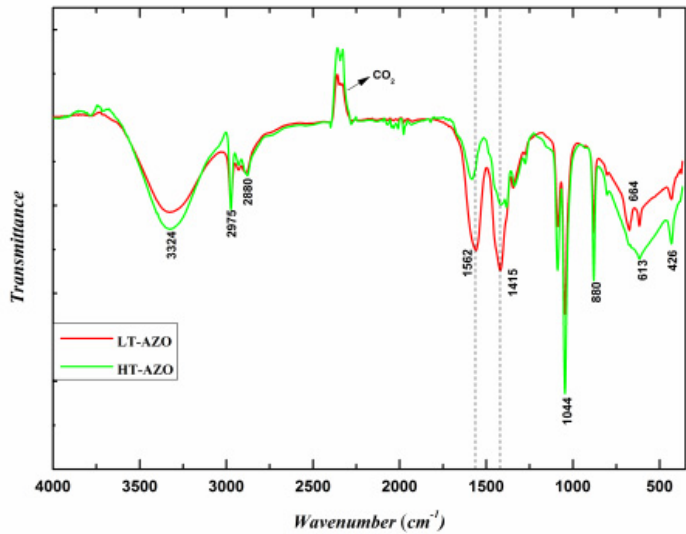


Abb. 8.20: FTIR-Spektren der Precursorlösungen: (a) HT-AZO (grüne Kurve) und (b) LT-AZO (rote Kurve)

Im FTIR-Spektrum dominieren die Schwingungsbanden des verwendeten Lösungsmittels (C_2H_5OH). Die folgende Tabelle 8.6 fasst die auftretenden Valenzschwingungen zusammen.

Tab. 8.6: Die ermittelten Valenzschwingungsbanden der funktionellen Gruppen aus den FTIR-Spektren.

Schwingung	Wellenzahl (cm⁻¹)	Schwingung	Wellenzahl (cm⁻¹)
$\nu_s(-OH)$	3324	$\nu_s(-C-O-C)$	1044
$\nu_s(-CH_3/CH_2)$	2975	$\delta(-CH_3)$	880
$\nu_s(-CH_2(CH_3))$	2880	$\delta(-CH_2)$	664
$\nu_s(C=O)$	1562	$\delta(-CH_2)$	614
$\nu_s(C-O)$	1415	$\nu_s(Zn-O)$	426

Die Streckschwingungen des Zinkoxids ($\nu_s(ZnO)$) bei 426 cm^{-1} sind für alle zwei Proben deutlich zu erkennen. Die Schwingungen der Acetatgruppe ($\nu_s(C=O)$) bei 1562 cm^{-1} und ($\nu_s(C-O)$) bei 1415 cm^{-1} sind im Fall der LT-AZO-Precursorlösung besser ausgeprägt als für die HT-AZO-

Precursorlösung. Dagegen sind die Streckschwingungen ($\nu_s(-OH)$) und ($\nu_s(-C-O-C)$) für HT-AZO eindeutig stärker als die vom LT-AZO. Der Grund dafür ist die Zusammensetzung der beiden Lösungen. Die HT-AZO-Lösung enthält außer Aluminiumacetat ($HOAl(CH_3COO)_2$, basic) als Dotierquelle noch zusätzlich Monoethalammin (MEA), welches als Stabilisator und Ligand dient. In Gegensatz dazu enthält die LT-AZO Lösung nur Aluminiumnitrat ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) als Dotierquelle (Al^{3+}). Die Abb. 8.21 repräsentiert die PL-Spektren (JASCO FP-8500) der synthetisierten Al^{3+} dotierten ZnO-Precursorlösungen (HT-AZO und LT-AZO). Alle Spektren wurden bei einer Anregungswellenlänge (λ_{ex}) von 320 nm aufgenommen.

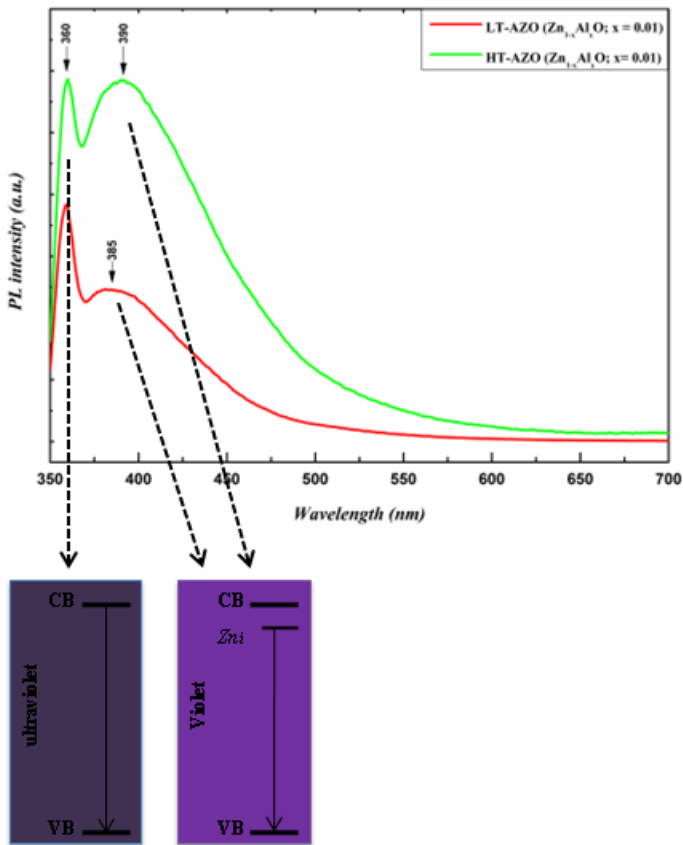


Abb. 8.21: Raumtemperatur-Photolumineszenz-Spektren (PL) der Precursorlösungen (HT-AZO und LT-AZO)

Eine ultraviolette (UV) Emission bei ~ 360 nm (3.44 eV) tritt für alle zwei Proben auf. Diese ultraviolette (UV) Emission stammt aus dem Übergang der Elektronen (e^-) vom Leitungsband (CB) zum Valenzband (VB). Die HT-AZO-Precursorlösung besitzt eine breite violette Emission bei ~ 390 nm (3.18 eV). Dagegen weist die LT-AZO-Precursorlösung eine violette Emission bei ~ 385 nm (3.22 eV) auf. Sie entsteht durch den Übergang der Elektronen (e^-) vom Zn_i -Zustand zum Valenzband (VB) [63].

Weitere strukturelle, morphologische, optische und elektrische Charakterisierungen der beiden Al^{3+} dotierten ZnO-Precursorlösungen (HT-AZO und LT-AZO) finden Sie im Abschnitt (8.5. *Zersetzungsmechanismen von metalloxidischen Zwischenschichten und Stabilität der invertierten organischen BHJ Solarzellen*).

8.2.2 Herstellung von kolloidalen TiO_2 -NPs via nichthydrolytische Lösungsmittel-gesteuerte Synthese

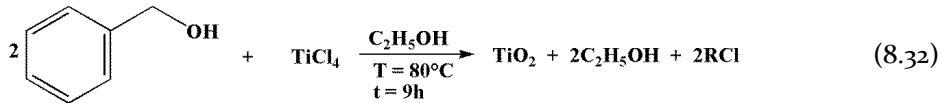
Mehrere nichthydrolytische Sol-Gel-Methoden, bei welchen $Ti(OiPr)_4$, $TiCl_4$, $Ti(OnBu)_4$ und $Ti(OtBu)_4$ in Kombination mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Toluol ($C_6H_5CH_3$), Aldehyde (RCHO), Ketone (R_2COR), Ethanol (C_2H_5OH), Benzylalkohol, 1,4-Butandiol ($C_4H_{10}O_2$) oder n-Butanol ($C_4H_{10}O$) verwendet werden können, ermöglichen vielseitige Reaktionssysteme für die Herstellung von kristallinen kolloidalen TiO_2 -Nanopartikeln. Die meisten dieser Synthesen finden in einem geschlossenen Druckbehälter (Autoklav) statt und sind als Solvothermalsynthesen bekannt [60, 64, 68].

Besonders hat sich ein Lösungsmittel nämlich Benzylalkohol ($C_6H_5CH_2OH$) als sehr zuverlässig bei den Synthesen von kristallinen metalloxidischen Nanopartikeln (MeO_x -NPs) in der sogenannten „benzyl alcohol route“ Methode bewährt. Diese Eintopfreaktion führt zu einer kontrollierten Metalloxydausbildung durch Verwendung verschiedener Metallkomplexe (Chloride, Alkoxide, Acetate, Acetylacetonate) in Benzylalkohol, wobei Benzylalkohol als Lösungsmittel, Ligand und Reaktant fungieren kann [64, 65].

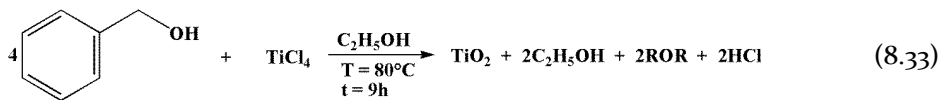
Von den genannten Metallkomplexen hat sich Titaniumtetrachlorid als Startprecursor etabliert und ist häufig für die Synthesen von kristallinen kolloidalen TiO_2 -NPs eingesetzt. Alle Reaktionen können bei Temperaturen unter dem Siedepunkt des verwendeten organischen Lösungsmittels mit Standardlaborgeräten durchgeführt werden [58].

Brutto-Reaktionsgleichungen

(1) Alkylhalogenid-Eliminierung:

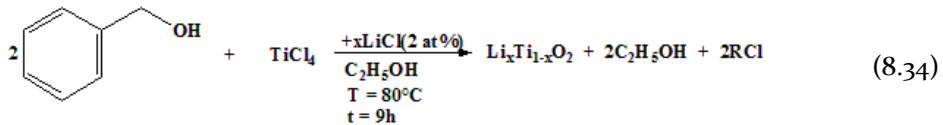


(2) Ether-Eliminierung:

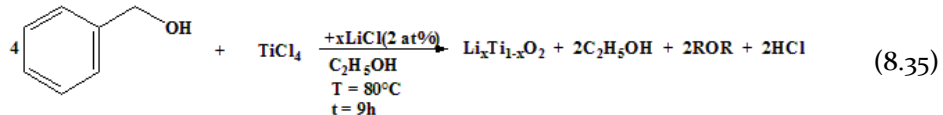


Dotierung mit Fremdionen:

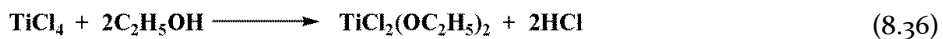
(1) Alkylhalogenid-Eliminierung:



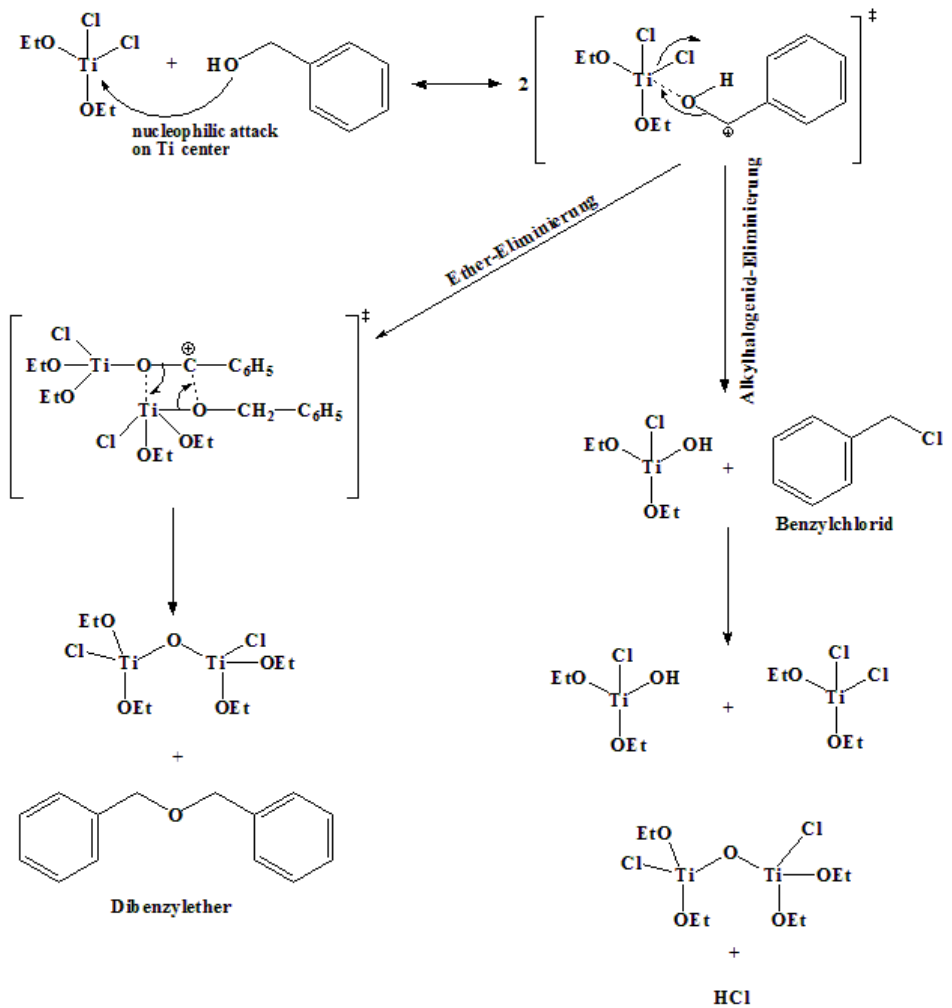
(2) Ether-Eliminierung:



In der Synthese von TiO_2 -NPs finden zwei mögliche Reaktionsmechanismen statt: (1) Alkylhalogenid-Eliminierung und (2) Ether-Eliminierung. Zuerst aber reagieren die Edukte TiCl_4 und Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) zu $\text{TiCl}_2(\text{OEt})_2$ (Gl. 8.36) [64].



Danach erfolgt der nukleophile Angriff auf das Titaniumzentrum (Ti) des Komplexes ($\text{TiCl}_2(\text{OEt})_2$) (s. Schema: 8.3.).



Schema 8.3: Synthesewege zur Herstellung von TiO_2 -NPs:
 (1) Alkylhalogenid-Eliminierung und (2) Ether-Eliminierung

Mittels *in situ* FTIR-Spektroskopie wurde die Reaktionskinetik bestimmt. Beide Reaktionen verlaufen nach einer Kinetik 1.Ordnung und unabhängig voneinander [64].

Der Vorteil dieses vielseitige Reaktionssystem besteht darin, dass man keine höheren Temperaturen, keine organischen Liganden oder Peptide braucht, um die einkristallinen Nanopartikel zu synthetisieren [60, 64]. Die kristalline Phasenzusammensetzung der synthetisierten TiO_2 -NPs mit (Li^+ (2.0 at.%) und ohne Dotierung wurde mittels Pulverröntgendiffraktometrie (XRD: X'PERT MPD 3040) unter Verwendung von $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) im Bereich zwischen 20° und 75° (2θ) bestimmt (Abb.8.22).

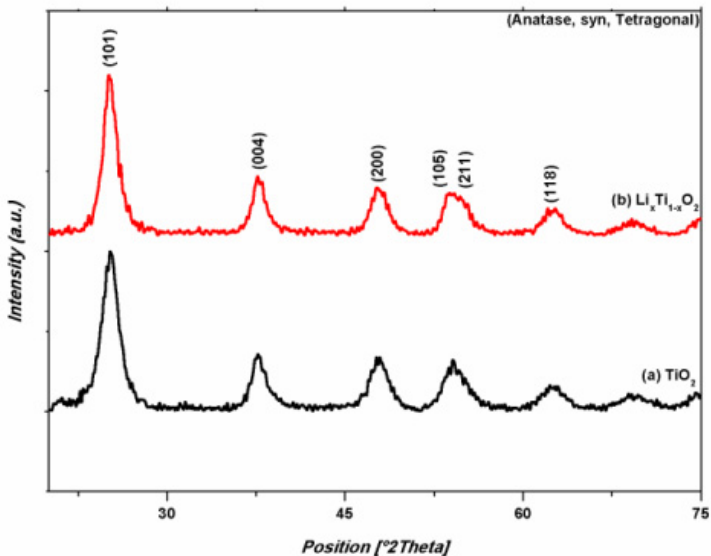


Abb. 8.22: Pulverröntgendiffraktometriespektren (XRD): (a) TiO_2 -NPs und (b) $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -NPs

Die Lage der Peaks bestätigt, dass die kollektiven TiO_2 -Nanopartikel als auch die dotierten kollektiven $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ (Li^+ , 2.0 at.%) Nanopartikel die tetragonale syn-Anataskristallstruktur (Raumgruppe: $D_{4h}^{19}-I_{41}/amd$) besitzen, entsprechend JCPDS card N°00-021-1272. Man beobachtet keine Verschiebungen der Peakspositionen oder Änderungen in der Peaksintensität. Daraus kann man schließen, dass aus dem XRD-Spektrum keine nennenswerte Veränderungen in der lokalen Struktur rund um Ti^{4+} nach der Li^+ -Dotierung zu erkennen sind.

Die mittlere Kristallitgröße wurde durch die Debye-Scherrer-Gleichung ($D_p^{\text{hkl}} = 0.9 \times \lambda / (\beta \times \cos\theta)$) übermittelt (s. Tabelle: 8.7).

Tab. 8.7: Die berechnete mittlere Partikelgröße (in nm) der TiO_2 -NPs und der $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -NPs

Ebene (hkl)	TiO_2 -NPs	$\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -NPs
101	6	6.6
200	6	6.3
Mittelwert D_p^{hkl} (nm)	6	6.5

Die mittlere Kristallitgröße für die reinen TiO_2 -NPs ist ~ 6 nm und für die dotierten $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -NPs liegt bei ~ 6.5 nm.

Die, im Ramanspektrum (FT-Raman-Spektrometer RFS100, 1064 nm Laseranregung, Ge-NIR-Detektor) auftretenden Schwingungsbanden (157 cm^{-1} , 405 cm^{-1} , 510 cm^{-1} , 640 cm^{-1}) bestätigen deutlich die Anataskristallstruktur der TiO_2 -Nanopartikeln. Die Banden bei 1009 cm^{-1} , 1604 cm^{-1} und 3064 cm^{-1} deuten auf sehr kleine Lösungsmittelmengen (BzOH) im kristallinen TiO_2 -Pulver hin. Man kann sie vernachlässigen, weil ihre Intensitäten sehr klein sind (Abb.8.23).

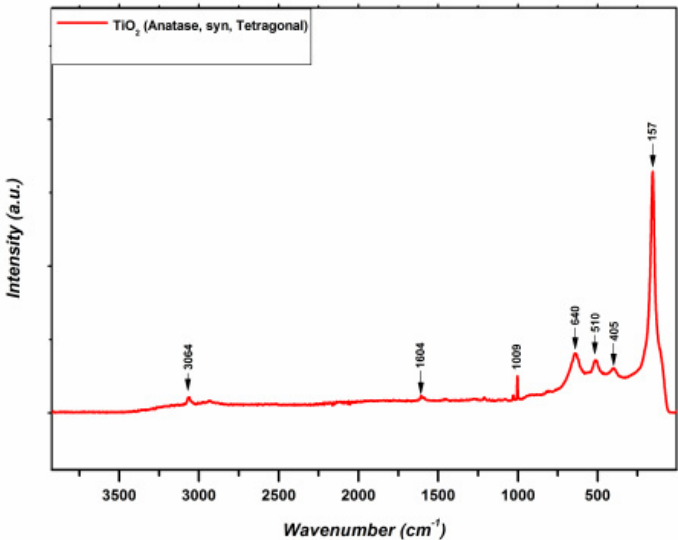


Abb. 8.23: Ramanspektrum der reinen TiO_2 -NPs

Die morphologischen Merkmale sowie die Wechselwirkungen der chemischen Bindungen der synthetisierten TiO_2 -NPs und $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -NPs wurden via FTIR-Spektroskopie (VERTEX Spektrometer, Bruker Optik GmbH) analysiert. Zuerst untersuchte man zwei Lösungen der beiden Materialien, die in Ethanol dispergiert wurden (Abb.8.24).

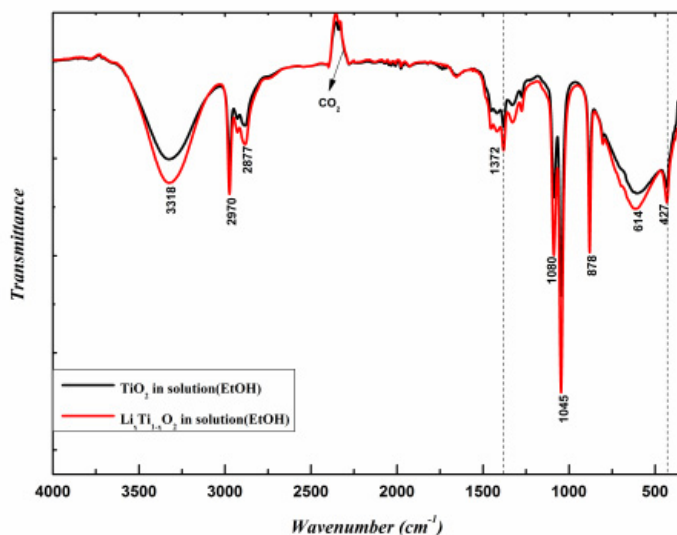


Abb. 8.24: FTIR-Spektren der TiO_2 -NPs und der $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -NPs in Lösung (EtOH)

In den beiden FTIR-Spektren (Lösung) dominieren die Schwingungsbanden des Lösungsmittels ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Man erkennt die Streckschwingung ($\nu_s(-\text{OH})$) der Hydroxylgruppe bei 3318 cm^{-1} . Die Absorptionspeaks bei 2970 cm^{-1} und 2877 cm^{-1} deuten auf symmetrische bzw. antisymmetrische Streckschwingungen ($\nu(-\text{CH}_2)$) der Methylengruppen ($-\text{CH}_2-$). Die Peaks bei 1372 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} und 1045 cm^{-1} kann man die Streckschwingungen ($\nu_s(\text{C}-\text{O})$) des Ethanols zuordnen. Die Deformationsschwingungen ($\delta(-\text{CH}_3)$) der Methylgruppe tauchen bei 878 cm^{-1} und 614 cm^{-1} . Die schmalen Banden bei 427 cm^{-1} gehören zu den Streckschwingungen ($\nu_s(\text{Ti}-\text{O})$) der Ti-O-Bindung.

Aus den dispergierten TiO_2 -NPs, und $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -NPs ($x = 0.02$) wurden Schichten mittels Rakeln hergestellt und für 10 min bei einer Temperatur von 150°C getempert. Die Abb.8.25 zeigt das FTIR-Spektrum der ausgeheizten Metalloxidschichten.

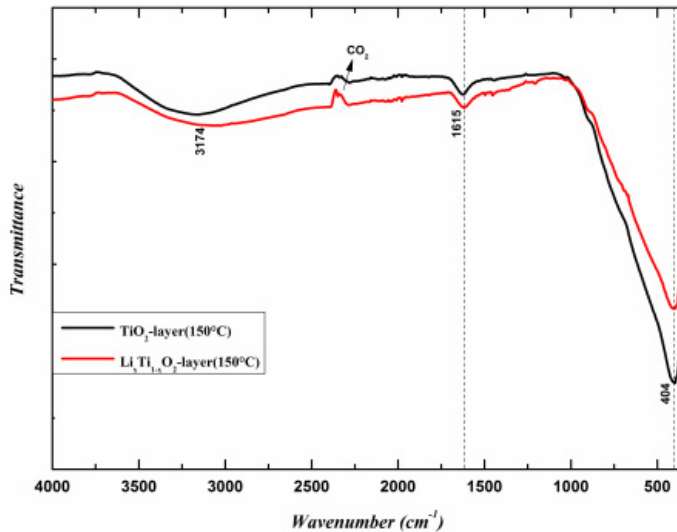


Abb. 8.25: FTIR-Spektren der hergestellten Schichten aus TiO_2 -NPs und aus $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -NPs

Nach der Temperaturbehandlung (150°C) entfernt man vollständig das Lösungsmittel ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Deutlich zu sehen sind die Streckschwingungen ($\nu_s(\text{Ti-O})$) der Ti-O-Bindung für die beiden Proben. Offensichtlich besitzen die Partikel Adsorbat-freie Oberflächen. Die Schwingungspeaks bei 3174 cm^{-1} ($\nu_s(\text{-OH})$) und bei 1615 cm^{-1} ($\nu_s(\text{C=C})$) weisen auf, wie schon im Ramanspektrum zu beobachten ist, dass kleine Lösungsmittelmengen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$) vorhanden sind.

Die Abb.8.26 zeigt die UV-Vis-Spektren der undotierten (TiO_2 -NPs in Ethanol) bzw. dotierten ($\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -NPs in Ethanol) Titandioxidkolloide.

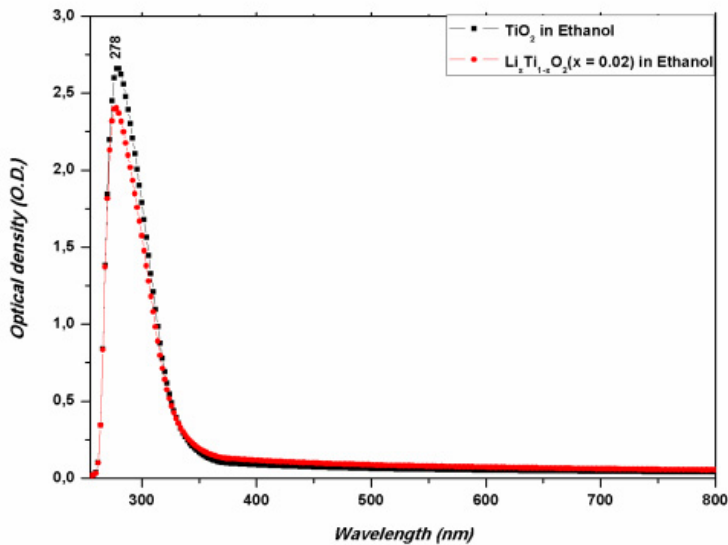


Abb. 8.26: UV-Vis-Absorptionsspektren der undotierten und dotierten (Li^+ , 2.0 at.%) TiO_2 -NPs in Lösung (EtOH)

Die UV-Vis-Spektren (UV-Vis-NIR Spektrometer, Perkin-Lambda 950) zeigen, dass die Intensität der Absorption für die reinen TiO_2 -NPs größer als die Intensität der Absorption der dotierten $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -NPs ist. Je kleiner die Partikel, desto größer die Anzahl der Partikel pro Volumeneinheit. Deshalb beobachtet man eine erhöhte Absorption für die reine TiO_2 -NPs. Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit den berechneten Partikelgrößen aus dem XRD Spektrum. Die TiO_2 -NPs weisen eine kleinere Kristallitgröße (~ 6 nm) auf als die dotierten $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -NPs, die eine Kristallitgröße von ~ 6.5 nm aufweisen.

Aus der Transmission der beiden Schichten (TiO_2 und $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$), die mehr als 94% in sichtbaren Bereich beträgt, wurden anhand der Tauc-Relation ($\alpha \cdot h\nu \sim A(h\nu - E_g)^n$) die Bandlücken der beiden Materialien bestimmt (Abb.8.27).

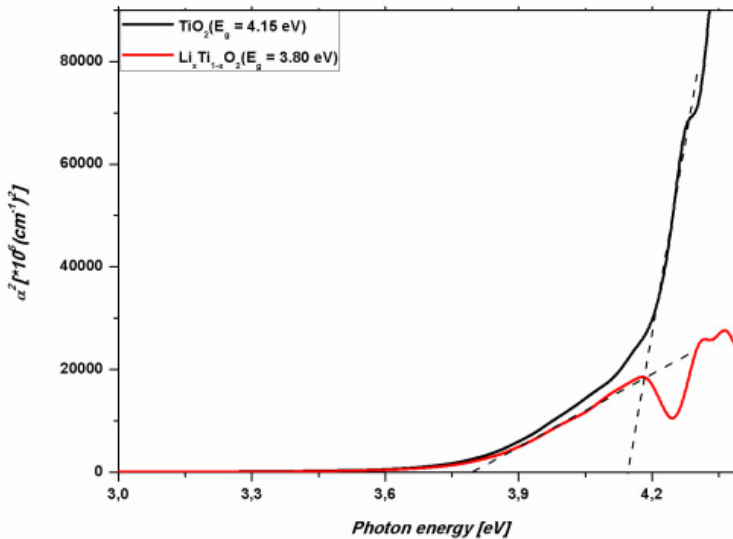


Abb. 8.27: Die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten (α^2) von der einfallenden Photonenenergie ($h\nu$) der nanopartikulären TiO_2 und $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ Schichten

Durch die Dotierung (Li^+ , 2.0 at.%) oder den Einfluss der zwei konkurrierenden Effekte (B-M-Effekt und BGN-Effekt) bedingt, stellt man fest, dass die Bandlücke (E_g) des Titandioxids (TiO_2 , $E_g = 4.15 \text{ eV}$) verkleinert wird ($\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$, $E_g = 3.80 \text{ eV}$).

Zusätzlich wurde die Photolumineszenz (PL, JASCO FP-8500) der beiden Materialien bei Raumtemperatur analysiert. Die Spektren wurden bei einer Anregungswellenlänge (λ_{ex}) von 320 nm aufgenommen (Abb.8.28). Beide Proben bestehen aus einem ultravioletten (UV) Emissionspeak bei $\sim 390 \text{ nm}$ (3.18 eV), wobei die Emissionsintensität der dotierten Probe, vielleicht durch den Dotierstoff (Li^+) bedingt, kleiner ist. Die UV-Emission betrachtet man als Folge eines Band-Band-Übergangs vom Hostmaterial, nämlich TiO_2 . Dieses Emissionsband erscheint aufgrund eines, durch die Phononen unterstützten indirekten Übergangs der X-Kante zum Γ -Zentrum der Brillouin-Zone (X_{1b} zu Γ_3) [84].

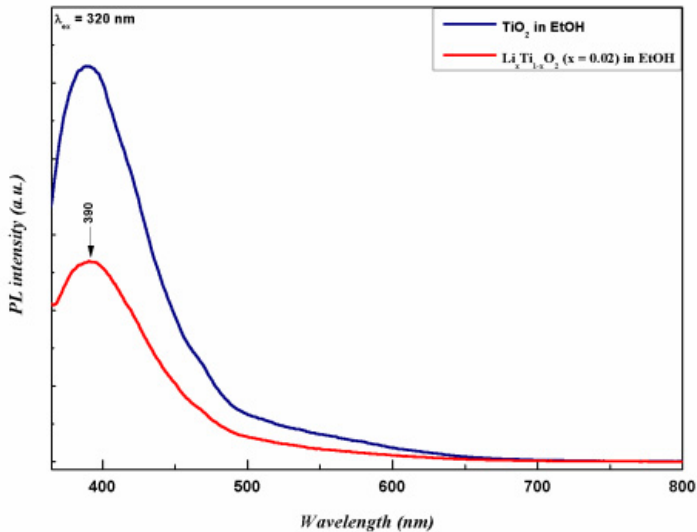


Abb. 8.28: Raumtemperatur-Photolumineszenz-Spektren (PL) der kolloidalen TiO_2 -NPs und $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -NPs in Lösung (EtOH)

Die Emission der Schichten aus undotierten (TiO_2 -NPs) und dotierten ($\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -NPs) Nanopartikeln wurde untersucht (Abb.8.29). Hier beobachtet man keine Verschiebung der Emissionspeaks, aber mal wieder eine niedrige Emissionsintensität der dotierten Schicht. Die Emissionsspektren bestehen aus zwei ultravioletten Bändern 371 nm (3.34 eV) und 396 nm (3.13 eV), einem violetten Band bei 419 nm (2.96 eV), einem blauen Band bei 467 nm (2.66 eV) und einem grünen Band bei 553 nm (2.24 eV), aber nur für die undotierte Probe (TiO_2 -NPs). Die ultraviolette Emission stammt aus dem Band-Band-Übergang des Hostmaterials (TiO_2). Der Emissionspeak bei 419 nm deutet auf die sogenannten „self trapped“ Exzitonen (STE), die in den TiO_6 -Oktaedern lokalisiert sind. Diese „self trapped“ Exzitonen (STE) entstehen bei der Wechselwirkung der Elektronen (e^-) lokalisiert in den 3d-Orbitalen mit den Defektelektronen (h^+) der 2p-Orbitalen im TiO_2 . Ob diese Exzitonen (STE) in den Oktaedern lokalisiert werden, hängt von der Kompaktheit der Oktaedern (TiO_6) und von der Einschränkung des Exzitonsübergangs ab. Die Emission bei 467 nm kann man die Defektzentren, die mit den Sauerstoff-Vakanzen (V_O) verbunden sind, zuschreiben. Sie entsteht beim Ladungsträgerübergang vom Ti^{3+} zum Sauerstoffanion im oktaedrischen Komplex (TiO_6^{2-}). Die grüne Emission bei 553 nm entsteht, wenn zwei

Elektronen ($2e^-$) von den Defektzentren, in diesem Fall die Sauerstoff-Vakanzen abgefangen sind [84].

Die verringerte Emissionsintensität und die fast gelöschte grüne Lumineszenz der dotierten ($\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -NPs) Probe wurden als Folge der Bildung einer großen Zahl von nichtstrahlenden Zentren durch die Dotierung (Li^+) betrachtet, die dann als Lumineszenzlöcher dienen [84].

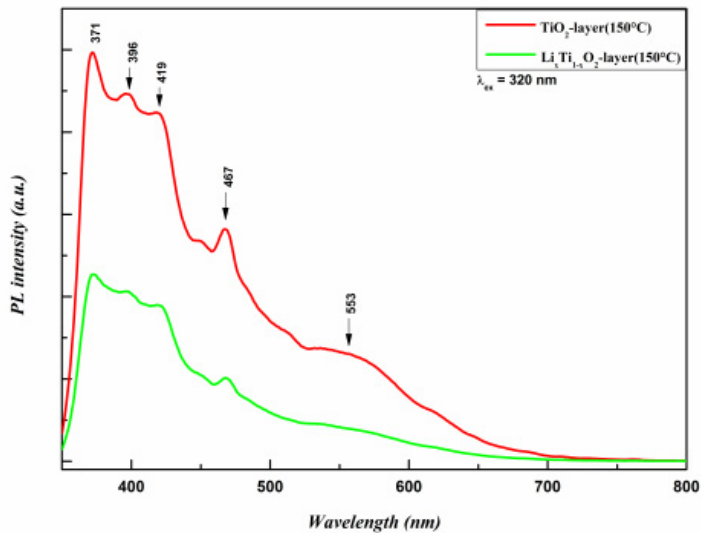


Abb. 8.29: Raumtemperatur-Photolumineszenz-Spektren (PL) der nanopartikulären TiO_2 und $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ Schichten, behandelt bei 150°C an der Luft

Die Umsetzung von Titantetrachlorid (TiCl_4) mit Benzylalkohol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$) ermöglicht die Herstellung von hochkristallinen undotierten TiO_2 -NPs und Li^+ dotierten TiO_2 -NPs in der Anatas-Modifikation. Das Verhältnis von TiCl_4 zu Benzylalkohol wie auch die Reaktionsbedingungen ($T = 80^\circ\text{C}$, $t = 9\text{h}$) führen zu Kristallitgröße zwischen 6 und 6,5 nm. Die durchgeführten XRD Messungen sowie die FT-Raman-Spektroskopie bestätigen diese Ergebnisse.

Die Transmissionsmessungen (%T) der Schichten aus TiO_2 -NPs und $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -NPs zeigen eine Verkleinerung der Bandlücke für die dotierten $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -NPs im Vergleich zu TiO_2 -NPs. Die FTIR-Spektroskopie stellte fest, dass die Oberfläche der temperaturbehandelten Schichten (150°C) aus TiO_2 -NPs und $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -NPs relativ sauber ist und sehr wenige Überreste vom Lösungsmittel ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$) beinhaltet. Die Emissionsspektren

der undotierten TiO_2 -NPs und dotierten $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -NPs in Lösung weisen nur eine ultraviolette Emission, im Gegensatz dazu zeigten die Schichten aus diesen beiden hergestellten Materialien deutlich mehr Defekte im sichtbaren Bereich (blau und grün).

8.3 Voraussetzungen für metalloxidische Interfacematerialien

In den letzten Jahren wurden bedeutende Fortschritte im Bereich der metalloxidischen Grenzflächen als Ladungstransportschichten oder als Ladungsextraktionsschichten für effiziente organische Solarzellen erzielt. In diesem Abschnitt wird der Fokus auf die neuesten Entwicklungen des Designs und der Anwendung von metalloxidischen Zwischenschichten in organischen BHJ Solarzellen, vor allem in invertierten organischen BHJ Solarzellen (ioBHJ) gelegt [15].

Es ist bekannt, dass Metalloxide (MeO_x) eine große Bandlücke mit einem höheren Anteil an Elektronen (e^-) im Leitungsband (CB) besitzen. Um ihr Verwendungszweck zu erfüllen, muss eine sorgfältige Abstimmung der elektrischen Leitfähigkeit (σ) und der Transmission (%T) gefunden werden, aber auch eine stabile, reproduzierbare Chemie. Weiterhin wird durch die Reduktion des Widerstandes, eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration und der Mobilität erreicht. Die Steigerung der Mobilität scheint keine negativen Effekte zu haben und ist wohl eine gute Methode. Generell sind die Zwischenschichten aus Metalloxiden multifunktional [15, 80]. Zu Ihren wichtigsten Eigenschaften zählen:

- (1) Bevorzugte Ausbildung eines ohmschen Kontakts an der Grenzoberfläche (Elektroden/aktive Schicht) [81]

In organischen BHJ Solarzellen ist die erreichbare maximale Leerlaufspannung (V_{OC}) von dem Unterschied zwischen den Quasi-Fermi-niveaus der photoinduzierten Löcher ($E_{F,h+}$) im Donor und der photoinduzierten Elektronen ($E_{F,e-}$) im Akzeptor abhängig (abgebildet, als V_{OC1} in Abb.8.30). Es entsteht ein Ohmkontakt mit der Kathode und Anode. Wenn aber ein Schottkykontakt an der Grenzfläche (Elektroden/aktive Schicht) gebildet wird, dann wird V_{OC} reduziert. Das Ausmaß der Reduktion wird durch das statische innere elektrische Feld in der Solarzelle bestimmt. Das Feld selbst kann man als den Unterschied zwischen den Arbeitsfunktionen der Elektroden betrachten (V_{OC2} in Abb.8.30) [81].

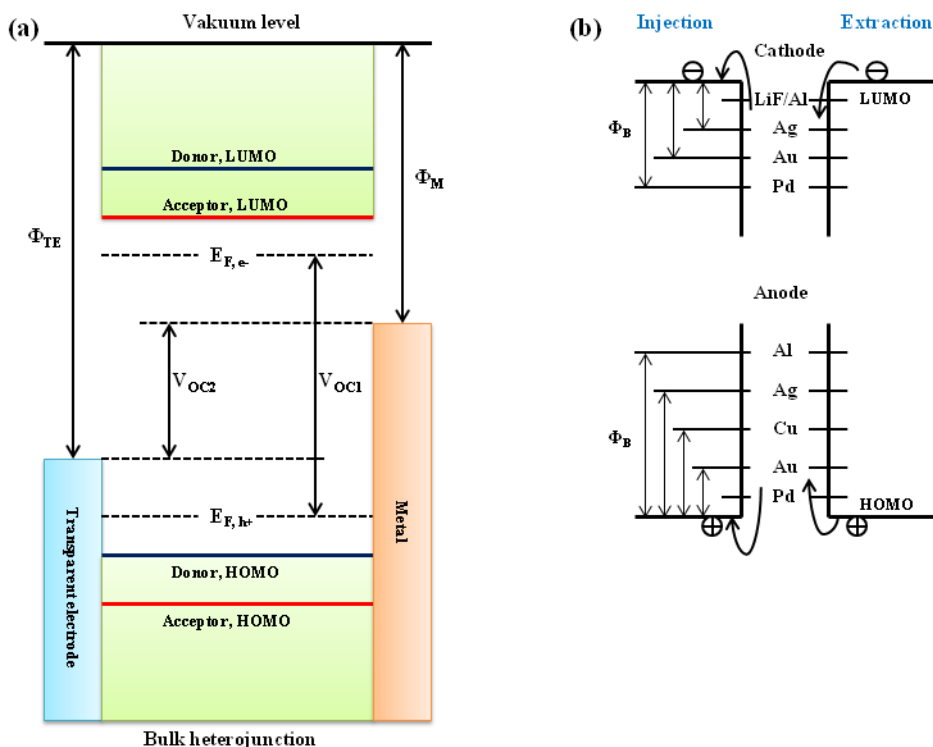


Abb. 8.30: Energieniveau-Diagramm der organischen BHJ Solarzelle bestehend aus transparenter Elektrode/aktiver Schicht/Metallelektrode. (b) Schematische Darstellung des Interface zwischen die organische Schicht und den verschiedenen Metallkathoden (oben) bzw. Metallanoden (unten) [81]

Ein besseres Verständnis der elektronischen Grenzflächenstruktur und die Einstellung der Energieniveaus an der Grenzfläche (Elektroden/aktive Schicht) in der BHJ Solarzelle ist sehr wichtig, um das Design der Kontakte und die Ladungstrennung zu verbessern. Die Natur des elektrischen Kontakts zwischen den Elektroden und die aktive Schicht, ist sehr kompliziert und kann durch Effekte, wie Ladungstransport, Bildung von Dipolen oder Zwischenzuständen beeinflusst werden [81].

Die meist betrachteten Grenzflächeneffekte für OPVs (organische Photovoltaik) sind die Fermi-niveausverschiebungen der Elektroden zum negativen Integer-Ladungstransportzustand (E_{ICT^-}) des Akzeptors (E_{F, e^-}) und zum positiven Integer-Ladungstransportzustand (E_{ICT^+}) des Donors (E_{F, h^+}) aufgrund des Transports der Elektronen (e^-) und der Defektelektronen (h^+) in der organischen Schichten. Dieses Integer-Ladungstran-

sport-(ICT)-Modell ist gut geeignet, wenn man lösungsprozessierte Zwischenschichten beschreiben möchte. Durch das ICT-Modell können drei mögliche Abläufe an der Grenzfläche (Substrat/aktive Schicht) betrachtet werden: (i) wenn die Arbeitsfunktion des Substrats kleiner als der E_{ICT^-} des organischen Halbleiters ist, dann werden die Elektronen (e^-) vom Substrat zum organischen Halbleiter mit einer Fermi-niveaushift zum E_{ICT^-} transportiert; (ii) wenn die Arbeitsfunktion des Substrats zwischen E_{ICT^-} und E_{ICT^+} liegt, dann erfolgt keine Fermi-niveaushift; (iii) wenn die Arbeitsfunktion des Substrats höher als der E_{ICT^+} des organischen Halbleiters ist, dann werden die Defektelektroden (h^+) vom Substrat zum organischen Halbleiter, mit einer Fermi-niveaushift zum E_{ICT^+} transportiert [81].

Ein ohmscher Kontakt an der Kathode kann durch die Auswahl einer Elektrode mit Arbeitsfunktion niedriger als die ICT-Energie des Akzeptors in der oBHJ Solarzelle erzeugt werden. Der Elektronentransfer von der Elektrode zum Akzeptor erfolgt mit der Fermi-niveaushift zum ICT^- . Ein ohmscher Kontakt an der Anode kann durch die Auswahl einer Elektrode mit Arbeitsfunktion höher als die ICT^+ -Energie des Donors in der oBHJ Solarzelle entstehen. Beim Transport der Defektelektroden (h^+) von der Elektrode zum Donor resultiert eine Fermi-niveaushift zum ICT^+ [81].

In diesem Sinne bietet die Anwendung von metalloxidischen Zwischenschichten einen effektiven Weg, um die Arbeitsfunktion der Elektroden zu ändern und einen ohmschen Kontakt zu produzieren.

(2) Verbesserte Ladungsselektivität der entsprechenden Elektroden [81]

Die Arbeitsfunktion der unteren und der oberen Elektroden kann durch die Verwendung von metalloxidischen Zwischenschichten modifiziert werden. Gleichzeitig werden die Trennung und die Selektivität der Ladungsträger durch die Anpassung des Fermi-niveaus vom Donor (E_{F, h^+}) oder vom Akzeptor (E_{F, e^-}) geändert. Deshalb kann man zwei verschiedene Typen von organischen BHJ Solarzellen herstellen. Zusätzlich verbessert die metalloxidische Zwischenschicht (MeO_x) die Ladungsselektivität an der Grenzfläche (Elektrode/aktive Schicht). Bei einer homogenen aktiven Schicht sind der Donor und der Akzeptor im Kontakt mit den beiden Elektroden. Das führt zu unerwünschter Rekombination der Exzitonen an den Elektroden und verringert die Stabilität der Zelle. Die Anwendung von metalloxidischen Zwischenschichten kann diese unerwünschte Rekombination minimieren und die Parameter (V_{OC} , J_{SC} und FF) werden verbessert [81].

Die idealisierte Bandstruktur der selektiven Ladungsträgerschicht in konventionellen und invertierten organischen Solarzellen ist in Abb.8.31 dargestellt. Die entsprechende Energie der beiden selektiven Ladungsträgerschichten soll gut auf dem Donor bzw. dem Akzeptor angepasst werden, um eine barrierenlose Extraktion der Elektronen (e^-) und der Löcher (h^+) zur Kathode und der Anode zu gewährleisten. Parallel sollen sie den Durchfluss der Elektronen (e^-) und der Löcher (h^+) zu der Kathode bzw. zu der Anode blockieren [81].

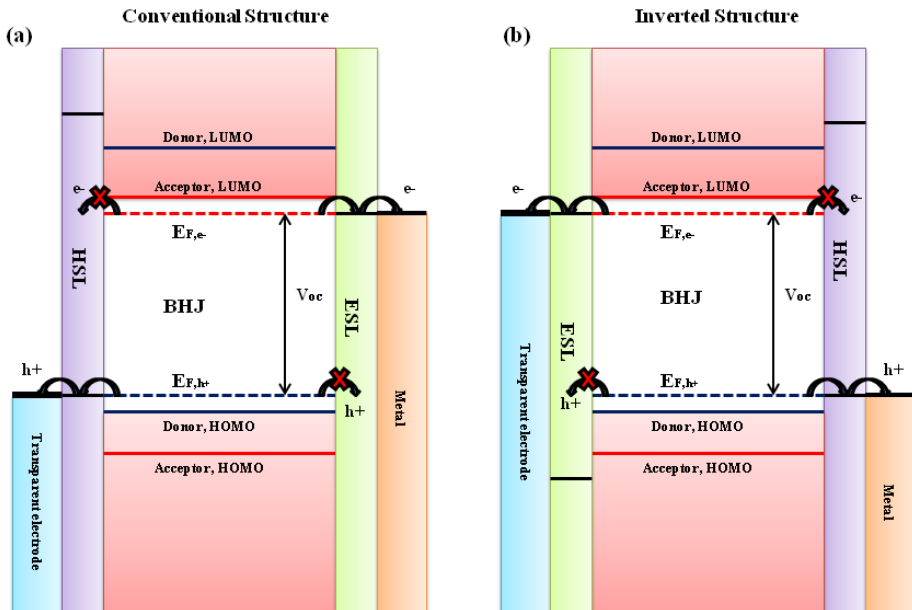


Abb. 8.31: Schematische Darstellung der Energieniveausausrichtung in den organischen BHJ Solarzellen mit Interfaceschichten, unterstützend ein ohmscher Kontakt und Ladungsselektivität auf den beiden Elektroden (a) konventionelle Architektur und (b) invertierte Architektur [81]

Weitere wichtige und unverzichtbare Eigenschaften sind: (3) eine große Bandlücke; (4) geeignete Leitfähigkeit, um die Widerstandsverluste zu verringern; (5) chemische und physikalische Stabilität, um unerwünschten Reaktionen an der Oberfläche der Elektroden zu verhindern; (6) bei niedrigen Temperaturen und aus der Lösung prozessierbar; (7) mechanisch robust und eine komplexe Prozessierung aus der Lösung zu unterstützen; (8) gute Eigenschaften der Filmformierung und (9) niedrige Herstellungskosten [15, 81].

Die Herausforderung liegt in der Herstellung von metalloxidischen Schichten, die alle diese Anforderungen erfüllen [15, 81].

Mit der Auswahl der richtigen Synthesemethoden, die zum gewünschten Produkt führen (z.B. Nanopartikel oder Precursorlösungen) beginnt die Optimierung der Metalloxide (MeO_x) [15].

Die hydrolytische (klassische) Sol-Gel-Methode (Fällungsreaktionen) setzt auf die Ausbildung von metalloxidischen Nanopartikeln unter starken basischen Bedingungen.

Ein Nachteil dieser Methode ist die Tatsache, dass die Nanopartikel nach ihrer Dispersion in den gewünschten Lösungsmitteln zum Agglomerieren und zur Bildung von Hydroxiden (z.B. $\text{Me}(\text{OH})$ oder $\text{Me}(\text{OH})_2$) tendieren [15].

Metalloxidische Systeme basierend auf Precursorlösungen aus Metallalkoxide ($\text{Me}(\text{OR})_{x-y}$) oder Acetate ($\text{Me}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) haben den Vorteil, dass sie gut lösbar in organischen Lösungsmitteln sind und homogene Lösungen liefern können. Danach erfolgt der Konvertierungsprozess bei niedrigen Temperaturen zu den entsprechenden Metalloxiden [15, 68].

Der nichthydrolytische Sol-Gel-Prozess stellt eine interessante Möglichkeit dar, um manche Einschränkungen in der klassischen Sol-Gel-Methode zu überwinden. Der Erfolg dieser Synthese besteht in der Vielseitigkeit der eingesetzten Startprecursoren in der Reaktionsmischung und in der Rolle des organischen Lösungsmittels (Ether, Alkohole, Ketone oder Aldehyde) als Sauerstoffquelle für die Bildung der metalloxidischen Nanopartikeln (MeO_x NPs) [15, 68].

Die folgende Tabelle 8.8 enthält wichtige optische und elektrische Eigenschaften der hergestellten Metalloxide (MeO_x), die als Interface-Schichten aus der Lösung auf Glassubstrate (25 mm x 25 mm x 1.3 mm) mittels Rakeln (doctor blading) aufgetragen wurden. Die Transmission (%T) der Metalloxidschichten wurde durch UV-Vis-Spektrometer (Perkin-Lambda 950) gemessen und die Austrittsarbeit (WF) wurde mittels Scanning Kelvin Probe Systems SKP 5050 bestimmt. Die optischen Bandlücken (E_g) wurden anhand der Tauc-Relation ermittelt [35,69]. Die resultierende elektrische Leitfähigkeit (σ) der Metalloxidschichten wurde via Zwei-Punkt-Methode mit Hilfe von einer Keithley 236/2440 Messeinheit gemessen.

Tab. 8.8: Optische und elektrische Eigenschaften der hergestellten Metalloxidschichten (MeO_x)

Sol-Gel Methode	Precursor/ (Typ)	NPs/(Typ)	T [%]	E_g [eV]	WF [eV]	σ [S/cm]
Fällung (klassisch)	$\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ZnO-NPs	≥ 92	3.35	-4.30 ^[26]	$\sim 1.63 \times 10^{-6}$ ^[25]
Fällung (klassisch)	ZnAc_2	ZnO-NPs	≥ 92	3.30	-4.32	$\sim 0.77 \times 10^{-7}$
Fällung (klassisch)	ZnAc_2 & $\text{CoAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -NPs	≥ 80	3.26	-4.45	$\sim 1.25 \times 10^{-7}$
Fällung (klassisch)	ZnAc_2 & $\text{NiAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ -NPs	≥ 85	3.23	-4.46	$\sim 1.23 \times 10^{-7}$
Solvothermal (nichthydrolytisch)	ZnAc_2	ZnO-NPs & Stäbchen	≥ 92	3.26	-4.44	$\sim 4.5 \times 10^{-8}$
Solvothermal (nichthydrolytisch)	ZnAc_2 & $\text{HOAl}(\text{Ac})_2$	$\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -NPs & Stäbchen	≥ 92	3.28	-4.60	$\sim 8.4 \times 10^{-6}$
Precursorlösung (nichthydrolytisch)	$\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ & $\text{HOAl}(\text{Ac})_2$ & MEA	$\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ (HT-AZO)	≥ 94	3.30	-4.46	$\sim 4.96 \times 10^{-4}$
Precursorlösung (nichthydrolytisch)	$\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ & $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ (LT-AZO)	≥ 94	3.29	-4.42	$\sim 1.21 \times 10^{-6}$
Lösungsmittel-gesteuert (nichthydrolytisch)	TiCl_4	TiO_2 -NPs	≥ 94	4.15	-4.4/ -4.7 ^[83]	$\sim 4.50 \times 10^{-4}$ ^[25]

Die Schichten, die aus den Metalloxiden (MeO_x) durch Anwendung von verschiedenen, kostengünstigen Synthesemethoden hergestellt wurden, erfüllen die meisten Voraussetzungen. Sie besitzen größere Bandlücken. Die Transmission (%T) aller Schichten im sichtbaren Bereich ist größer als 92% oder 94%. Eine Ausnahme sind die Co^{2+} - und die Ni^{2+} -dotierten ZnO-Schichten, die aufgrund der Dotierung eine niedrige Transmission (%T) aufweisen. Die Austrittsarbeiten (WF) variieren nicht so stark. Beim Vergleich der Leitfähigkeitswerte erkennt man, dass die ausgewählte Synthesemethode aber auch der Precursortyp eine wichtige Rolle spielen. Die Zinkoxidschicht aus ZnO-NPs (Fällungsreaktion, Precursor/Typ: $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) zeigt eine bessere Leitfähigkeit ($\sigma \sim 1.63 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$) im Gegensatz zur Zinkoxidschicht aus ZnO-NPs (Fällungsreaktion, Precursor/Typ: ZnAc_2) mit einer Leitfähigkeit von $\sigma \sim 0.77 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$. Die Dotierung mit Co^{2+} und Ni^{2+} der Zinkoxidschichten bringt keine Verbesserungen in der Leitfähigkeit. Die ZnO-Schichten aus ZnO-NPs (Solvothermal, Precursor/Typ: ZnAc_2) weisen auch niedrige Leitfähigkeitswerte ($\sigma \sim 4.5 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$) auf. Durch die Al^{3+} Dotierung steigert sich die Leitfähigkeit deutlich auf $\sigma \sim 8.4 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$. Die Schichten aus den Precursorlösungen zeigen geeignete Leitfähigkeiten (HT-AZO: $\sigma \sim 4.96 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, LT-AZO: $\sigma \sim 1.21 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$). Die Schichten aus TiO_2 -NPs (Lösungsmittelgesteuert) besitzen ebenfalls eine gute Leitfähigkeit ($\sigma \sim 4.50 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$). Die optischen und elektrischen Eigenschaften der Metalloxidschichten (MeO_x) zeigen, dass sie gute Elektronextraktions- bzw. Elektrontransport-schichten in den *ioBHJ* Solarzellen sind. Natürlich ist eine hohe Transmission (%T) und Leitfähigkeit (σ) von Vorteil, aber diese Eigenschaften sind nicht entscheidend, ob eine Schicht wirklich gut oder schlecht ist. Fakt ist aber, dass die Schichtformierung während des Prozessierens aus der Lösung und der angewandten Beschichtungstechnik eine zentrale und bedeutende Rolle zur Herstellung dünner und kompakter Metalloxidschichten spielt.

8.4 Invertierte organische BHJ Solarzellen

In der Forschung und Entwicklung haben sich heutzutage verschiedene Architekturen von organischen Solarzellen etabliert, wie z.B. die konventionellen [5-9], die invertierten BHJ [17-29] oder die Tandemsolarzellen [31]. Die konventionelle Struktur (Abb.8.32a), wenn man die Solarzelle von unten nach oben betrachtet, beinhaltet ITO / Poly-3,4-ethylen-dioxythiophen:Polystyren-sulfonat (PEDOT:PSS) / photoaktive Schicht / aufgedampftes Metall mit niedriger Arbeitsfunktion (LWF).

Die Verwendung von Metallen mit niedriger Arbeitsfunktion als Kathode weist bezüglich der Interfacestabilität in der Solarzelle einige Einschränkungen auf. Die meisten Metalle, wie Lithium (Li^+), Calcium (Ca^{2+}) oder Aluminium (Al^{3+}) sind sehr oxidationsanfällig, wodurch der Serienwiderstand (R_s) an der Grenzfläche zwischen der organischen Schicht und der Kathode vergrößert wird. Zusätzlich bewirkt die Diffusion von Sauerstoff (O_2) durch Unregelmäßigkeiten oder durch die Korngrenzen auf der Kathode, eine Zersetzung der photoaktiven Schicht und führt zu instabilen Solarzellen. Andererseits ist die ITO/PEDOT:PSS Grenzfläche wegen der Diffusion von Indium (In^{3+}) in der photoaktiven Schicht und des Ätzens des ITOs durch die stark adsorbierende und säurehaltige PEDOT:PSS Schicht instabil. Die Reaktion zwischen der Säure (PSS) und dem Wasser (H_2O) beschleunigt den Zerfallsprozess der ITO/PEDOT:PSS Grenzfläche [2, 15].

Ein weiterer kritischer Punkt ist die relative niedrige Austrittsarbeit von PEDOT:PSS (5.0 eV–5.1 eV), welche die Injektion der Ladungsträger reduzieren kann [33].

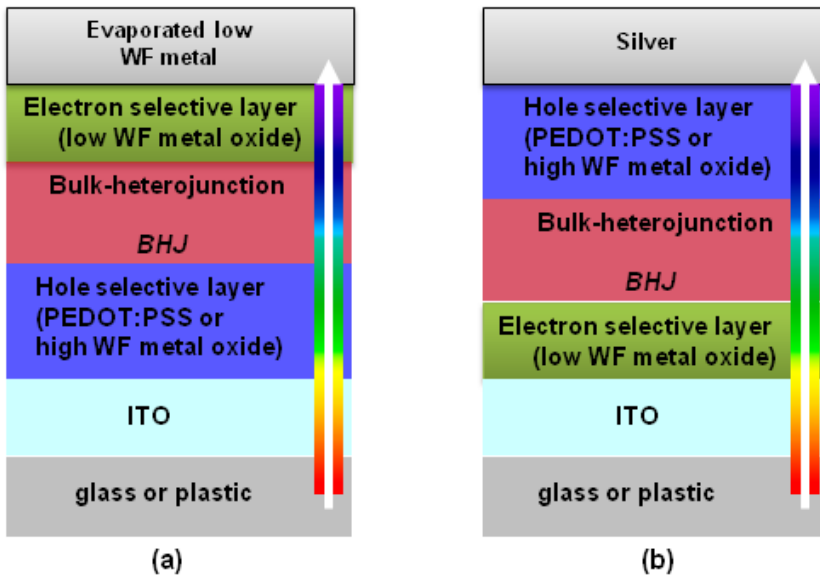


Abb. 8.32: Der Aufbau (a) der konventionellen und (b) der invertierten organischen BHJ Solarzellen

Um diese Stabilitätsprobleme zu überwinden, wurde die invertierte Struktur (Abb. 8.32b) mit ITO als Kathode vorgeschlagen. An dieser Stelle muss man darauf hinweisen, dass nur eine modifizierte ITO Schicht als

Kathode zur Elektronenextraktion dienen kann. Metalloxidische Schichten aus ZnO, Al³⁺ dotierten ZnO, TiO₂ oder Alkalimetallverbindungen (z.B. Cs₂CO₃) sind in der Lage aufgrund ihrer hohen chemischen Beständigkeit gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit, ihrer optischen Transparenz aber auch ihrer einfachen Prozessierbarkeit aus der Lösung, die ITO-Schicht zu modifizieren und stehen somit im Focus der Wissenschaft [2].

8.4.1 n-Typ-Metalloxide (ZnO; Al³⁺:ZnO; TiO₂) als kathodische Zwischenschichten in der invertierten organischen BHJ Solarzelle

Viele Forschungsgruppen haben sich in den letzten 10 Jahren intensiv mit der Herstellung und mit der Charakterisierung von invertierten organischen BHJ Solarzellen (ioBHJ) beschäftigt.

ZnO-Precursorlösung wurde erfolgreich von White *et al.* [18] angewendet, um eine Sperrschicht zwischen ITO und der aktiven Schicht für die Defektelektronen (h⁺) zu erzeugen.

Als Rückkontakt für die Defektelektronen wurde Silber aufgedampft. Die gemessene externe Quanteneffizienz (EQE) der prozessierten invertierten organischen Solarzelle zeigte sehr hohe Werte. Der Grund dafür ist, dass die Mobilität der Elektronen in der lösungsprozessierten Zinkoxidschicht ausreichend groß ist, um einen schnellen Elektronentransfer von PCBM zum ZnO ohne nennenswerter Elektronenabbau an der Schnittstelle zwischen ZnO und die organische Schicht zu ermöglichen. Die gleiche Gruppe hat herausgefunden, dass der Elektronentransfer vom PCBM-Fulleren (Phenyl-C₆₀-Buttersäure-Methylester) zum ZnO ohne signifikante Energieverluste erfolgt. Diese Beobachtung weist darauf hin, dass das LUMO vom PCBM sich dicht unter dem Leitungsband von ZnO (-4.1 eV) befindet.

Hau *et al.* [19] waren durch die Verwendung von kolloidaler Zinkoxidsuspension und von ZnO-Precursorlösungen in der Lage, den Kurzschlussstrom (J_{sc}) und die Leerlaufspannung (V_{oc}) der invertierten organischen BHJ Solarzellen auf ITO beschichtete Glassubstrate bzw. Plastiksubstrate zu verbessern. Die Zellen mit kolloidalen ZnO-NPs und mit ZnO-Precursorlösung auf ITO beschichtete Glassubstrate zeigten sehr ähnliche Eigenschaften mit einem Wirkungsgrad von ungefähr ~ 3,6%. Auf ITO beschichtete Plastiksubstrate erreichen die Zellen einen Wirkungsgrad von ungefähr ~ 3,3%, was auf die geringe Transparenz der flexiblen ITO Plastiksubstrate zurückzuführen ist.

Eine andere Forschungsgruppe beobachtete eine leichte Faltenausbildung und kleine Krümmungen an der Oberfläche der Zinkoxidschicht, die nach

einer mehrfachen Abscheidung aus der ZnO-Precursorlösung via „*spin-coating*“ hergestellt wurde. Die folgende Charakterisierung der organischen Solarzellen bestätigte, dass die Parameter, wie Leerlaufspannung (V_{OC}), Kurzschlussstrom (J_{SC}) und Füllfaktor (FF) durch die Transparenz und die Schichtdicke der metalloxidischen Schicht beeinflusst werden. Die Bildung von mehr Perkolationspfaden in der ZnO-Zwischenschicht, in dem sie die Schichtdicke vergrößerten, ist als logische Konsequenz angegeben [22].

Der Einfluss der Schichtdicke auf die Leistung der invertierten organischen Solarzelle durch die Anwendung von nanopartikulären ZnO-Suspensionen wurde von Oh *et al.* [25] bewiesen. Dennoch gibt es viele Probleme mit ZnO basierten Zwischenschichten.

Entsprechend Lee *et al.* [29] besitzen niedrigtemperatur hergestellte dünne ZnO-Schichten geringe Qualität und schlechte optische Eigenschaften hervorgerufen von unerwarteten Defekten. In manchen Fällen benötigen die Solarzellen, die eine ZnO-Zwischenschicht haben, eine UV-Lichtbehandlung („*light-soaking*“) um ihre Leistung zu verbessern. Dieser Effekt wurde in der Zellenstruktur ITO/ZnO/P₃HT:PCBM/MoO₃/Au geprüft. Nach der UV-Lichtbehandlung folgte eine Erhöhung des Kurzschlussstromes (J_{SC}), wobei die Leerlaufspannung (V_{OC}) konstant blieb. Jedoch, dauert der Einfluss des UV-Lichts nur kurze Zeit [32].

Die klassischen Fällungsreaktionen zum Beispiel liefern zwar sphärische und kristalline ZnO-NPs, aber diese Partikel bilden ungleichmäßige und inhomogene Cluster (Agglomerate). Selbst der Einsatz von Liganden (z.B. Amine) oder Behandlung im Ultraschallbad kann die Cluster nicht auflösen und damit die Ausfällung verhindern. Im Gegensatz dazu entstehen bei den Solvothermalreaktionen ZnO-NPs, die eine definierte Form (quasisphärisch oder stäbchenförmig) und Größe haben. In der Lösung neigen die dispergierten ZnO-NPs zum Agglomerieren, aber durch die Verwendung von Aminen als Liganden gelingt ihre Stabilisierung.

Die Folgen dieser Unterschiede spiegeln sich beim Prozessieren der ZnO-NPs aus der Lösung mittels Rakeln und deren Anwendung als Elektronextraktions- bzw. Elektrontransportschichten in den invertierten organischen Solarzellen (ioBHJ) wieder.

Die Abb.8.33 und die Tabelle 8.9 zeigen die J - V -Kennlinien und die Parameter der hergestellten $ioBHJ$ Solarzellen mit Elektronextraktionsschichten aus ZnO-NPs, die durch Fällungsreaktionen (klassisch) und Solvothermalmethoden synthetisiert wurden.

Tab. 8.9: Die Parameter der $ioBHJ$ Solarzellen mit dünnen Interfacefilmen aus ZnO-NPs (Fällungsreaktion) und aus ZnO-NPs (Solvothermalreaktion) als Elektronextraktionsschichten

P₃HT:PC₆₀BM	Precursor/Typ	V_{OC} (V)	J_{sc} (mA/cm²)	FF (%)	PCE (%)
Referenz	/	0.46	-7.34	43.0	1.47
ZnO Fällungsreaktion (EtOH) (klassisch)	ZnAc ₂	0.52	-6.93	47.5	1.72
ZnO Solvothermal- reaktion	ZnAc ₂	0.53	-8.35	55.5	2.46

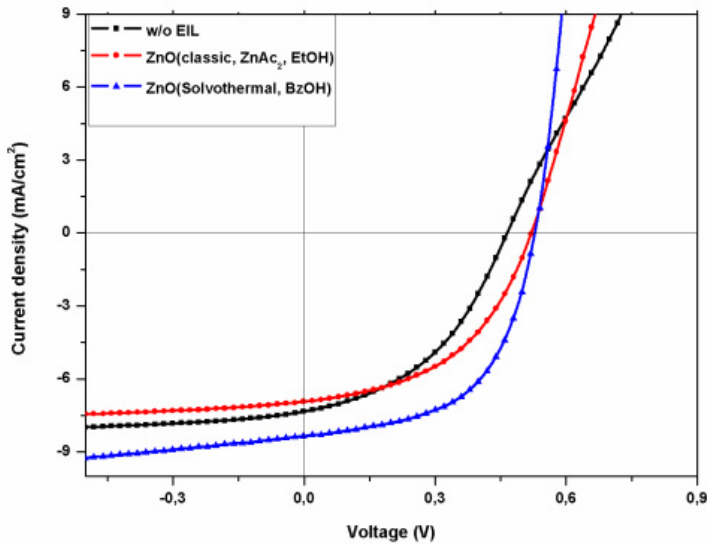


Abb. 8.33: Beleuchtete J - V -Kennlinien der Solarzellen ohne (schwarze Kurve), mit ZnO-NPs (Fällungsreaktion, klassisch, rote Kurve) und mit ZnO-NPs (Solvothermalreaktion, blaue Kurve) als Elektronextraktionsschicht

Obwohl die Schichten aus ZnO-NPs, die durch Fällungs- und Solvothermalreaktionen synthetisiert wurden, identische optische Eigenschaften, Austrittsarbeiten ($WF = -4.32 \text{ eV}$ und $WF = -4.44 \text{ eV}$) und niedrige elektrische Leitfähigkeiten ($\sigma = 0.77 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ und $\sigma = 4.50 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$) aufweisen, stellt man bei einem Vergleich deutlich die Unterschiede in der Leistung der Solarzellen fest. Aus dem Verlauf der J - V -Kennlinien erkennt man, dass alle Zellen von einem starken Photowiderstand (Photoshunt) beeinflusst sind [25], unabhängig von den ZnO-Interfaceschichten, welcher den Füllfaktor (FF) weniger als $< 60\%$ reduziert. Trotzdem besitzt die ZnO-Interfaceschicht (Solvothermalreaktion) einen besseren Kurzschlussstrom (J_{sc}), Füllfaktor (FF) und bessere Effizienz (η), als die ZnO- Interfaceschicht aus der Fällungsreaktion (s. *Tabelle: 8.9*). Fakt ist aber, dass die dispergierten kolloidalen ZnO-NPs in der Lösung nicht lange stabil bleiben und die Interfaceschichten aus diesen ZnO-NPs ihre optischen und elektrischen Eigenschaften verlieren. Außerdem ist die Ladungsträgerkonzentration von intrinsischem ZnO bei Raumtemperatur ungefähr $\sim 10^6 \text{ cm}^{-3}$. Dieser Wert ist zu niedrig für praktische Anwendungen [15, 75].

Um die optischen (Transparenz) und elektrischen Eigenschaften der ZnO-Zwischenschichten und damit die Leistung der invertierten organischen Solarzellen zu verbessern wird häufig die Dotierung von ZnO mit dreiwertigen Elementen der Gruppe III (Al^{3+} ; Ga^{3+} ; In^{3+}) verwendet. Der Ionen-radius von Al^{3+} beträgt $\sim 0.54 \text{ \AA}$ und ist damit viel kleiner als der Ionen-radius von Zn^{2+} ($\sim 0.74 \text{ \AA}$). Das erlaubt die Substitution von Zn^{2+} durch Al^{3+} -Ionen im Kristallgitter. Eine wirksame Dotierung von ZnO mit Al^{3+} -Ionen führt dazu, dass der spezifische Widerstand der Al^{3+} dotierten Schichten mit niedrigen Anteile von Al^{3+} -Ionen (at.%) deutlich reduziert wird. Wenn die Konzentration der Al^{3+} -Ionen eine gewisse Menge überschreitet, kann jedoch das Ausbilden von sekundären Phasen (Al_2O_3) und eine gleichzeitige Verschlechterung der optischen und elektrischen Eigenschaften auftreten [75].

Die Zusammenarbeit mit Herrn H. Oh [25] und Herrn T. Stubhan [26, 86] führte zur Feststellung, dass sich die Al^{3+} dotierten ZnO-Precursorlösungen (sAZO), im Gegensatz zu den nanopartikulären ZnO Dispersionen (ZnO-NPs) erfolgreich für die Herstellung von invertierten organischen Solarzellen (ioBHJ) eignen.

Durch die Verwendung von Al^{3+} dotierten ZnO-Precursorlösungen (HT-AZO) mit verschiedenen Al^{3+} Dotierungsanteilen (0.5; 1 und 2 at.%), die als Interfaceschichten auf ITO beschichteten Glassubstraten dienen, wurden erfolgreich effektive invertierte organische BHJ-Solarzellen hergestellt [25]. In der Abb.8.34 wurden die Strom-Spannungskennlinien (J - V)

der hergestellten invertierten organischen Solarzellen als Funktion der Dotierungskonzentration aufgezeichnet.

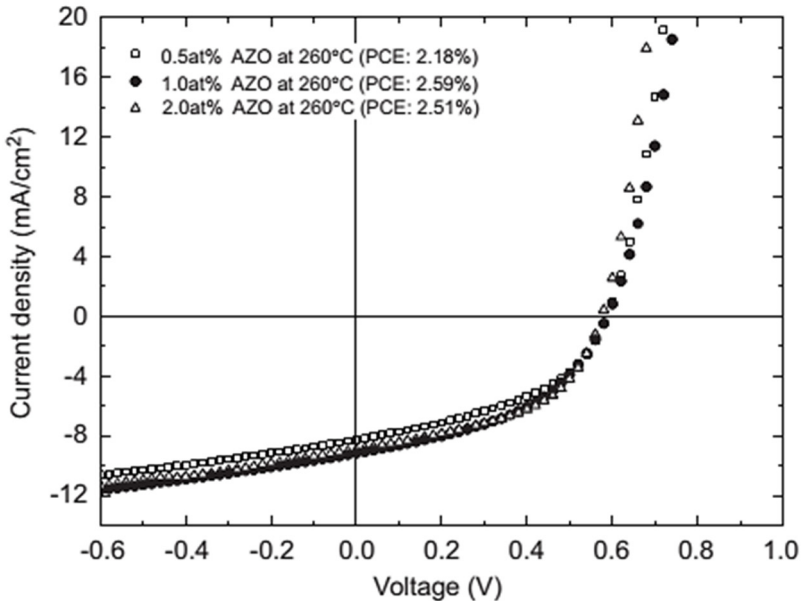


Abb. 8.34: Die Abhängigkeit der invertierten organischen BHJ-Solarzellen (ioBHJ) von der Dotierungskonzentration (0.5, 1.0 und 2.0 at.%) des Aluminiums (*Reprinted from ref. [25], Copyright 2011, with permission from Elsevier B.V.*)

Aus den J - V -Kennlinien kann man einen eher starken Photowiderstand erkennen, welcher von den Dotierungsanteilen unabhängig ist. Man beobachtet keine signifikanten Veränderungen in der Leerlaufspannung (V_{OC}), im Füllfaktor (FF) und im Kurzschlussstrom (J_{SC}).

Man kann daraus schließen, dass die Variation der Dotierungskonzentration keinen wesentlichen Einfluss auf die Leistung der Solarzellen ausübt [25].

Zusätzlich wurde die Abhängigkeit der dotierten HT-AZO-Schicht (Al^{3+} , 1.0 at.%) von der Verarbeitungstemperatur (150°C, 200°C und 260°C) auf die Leistung der Solarzelle untersucht. Die Solarzelle mit einer Auskristallisierungstemperatur von 260°C zeigt die beste Leistung (Abb.8.35) [25].

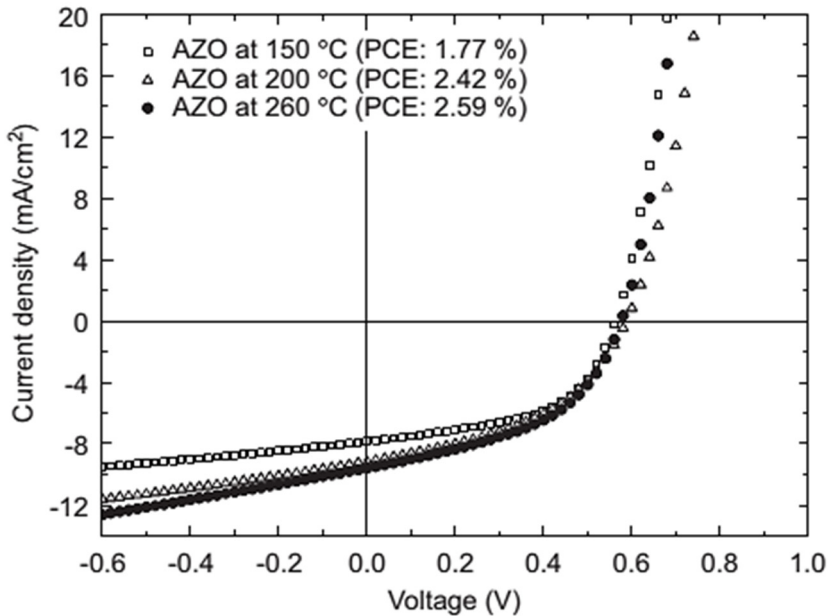


Abb. 8.35: Strom-Spannungskennlinien (J - V) der invertierten organischen BHJ-Solarzellen (ioBHJ) in Abhängigkeit der Behandlungstemperatur (Reprinted from ref. [25], Copyright 2011, with permission from Elsevier B.V.)

Aus dem Verlauf der J - V -Kennlinien der hergestellten invertierten organischen Solarzellen (ioBHJ) kann man keine wesentliche Änderung in der Leerlaufspannung (V_{OC}) erkennen. Der Kurzschlussstrom (J_{SC}) und der Füllfaktor (FF) bleiben bei den Temperaturen 200°C und 260°C konstant, aber bei einer Temperatur von 150°C resultiert ein schlechter Kurzschlussstrom (J_{SC}). Der Grund dafür könnte die niedrige Leitfähigkeit ($\sigma \sim 8.9 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$) der HT-AZO-Schicht bei dieser Behandlungstemperatur (150°C) sein und die daraus resultierende Erhöhung des Serienwiderstandes (R_s). Zum Schluss erkennt man, dass die Leistung der Solarzelle nicht vom Dotierungsgrad (0.5; 1.0 und 2.0 at.%) sondern von der Temperaturbehandlung beeinflusst wird [25].

Die Vorteile der Al^{3+} dotierten ZnO -Precursorlösungen (HT-AZO) gegenüber nanopartikulären Dispersionen aus ZnO -NPs wurden beim direkten Vergleich der beiden Materialien als Elektronextraktions-/Elektronentransportschicht in den invertierten organischen Solarzellen bestätigt.

Man konnte feststellen, dass sich die Leistung der *ioBHJ* Solarzelle mit einer HT-AZO-Schicht mit zunehmender Schichtdicke nicht signifikant verändert, im Gegensatz zu der *ioBHJ* Solarzelle mit ZnO-NPs. Generell beobachtet man, wenn die beiden Schichten aus einer nanopartikulärer Zinkoxidlösung (ZnO-NPs) und aus Al^{3+} dotierter Precursorlösung (HT-AZO) ungefähr ~ 30 nm dick sind, eine vergleichbare Leistung der organischen Solarzellen (Abb.8.36) [26].

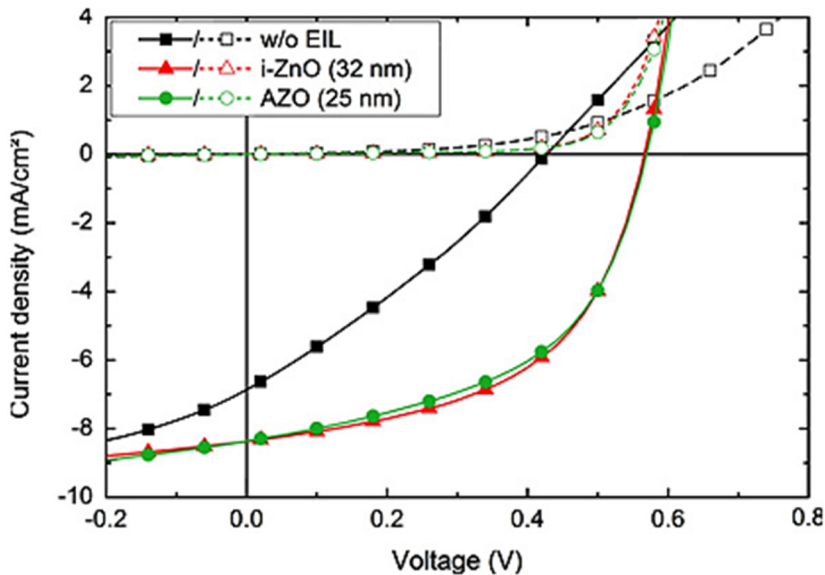


Abb. 8.36: *J-V*-Kennlinien der Solarzellen ohne (schwarze Kurve), mit ZnO-NPs (rote Kurve) und mit HT-AZO (grüne Kurve) als Elektronextraktionsschicht (Reprinted from ref. [26], Copyright 2011, with permission from Elsevier B.V.)

Aus dem Verlauf der *J-V*-Kennlinien erkennt man, dass die Solarzellen von einem starken Photowiderstand dominiert und injektionslimitiert sind. Sie zeigen einen hohen Serienwiderstand ($R_s = 23.6 \, \Omega/\text{cm}^2$). Diese beiden Verlustmechanismen resultieren vom nichtselektiven ITO-PCBM Interface z.B. in der Solarzelle ohne Elektronextraktionsschicht. Den Photowiderstand (Photoshunt) kann man aus dem Unterschied in der Steigung der beleuchteten und nichtbeleuchteten *J-V*-Kennlinien beim Anlegen einer negativen Spannung bestimmen. Der Grund für den Photowiderstand ist die höhere Ladungsträgerdichte der aktiven Schicht unter Beleuchtung. Der gleiche Mechanismus ist verantwortlich für die sogenannte Photoleitfähigkeit und für die Zunahme der Stromdichte

beim Anlegen einer Vorwärtsspannung. Im Falle vom nichtselektiven ITO-PCBM Interface sind die Defektelektronen (h^+) leichter in der aktiven Schicht injiziert und gleichzeitig erhöht sich der Nebenwiderstand (R_{Shunt}). Wenn man noch dazu den ITO-PCBM Kontaktwiderstand betrachtet, führen alle diese Ergebnisse zu einer niedrigen Leerlaufspannung (V_{OC} , 0.43V), einem niedrigen Füllfaktor (FF, 29.2%) und einem niedrigen Kurzschlussstrom (J_{SC} , -6.80 mA/cm²) [26].

Die dünnen Zwischenschichten (~ 30 nm) aus ZnO-NPs und HT-AZO bieten dagegen viel bessere elektronselektive Schichten und Ohmsche Kathodenkontakte. Damit werden Verluste an der Kathode minimiert und die Elektronen (e^-) werden zu der ZnO-NP-Schicht bzw. zu der HT-AZO-Schicht extrahiert. Eine Zunahme der Parameter (V_{OC} , J_{SC} , FF) wird beobachtet, wobei der Serienwiderstand ($R_s = 1.1 \Omega/\text{cm}^2$) verringert wird [26].

Wenn man die Schichtdicke der nanopartikulären ZnO-Zwischenschicht von ~ 30 nm auf ~ 100 nm ändert, so reduziert sich die Leistung der Solarzelle. Die Hauptverluste sind die Reduzierung des Füllfaktors (FF) von $\sim 53.9\%$ auf $\sim 37.7\%$ und der Leerlaufspannung von ~ 0.56 V auf ~ 0.48 V (Abb.8.37) [26].

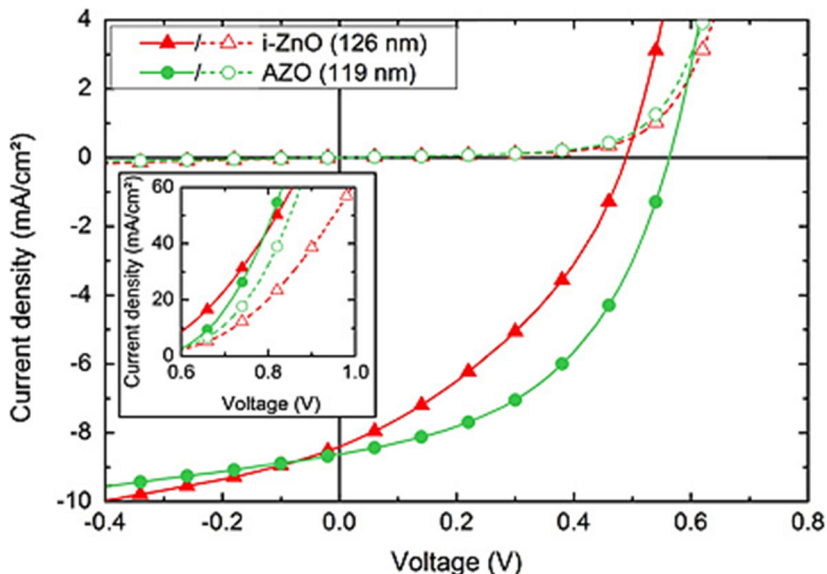


Abb. 8.37: J-V-Kennlinien der Solarzellen mit einer dicken ZnO (rote Kurve) bzw. HT-AZO (grüne Kurve) Schicht. Die innere Darstellung zeigt das Injektionsverhalten in Details (Reprinted from ref. [26], Copyright 2011, with permission from Elsevier B.V.)

Aus dem Verlauf der J - V -Kennlinien kann man schließen, dass die Zunahme des Serienwiderstandes (R_s) von $\sim 1.1 \Omega/\text{cm}^2$ auf $\sim 3.2 \Omega/\text{cm}^2$ durch die Schichtdicke ($\sim 126 \text{ nm}$) verursacht ist. Der Füllfaktor (FF) ist viel stärker als die Leerlaufspannung beeinflusst. Der Einfluss des erhöhten Serienwiderstandes auf die Leerlaufspannung ist eigentlich nicht zu erwarten, es sei denn eine signifikante Rekombination in diesem Bereich stattfindet. Somit kann man diesen Verlustmechanismus ausschließen [26].

Der Füllfaktor und die Leerlaufspannung sind viel mehr vom Photowiderstand bedingt. Er resultiert aus den Kontaktwiderständen (Defekten), die zwischen den Elektroden und die aktive Schicht entstehen. Zusätzlich ist er stark abhängig von der Durchlässigkeit der Zwischenschicht mit der, der Photowiderstand, die Minoritätsladungsträger blockt. Es scheint, dass sich der Photowiderstand durch die Reduktion des Nebenwiderstandes unter Beleuchtung auf $\sim 0.59 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ für eine dünnere ZnO-NP-Schicht und auf $\sim 0.33 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ für eine dickere ZnO-NP-Schicht ändert. Im Dunkeln ist der Nebenwiderstand von $\sim 6.0 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ auf $\sim 3.1 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ verringert. Diese Beobachtungen sind einen Beweis für eine niedrige Schichtqualität und bestätigen den Einfluss des Photowiderstandes auf V_{OC} und FF [26].

Ein anderer Verlustmechanismus ist mit dem Photoleitfähigkeitseffekt verbunden, welcher die Verringerung der Leerlaufspannung verursacht [26].

Die Solarzellen mit einer dicken HT-AZO-Schicht ($\sim 119 \text{ nm}$) sind von diesen Defekten nicht betroffen. Der Serienwiderstand (R_s) ist immer noch niedrig $\sim 1.2 \Omega/\text{cm}^2$. Die Leerlaufspannung und der Füllfaktor bleiben konstant und sind vom Photowiderstand nicht beeinflusst [26].

Das Potenzial der Al^{3+} dotierten ZnO-Precursorlösung (LT-AZO) in der organischen Solarzellen, die eine niedrige Konvertierungstemperatur ($\sim 140^\circ\text{C}$) braucht, wurde festgestellt. Vor allem kann sich diese Niedrigtemperaturbehandlung bei der Herstellung von organischen Solarzellen auf ITO beschichtete Plastikfolien als sehr nützlich erweisen als Behandlungstemperaturen von $\sim 260^\circ\text{C}$ [86].

Verschiedene Schichtdicken der LT-AZO-Precursorlösung von $\sim 100 \text{ nm}$ bis $\sim 680 \text{ nm}$ wurden in der invertierten organischen Solarzellenarchitektur getestet (Abb.8.38) [86].

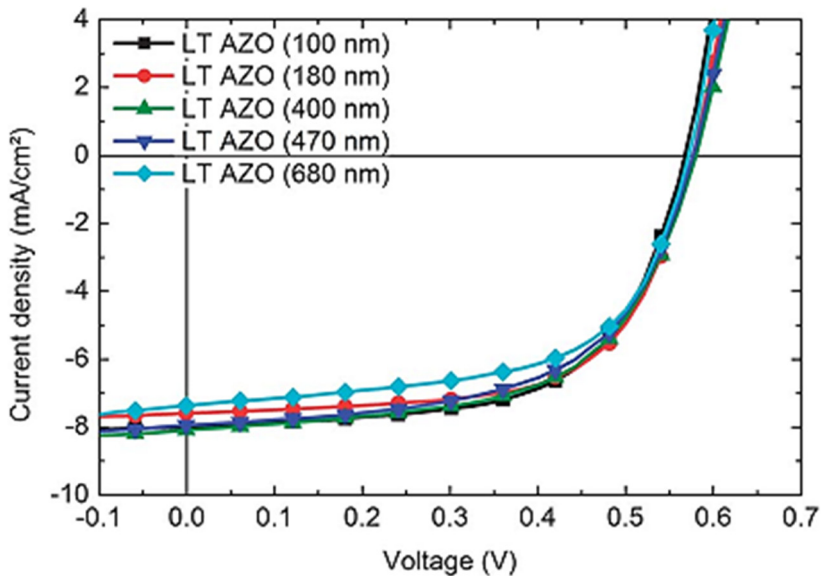


Abb. 8.38: Beleuchtete J - V -Kennlinien der Solarzellen mit verschiedenen Schichtdicken und mit Konvertierungstemperatur ($\sim 140^\circ\text{C}$) der LT-AZO-Schicht (Reproduced from ref. [86] with permission from The Royal Society of Chemistry)

Aus dem Verlauf der beleuchteten J - V -Kennlinien kann man erkennen, dass die Füllfaktoren ($\sim 60\%$) und die Leerlaufspannungen ($\sim 0.56\text{ V}$ bis $\sim 0.58\text{ V}$) aller Solarzellen mit den getesteten verschiedenen LT-AZO-Schichtdicken vergleichbar sind. Selbst für die dickere LT-AZO-Schicht ($\sim 680\text{ nm}$) bleibt der Serienwiderstand (R_s) immer noch $\sim 1.0\ \Omega/\text{cm}^2$ [86]. Durch Beschichtungstechniken („*spin-coating*“) haben Waldauf *et al.* [17] invertierte oBHJ Solarzellen (ITO / TiO_x / $\text{P}_3\text{HT}:\text{PCBM}$ / PEDOT:PSS / Au) fabriziert. Sie konnten zeigen, dass durch die Verwendung von TiO_x als Elektrode, der Füllfaktor auf $\sim 62\%$ verbessert wurde, als der Füllfaktor der konventionellen Solarzelle ($\sim 59\%$).

Beim Vergleich von verschiedenen TiO_x -Precursorlösungen in der invertierten organischen BHJ Solarzellen (ioBHJ) haben Kuwabara *et al.* [20] eine Verbesserung des Kurzschlussstromes, der Leerlaufspannung, des Füllfaktors und der Leistung beobachtet.

Dünne transparente Elektroden basierend auf TiO_x -Precursorlösungen sind als optische Zwischenschichten für Steigerung der Lichtabsorption der aktiven Schicht bekannt. Durch das verbesserte Lichtmanagement mit TiO_x -Zwischenschichten haben Kim *et al.* [5] und Roy *et al.* [7] einen höheren Kurzschlussstrom festgestellt.

Invertierte organische BHJ Solarzellen aus den hergestellten TiO_2 -NPs als Interfaceschicht zwischen ITO und $\text{P}_3\text{HT}:\text{PC}_{60}\text{BM}$ (Glass / ITO / TiO_2 -NPs / $\text{P}_3\text{HT}:\text{PC}_{60}\text{BM}$ / PEDOT:PSS / Ag) und aus den dotierten $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -NPs als Interfaceschicht (Glass / ITO / $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -NPs / $\text{P}_3\text{HT}:\text{PC}_{60}\text{BM}$ / PEDOT:PSS / Ag) wurden fabriziert. Die J - V -Kennlinien der Solarzellen sind in der Abb.8.39 gezeigt und die entnommenen Solarzellenparameter (V_{OC} , J_{SC} , FF und η) sind in der Tabelle 8.10 zusammengefasst.

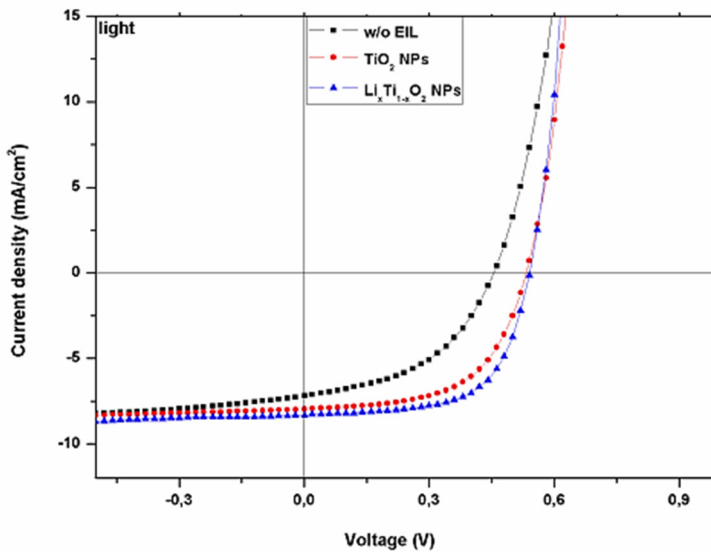


Abb. 8.39: Beleuchtete J - V -Kennlinien der Solarzellen ohne (schwarze Kurve), mit TiO_2 -NPs (rote Kurve) und mit $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -NPs (blaue Kurve) als Elektronextraktionsschichten

Aus den beleuchteten J - V -Kennlinien erkennt man eine Verbesserung der Leistung der Solarzelle mit einer Interfaceschicht aus TiO_2 -NPs und aus $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -NPs gegenüber der Referenzsolarzelle ohne Interfacematerial. Außerdem stellt sich heraus, dass die Solarzelle mit einer Interfaceschicht aus $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -NPs im Vergleich zu der Solarzelle mit TiO_2 -NPs als Interfacematerial, geringe Erhöhung im Kurzschlussstrom (J_{SC}) bzw. in der Effizienz (η) aufweist. Die Leerlaufspannung (V_{OC}) bleibt dagegen unverändert (s. Tabelle: 8.10).

Tab. 8.10: Die Parameter der ioBHJ Solarzellen mit TiO₂-NPs und mit Li_xTi_{1-x}O₂-NPs als Interfaceschichten

Solarzellenparameter	Interfacematerial		Differenz
	TiO ₂ -NPs	Li _x Ti _{1-x} O ₂ -NPs	
P ₃ HT:PC ₆₀ BM			
V _{OC} (V)	0.53	0.54	0.01
J _{SC} (mA/cm ²)	-7.97	-8.35	0.38
FF (%)	57.2	62.6	5.4
η (%)	2.43	2.82	0.4

Die größte Veränderung ist im Füllfaktor von ~ 57.2% auf ~ 62.6%. Der Grund für die Zunahme des Füllfaktors ist die Reduzierung des Serienwiderstandes von ~ 1.18 Ωcm² auf ~ 0.86 Ωcm² und gleichzeitig die Steigung des Parallelwiderstandes von ~ 0.91 kΩcm² auf ~ 1.06 kΩcm².

Dieses Ergebnis bestätigt die gute Kompatibilität der TiO₂-NPs aus den Lösungsmittel-gesteuerten nichthydrolytischen Sol-Gel-Synthesen als Interfacematerialien für die organischen BHJ Solarzellen.

Die Bedeutung der Interface-Materialien wird noch stärker durch die Verwendung der dritten Generation von polymeren Halbleitern, wie poly(N-9''-hepta-decanyl-2,7-carbazol-alt-5,5(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazol)) (PCDTBT) oder dithienosilol-thienopyrrol-4,6-dion (PDTSTPD) demonstriert. Diese Polymere sind langfristig luftstabil, als poly-(3-hexylthiophen) (P₃HT) und somit gut geeignet für die Herstellung von invertierten organischen BHJ Solarzellen [15, 32].

8.5 Zersetzungsmechanismen von metalloxidischen Interfaceschichten (MeO_x) und Stabilität der invertierten organischen BHJ Solarzellen

Die Entwicklung und die Herstellung von effizienten invertierten organischen BHJ Solarzellen (ioBHJ) erfordern intensive Stabilitätstests. Die meisten bedeutenden Studien sind auf fundamentalen Zersetzungsmechanismen der organischen Halbleiter fokussiert [19, 61, 62, 85], nicht aber auf die Zersetzung der metalloxidischen Interfaceschicht. Es ist wohl bekannt, dass Sauerstoff und Feuchtigkeit zur Zersetzung der organischen Polymere und der oxidischen Verbindungen beitragen können. Die Vorteile der invertierten Solarzellenarchitektur, gegenüber der konven-

tionellen Solarzellenarchitektur sind: (1) Trennen des säurehaltigen Poly-(3,4-ethyldioxythiophen):Poly-(styrensulfonat) (PEDOT:PSS) von der ITO-Elektrode und (2) Ersetzen der Nicht-Edelmetallkathode [33]. Der zusätzliche positive Einfluss der Metalloxide auf die Lebensdauer der *ioBHJ*-Solarzellen ist zurzeit noch unter Diskussion [15].

Die Lebensdauer von unverkapselten und verkapselten invertierten organischen Solarzellen (ITO/TiO_x/P₃HT:PCBM/PEDOT:PSS/Au) wurde bei kontinuierlicher Bestrahlung (120 h) unter Umgebungsbedingungen (Luft) untersucht. Die Forscher beobachteten, dass die Leistung der unverkapselten Zelle nach ungefähr ~ 100 h sehr gering abnimmt. Die verkapselten Zellen dagegen behielten ihre ursprüngliche Leistung [20].

Die *ioBHJ* Solarzellen der Architektur (ITO/ZnO-NPs/P₃HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag) wurden auch unter Umgebungsbedingungen (Luft) für 40 Tage getestet [19]. Eine drastische Zersetzung wurde nach nur einem Tag für die konventionellen Solarzellen beobachtet. Nach vier Tagen waren die Solarzellen komplett degradiert. Im Gegensatz dazu zeigten den *ioBHJ*-Solarzellen nach 40 Tage relativ konstanten Füllfaktor, konstante Leerlaufspannungswerte und eine leichte Abnahme des Kurzschlussstromes. Die verbesserte Lebensdauer korrelierte mit dem Fakt, dass man das luftstabile Silber als Elektrode benutzte [19].

Die Stabilität der *ioBHJ*-Solarzelle (ITO/sZnO/P₃HT:PCBM/Ag) durch Messung ihrer Leistung bei verschiedenen Lagerungszeiten an der Luft wurde getestet. Nach vier Tagen änderte sich die Leistung von $\eta = 2.97\%$ zu $\eta = 2.58\%$ und nach sieben Tagen war die Leistung $\eta = 2.32\%$. Die Forschungsgruppe behauptete, dass die aktive Schicht (P₃HT:PCBM) verantwortlich für die beobachtete Zersetzung an der Luft ist, nicht aber das Zinkoxid und das Silber [18].

Beschleunigte Lebensdauertests (ALT = *accelerated lifetime*) mit Versuchsbedingungen sehr Nähe zu den internationalen Standarten (anorganische Solarzellen) wurden von Hauch *et al.* [85] angewendet. Die Forscher haben die Lebensdauer von flexiblen verkapselten (P₃HT:PCBM) Solarzellen bei drei verschiedenen klimatischen Bedingungen: 65°C (*high dark storage*), 65°C/1 Sonne (*sun soak*) und 65°C/85%RH (*damp heat*) durchgeführt. Es wurde festgestellt, dass die verschiedenen Umgebungsbedingungen zum unterschiedlichen Zersetzungsverhalten führen und damit die Parameter der Solarzellen, wie V_{OC} , J_{SC} , FF und η direkt beeinflussen. Anhand der experimentellen Ergebnisse wurde gezeigt, dass die Solarzellen mit einer aktiven Schicht aus P₃HT:PCBM weniger empfindlich gegenüber Luft und Wasser ist, als erwartet [85].

Um die Zersetzungsmechanismen in den invertierten organischen BHJ Solarzellen (ioBHJ) besser zu verstehen, sind weitere Untersuchungen besonders auf die Zersetzung der MeO_x -Schichten sehr nötig und wichtig. Die folgenden zwei Abschnitte (8.5.1 und 8.5.2) betrachten in Details den Einfluss von Sauerstoff, Feuchtigkeit und UV-Bestrahlung („*light-soaking*“) auf die optischen und elektrischen Eigenschaften dieser MeO_x -Grenzflächen und geben eine Idee für das mögliche Vorgehen bei der Untersuchung ihrer Zersetzungsmechanismen.

Zu diesem Zweck wurde die preisgünstige Sol-Gel-Technik für die Synthese von Al^{3+} dotierten ZnO -Precursorlösungen (sAZO) ausgewählt. Es wurden zwei Typen von Al^{3+} dotierten ZnO -Precursorlösungen (HT-AZO und LT-AZO) hergestellt [30] (s. Abschnitt: 7.4. *Nichthydrolytische Sol-Gel-Synthesen von Precursorlösungen (ohne Fällung)*).

Die Al^{3+} dotierten ZnO -Precursorlösungen (sAZO) wurden ausgewählt, weil die resultierenden Interfaceschichten nach der Abscheidung aus der Lösung und nach dem anschließenden Tempern, robuste, hoch transparente und ziemlich leitfähige Schichten aufweisen.

Diese Forschungsarbeit führte zur Veröffentlichung der erzielten experimentellen Ergebnisse (s. Ref. [30]).

8.5.1 Beschleunigte Zersetzung von Al^{3+} dotierten ZnO -Interfaceschichten via Feuchte-Wärme-Tests („Damp Heat Test“)

Durch die Anwendung von Feuchte-Wärme-Tests wurde untersucht, wie die Temperatur, die Adsorption und die Diffusion von Wasser oder Wasserdampf die optischen und die elektrischen Eigenschaften der sAZO-Zwischenschichten beeinflussen können [30].

Die optischen Transmissionsspektren (UV-Vis-NIR Spektrometer, Perkin-Lambda 950) der dünnen HT-AZO-Schicht und LT-AZO-Schicht sind in Abb.8.40 dargestellt. Beide Proben weisen hohe optische Transmission ($> 94\%$) im sichtbaren Bereich auf und zeigen nahezu keine Veränderungen mit zunehmender Lagerungszeit ($40^\circ\text{C}/90\%\text{RH}/\text{oh}$; 20h; 40h; 68h und 140h) in der Klimakammer (Typ C-40/200) [30].

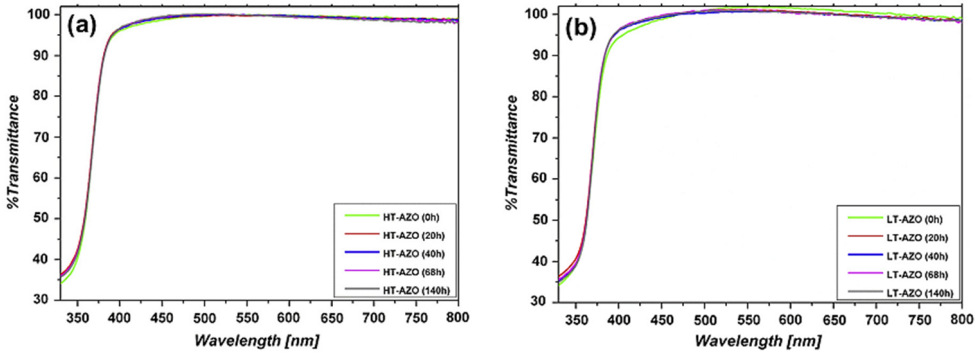


Abb. 8.40: (a) Optische Transmissionsspektren der HT-AZO-Schichten für verschiedene Lagerungszeiten in der Klimakammer. (b) Optische Transmissionsspektren der LT-AZO-Schichten für verschiedene Lagerungszeiten in der Klimakammer (*Reprinted from ref. [30], Copyright 2014, with permission from Elsevier B.V.*).

Mittels Tauc-Relation (Gl. 8.37) wurde die Bandlücke (E_g) berechnet [35, 69]:

$$\alpha h\nu \sim A(h\nu - E_g)^n \quad (8.37)$$

wobei ($h\nu$) = die Photonenenergie; (A) = eine Konstante; E_g = die Bandlücke und n = ein Exponent, der durch die Natur des Elektronenübergangs, während des Absorptionsprozesses bestimmt wird.

Keine Änderungen in der Bandlücke für die HT-AZO ($E_g = 3.30$ eV) und die LT-AZO ($E_g = 3.29$ eV) Schichten wurde festgestellt (Abb.8.41) [30].

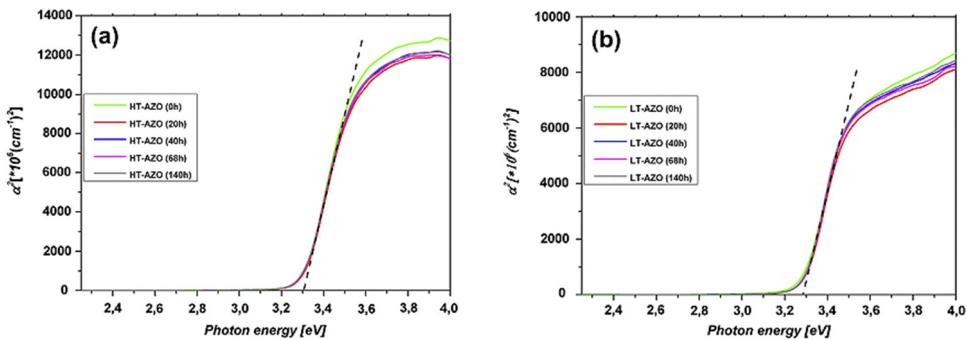


Abb. 8.41: (a) Die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten (α^2) von der einfallenden Photonenenergie ($h\nu$) der HT-AZO-Schichten. (b) Die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten (α^2) von der einfallenden Photonenenergie ($h\nu$) der LT-AZO-Schichten (*Reprinted from ref. [30], Copyright 2014, with permission from Elsevier B.V.*).

Um Abweichungen in den elektrischen Eigenschaften der beiden AZO-Schichten bei den schon erwähnten Bedingungen zu untersuchen, wurden die Austrittsarbeit (WF(eV)) und die Leitfähigkeit (σ (S/cm)) gemessen. Die Abb.8.42 zeigt eine Steigerung der Austrittsarbeit (WF, Scanning Kelvin Probe System SKP 5050) mit zunehmender Lagerungszeit in der Klimakammer für die beiden Proben an. Man erkennt, dass die Veränderungen der Austrittsarbeit (WF) hauptsächlich innerhalb der ersten 40 Stunden (h) erfolgen. Für längere Messzeiten bleibt sie annähernd konstant. In der Tabelle 8.11 sind die gemessenen Werte noch einmal dargestellt [30].

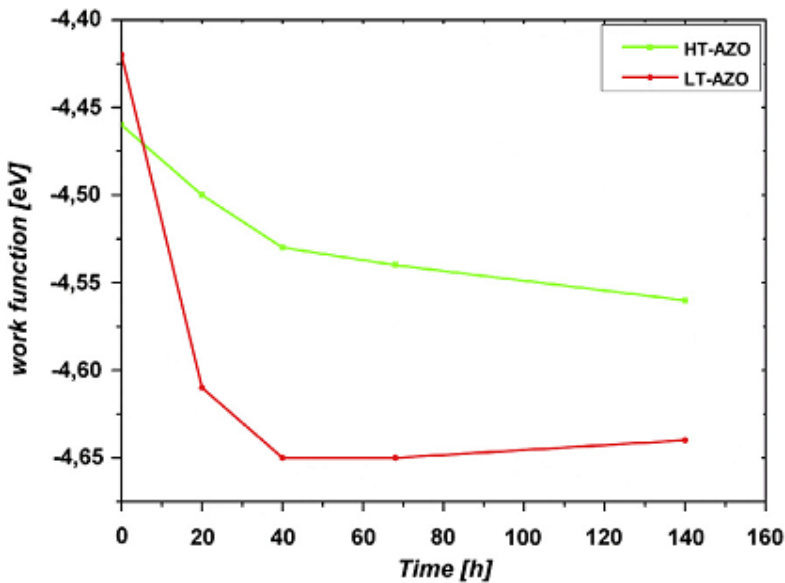


Abb. 8.42: Die gemessene Austrittsarbeit (WF) der HT-AZO-Schichten bzw. der LT-AZO-Schichten als Funktion der Lagerungszeit (*Reprinted from ref. [30], Copyright 2014, with permission from Elsevier B.V.*)

Tab. 8.11: Die gemessenen Werte der Austrittsarbeit (WF) für die HT-AZO-Schichten bzw. für die LT-AZO-Schichten (*Reprinted from ref. [30], Copyright 2014, with permission from Elsevier B.V.*)

Zeit (h)	Schicht (films)	
	HT-AZO	LT-AZO
	WF (eV)	WF (eV)
0	-4.46	-4.42
20	-4.50	-4.61
40	-4.53	-4.65
68	-4.54	-4.65
140	-4.56	-4.64

Man beobachtet für die LT-AZO-Zwischenschicht einen relativ größeren Einstieg der Austrittsarbeit (WF) im Vergleich zur HT-AZO-Zwischenschicht. Im Gegensatz dazu ist die Flächenleitfähigkeit (sheet conductivity (σ (S/cm))) der beiden AZO-Schichten in gleichem Masse durch den angewendeten Feuchte-Wärme-Bedingungen beeinflusst (*Abb.8.43a und Abb.8.43b*) [30].

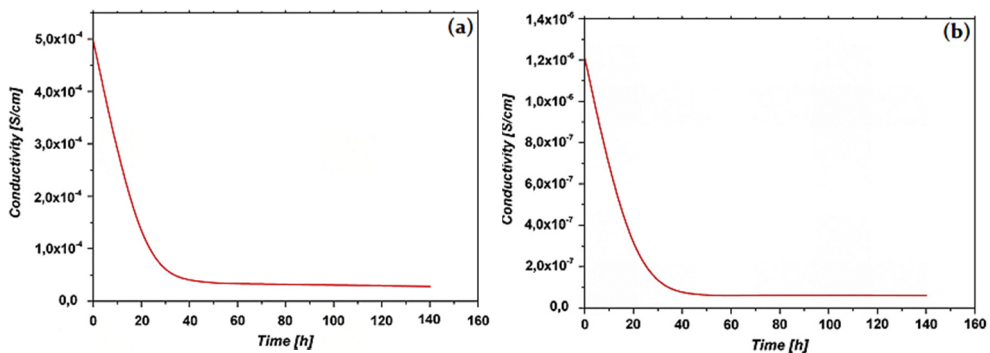


Abb. 8.43: (a) Die elektrische Leitfähigkeit (σ) der HT-AZO-Schichten als Funktion der Lagerungszeit. (b) Die elektrische Leitfähigkeit (σ) der LT-AZO-Schichten als Funktion der Lagerungszeit (*Reprinted from ref. [30], Copyright 2014, with permission from Elsevier B.V.*)

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM, ULTRA™ 55 (Carl Zeiss AG)) unterstützt diese Ergebnisse, weil die HT-AZO-Schicht (Abb.8.44a) eine kompaktere und dichtere Oberfläche aufweist als die LT-AZO-Schicht (Abb.8.44b). Das Tempern ($T = 260^{\circ}\text{C}$) unterstützt das Kristallwachstum und die Verdichtung des HT-AZO-Films. Man kann die Ausbildung von kleinen nanokristallen auf der Oberfläche der HT-AZO-Schicht feststellen. Dagegen offenbart die Oberfläche der LT-AZO-Schicht eine poröse Nanostruktur, enthaltend kleine Leerstellen (Löcher) auf der Filmoberfläche [30].

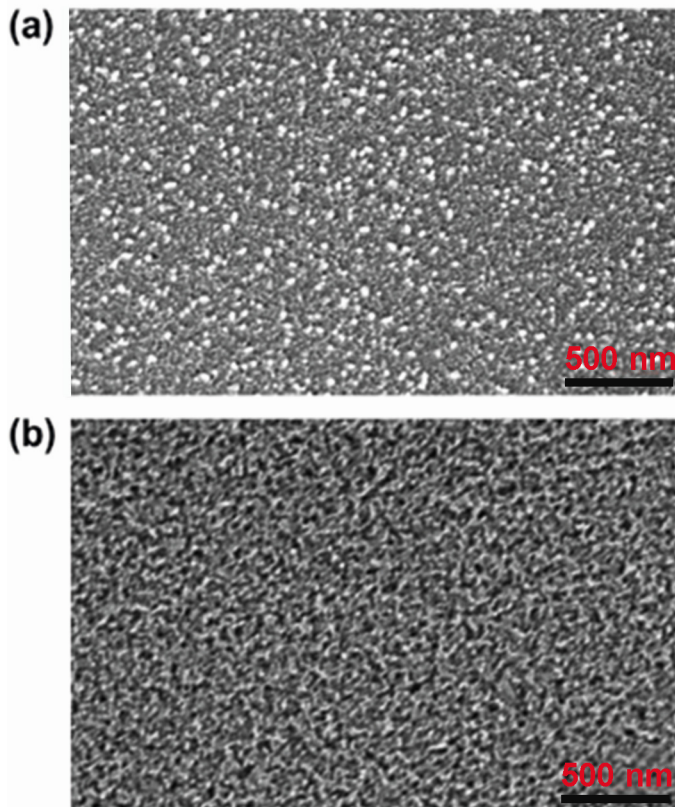


Abb. 8.44: REM Bilder: (a) HT-AZO-Schicht, (b) LT-AZO-Schicht
(Reprinted from ref. [30], Copyright 2014, with permission from Elsevier B.V.)

Die XRD Messungen (XRD:X' PERT MPD 3040) (Abb.8.45) bestätigen den höheren Kristallinitätsgrad der HT-AZO-Schicht im Vergleich zur LT-AZO-Schicht und somit passen sehr gut zu den REM-Resultaten [30].

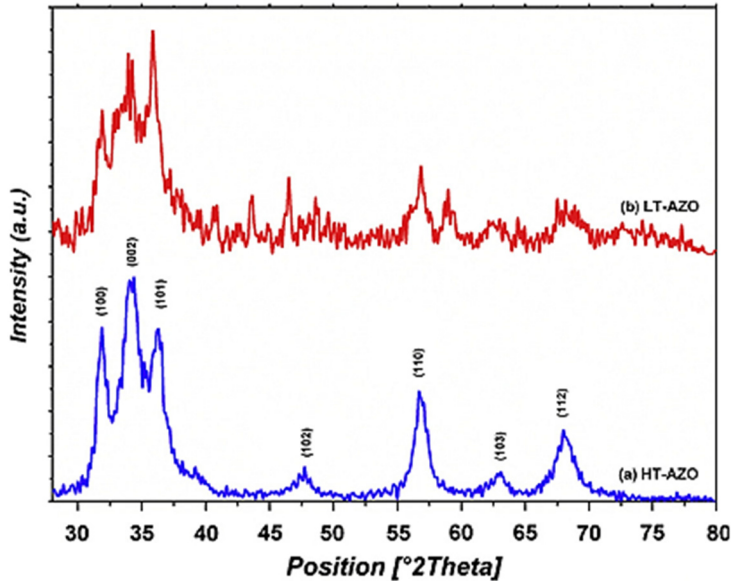


Abb. 8.45: XRD Spektren: (a) HT-AZO-Schicht, (b) LT-AZO-Schicht
(Reprinted from ref. [30], Copyright 2014, with permission from Elsevier B.V.)

Die Diffraktionspeaks des HT-AZO-Films entsprechen die hexagonalen Wurtzitstruktur des Zinkoxids. Zusätzlich sind diese Ergebnisse im guten Einklang mit der gemessenen höheren Leitfähigkeit der HT-AZO-Schicht ($\sigma = 4.96 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$) als die Leitfähigkeit (σ) der LT-AZO-Schicht ($\sigma = 1.21 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$). Die Abb.8.43a und 8.43b zeigen die Auswirkung des Feuchte-Wärme-Tests auf die elektrische Leitfähigkeit der beiden Proben. Es stellt sich heraus, dass die elektrische Leitfähigkeit der beiden AZO-Schichten steil reduziert wird, während der ersten 40 Stunden und bleibt im Zeitraum zwischen 40-140 Stunden (40-140 h) unverändert. Die Tabelle 8.12 zeigt die gemessenen Leitfähigkeitswerte an [30].

Tab. 8.12: Die gemessenen Leitfähigkeitswerte von den HT-AZO-Schichten bzw. LT-AZO-Schichten (*Reprinted from ref. [30], Copyright 2014, with permission from Elsevier B.V.*)

Zeit (h)	Schicht (films)	
	HT-AZO	LT-AZO
	σ (S/cm)	σ (S/cm)
0	4.96E-04	1.21E-06
20	7.00E-05	1.33E-07
40	3.37E-05	5.38E-08
68	3.30E-05	6.41E-08
140	2.82E-05	5.98E-08

Um den Einfluss vom adsorbierten Sauerstoff (O_2) und der Feuchte (Wasserdampf) auf die Leitfähigkeit zu bestätigen und beweisen, wurde zusätzlich die Leitfähigkeit der sAZO- Zwischenschichten (HT-AZO und LT-AZO) unter Umgebungsbedingungen (Luft; 40°C/35% RH) und unter Schutzatmosphäre (N_2 ; 40°C/18% RH) gemessen (s. *Tabelle: 8.13*).

Tab. 8.13: Elektrische Leitfähigkeit (σ) der HT-AZO-Schicht und der LT-AZO-Schicht als Funktion der Zeit unter Umgebungsbedingungen (Luft) und Schutzatmosphäre (N_2) (*Reprinted from ref. [30], Copyright 2014, with permission from Elsevier B.V.*)

Conditions		ambient (40°C/35% RH)		N_2 atmosphere (40°C/18% RH)	
		HT-AZO	LT-AZO	HT-AZO	LT-AZO
Zeit (h)	Schicht (film)	σ (S/cm)	σ (S/cm)	σ (S/cm)	σ (S/cm)
0		2.16E-03	1.18E-03	2.35E-01	2.10E-05
20		1.22E-03	0.96E-03	2.35E-01	4.41E-05
40		1.41E-03	0.84E-03	2.47E-01	1.11E-05
68		2.73E-04	1.77E-04	2.35E-01	2.21E-05
180		3.14E-04	5.56E-06	1.53E-01	3.25E-05

Unter der Schutzatmosphäre (N_2 ; $40^\circ C/18\% RH$) stellt man fest, dass sich die Leitfähigkeit der HT-AZO-Schicht und der LT-AZO-Schicht kaum verändert und bleibt mit der Zeit meist konstant. Im Gegensatz dazu beobachtet man eine Verringerung der Leitfähigkeit von der HT-AZO-Schicht und der LT-AZO-Schicht mit der Zeit unter den Umgebungsbedingungen (Luft; $40^\circ C/35\% RH$) [30].

Die beobachteten verschiedenen Zersetzungsverhalten bei den HT-AZO- und LT-AZO-Zwischenschichten können im Zusammenhang mit der unterschiedlichen Morphologie und Mikrostruktur, die die beiden AZO-Interfaceschichten aufweisen, stehen.

Bevor mögliche Zersetzungsmechanismen diskutiert werden können, ist es wichtig zu erwähnen, dass das Zinkoxid eine relativ offene Struktur besitzt. Im hexagonal-dichtesten Kristallgitter des Zinkoxids okkupieren die Zn-Atome nur die Hälfte der tetraedrischen Stellen und lassen die oktaedrischen Stellen unbesetzt. Somit entstehen mehrere Leerstellen, um Sauerstoff, Wasser oder Wasserdampf aufzunehmen [30, 41].

Während der Wechselwirkung der Metalloxidoberfläche mit den Umgebungsmolekülen, wie Sauerstoff und Wasser können Instabilitäten auftreten (Abb.8.46). Der Überschuss des adsorbierten Sauerstoffs bildet sauerstoffreiche Korngrenzen auf der Metalloxidoberfläche und kann Elektronen (e^-) vom Leitungsband (CB) abfangen [30, 34, 83].

Die folgenden Prozesse können resultieren: (i) physikalische Adsorption; (ii) molekulare Chemisorption; (iii) dissoziative Chemisorption und (iv) vollständige Ausbildung von ionisierten Sauerstoffspezies [12].

- (i) Die physikalische Adsorption kann mit der Ladungsträgerübertragung nicht in Verbindung gebracht werden. Es resultiert keine Austrittsenergieänderung, wenn die adsorbierten Moleküle keine Dipolmomente besitzen [12].
- (ii) Die molekulare Chemisorption führt zur Ausbildung von einzelnen ionisierten Sauerstoffspezies. Generell betrachtet man diese Spezies als schwache chemisorbierte Spezies: ($O_2 + e^- \leftrightarrow O_2^-$). Diese Art der Chemisorption führt zum Anstieg der Austrittsenergie (WF) [12].
- (iii) Die dissoziative Chemisorption führt zur Ausbildung von einzelnen atomaren ionisierten Sauerstoffspezies. Generell betrachtet man diese Spezies als starke chemisorbierte Spezies: ($O_2 + 2e^- \leftrightarrow 2O^-$). Diese Art der Chemisorption führt auch zum Anstieg der Austrittsenergie (WF) [12].

- (iv) Die Ausbildung von doppelten ionisierten Sauerstoffspezies kann erst im Kristallfeld stabilisiert werden. Deswegen soll man die Bildung der doppelten ionisierten Sauerstoffspezies als die Aufnahme von Sauerstoff (O_2) im Kristallgitter betrachten: $(1/2 O_2 + 2e^- \leftrightarrow \{O^{2-}\}_{\text{lattice}})$ [12]. Dieser Sauerstoff ist an den interstitiellen Stellen (O_i^{2-}) lokalisiert und kann als Falle für die Elektronen (e^-) fungieren. Damit verringert sich die Ladungsträgerkonzentration [12]. Gleichzeitig kann es auch als Streuzentrum für die restlichen Elektronen (e^-) dienen [43].

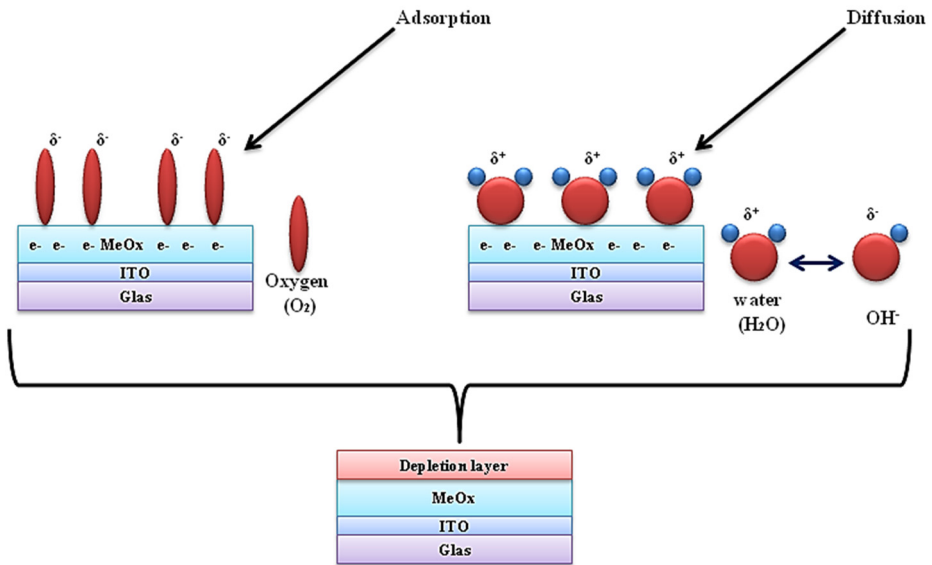


Abb. 8.46: Schematische Darstellung der induzierten Sauerstoffadsorption und der Diffusion des Wassers oder des Wasserdampfes unter Umgebungsbedingungen in der Klimakammer [30, 34]

Der Einfluss vom adsorbierten Sauerstoff und vom diffundierten Wasser oder Wasserdampf wurde mittels FTIR-Spektroskopie analysiert (Abb.8.47a und Abb.8.47b).

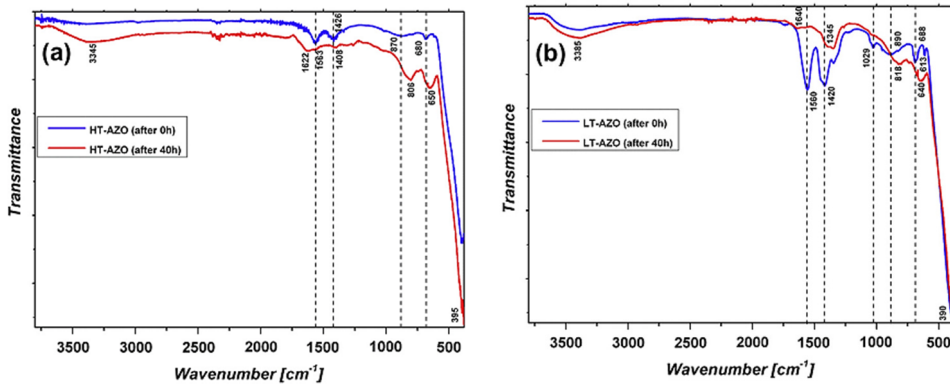


Abb. 8.47: (a) FTIR-Spektren der HT-AZO-Schicht (oh) und der HT-AZO-Schicht (4oh) unter Feuchte-Wärme-Behandlung. (b) FTIR-Spektren der LT-AZO-Schicht (oh) und der LT-AZO-Schicht (4oh) unter Feuchte-Wärme-Behandlung (*Reprinted from ref. [30], Copyright 2014, with permission from Elsevier B.V.*)

Die Spektren der beiden AZO-Schichten nach der Feuchte-Wärme-Behandlung (oh und 4oh) zeigen deutlich die Streckschwingungen ($\nu_s(\text{ZnO})$) der ZnO-Bindung bei 395 cm^{-1} für HT-AZO und bei 390 cm^{-1} für LT-AZO. Die Schwingungspeaks bei 1563 cm^{-1} oder 1416 cm^{-1} für HT-AZO (oh) und bei 1560 cm^{-1} oder 1420 cm^{-1} für LT-AZO (oh) weisen auf die Streckschwingungen der Carbonylgruppe ($\nu_s(\text{C=O})$) und $\nu_s(\text{C-O})$ hin, die von Acetatresten oder Ethylresten auf der Oberfläche der beiden AZO-Schichten stammen. Die LT-AZO (oh) Schicht besitzt zusätzliche Peaks bei 1029 cm^{-1} ($\nu_s(\text{C-OH})$) und bei 3385 cm^{-1} ($\nu_s(\text{-OH})$). Man erkennt durch den zusätzlichen Absorptionspeaks, dass die LT-AZO-Schicht (oh) mehr Kohlenstoffverunreinigungen, wegen der niedrigen Temperaturbehandlung ($T = 150^\circ\text{C}$) besitzt. Die Absorptionsbanden bei 680 cm^{-1} oder bei 870 cm^{-1} für HT-AZO (oh) und bei 890 cm^{-1} oder 680 cm^{-1} für LT-AZO (oh) sind mit den Streckschwingungen des Kohlenstoffgerüsts ($\nu_s(\text{C-C})$) der Acetate bzw. des Ethanol verbunden. Nach 40 Stunden Lagerungszeit in der Klimakammer ($40^\circ\text{C}/90\%\text{RH}/4\text{oh}$) stellt man fest, dass die Acetatgruppen der beiden AZO-Proben verschwinden. Zusätzlich zeigen den FTIR-Spektren nach 40 Stunden eine neue Bande bei 3345 cm^{-1} für HT-AZO (4oh), welcher auf die Präsenz von Hydroxylgruppen (-OH^-) auf der Oberfläche andeutet. Für LT-AZO (4oh) beobachtet man einen Anstieg in der Intensität des $\nu_s(\text{-OH}^-)$ Schwingungspeaks bei 3385 cm^{-1} . Außerdem sind die Streckschwingungen des Kohlenstoffgerüsts ($\nu_s(\text{C-C})$) des Acetats und des Ethanol nach 40 Stunden viel besser ausgeprägt [30].

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Diffusion oder die Adsorption von Wasser (H_2O) eine chemische Reaktion mit der Ausbildung von Essigsäure (CH_3COOH) und Hydroxidionen ($-\text{OH}^-$) hervorruft (Gl. 8.38) [30, 40].



Die Absorptionspeaks bei 1622 cm^{-1} (HT-AZO (40h)) und bei 1640 cm^{-1} (LT-AZO (40h)) könnten mit der Streckschwingung der Carbonylgruppe ($\nu_s(\text{C}=\text{O})$) oder der Biegeschwingung des Wassers in Verbindung gebracht werden. Im FTIR-Spektrum von LT-AZO (40h) beobachtet man Banden bei 1345 cm^{-1} und bei 1387 cm^{-1} , die zu den Streckschwingungen ($\nu_s(\text{C}-\text{O})$) bzw. zu den Biegeschwingungen (OH^-) gehören und damit die Existenz von CH_3COOH und OH^- bestätigen [30].

Es wurde berichtet, dass das molekulare Wasser (H_2O) auf der Metalloberfläche chemisch adsorbiert wird als physisch adsorbiert. Die Änderungen in den beiden AZO-Schichten könnten durch dissoziative Chemisorption von Wasser an der HT-AZO- und LT-AZO-Oberfläche stammen, wobei negativ geladene Hydroxylgruppen ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^-$) entstehen [30, 40].

Beide Effekte, Adsorption von Sauerstoff und Diffusion von Wasser oder Wasserdampf an der Metalloxydoberfläche führen zur Ausbildung von einer Sperrschicht. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass diese beiden Effekte die Austrittsarbeit (WF) erhöhen und die Leitfähigkeit reduzieren [30].

Um die oberflächenmodifizierten Metalloxide mit der Leistung der invertierten organischen BHJ Solarzellen (ioBHJ) in Beziehung zu bringen, wurde der Einfluss der Zersetzung auf die Leistung der Solarzellen mit HT-AZO und LT-AZO als Elektronextraktionsschicht (EEL) bzw. Elektronentransportschicht (ETL) untersucht.

Das Zersetzungsmuster der Strom-Spannungskennlinien (J - V) (Abb. 8.48a und 8.48b) zeigt eine Zunahme des Serienwiderstandes für die beiden Solarzellen. Der Einbruch von V_{OC} und J_{SC} kann man mit der Erhöhung des Serienwiderstandes und mit der Verminderung des Parallelwiderstandes erklären. Das gleiche Zersetzungsmuster wurde von Ecker *et al.* [82] beobachtet. Zusätzlich erkennt man von den J - V -Kennlinien, dass der Strom (J_{SC}) nur wenig reduziert wird im Vergleich zur V_{OC} , wobei diese Änderungen für LT-AZO stärker ausgeprägt sind. Solch ein Zersetzungsverhalten ist eigentlich durch die reduzierte Leitfähigkeit und die Zunahme der Austrittsarbeit (WF) zu erwarten und stimmt sehr gut mit der Zersetzung der MeO_x -Schichten überein [30, 82, 83].

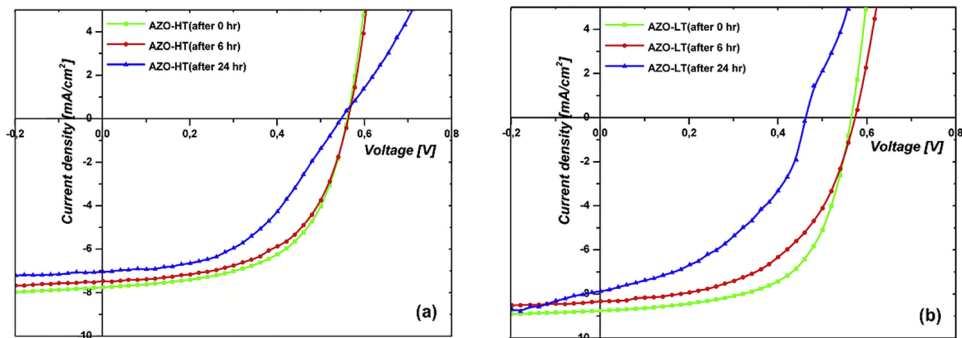


Abb. 8.48: Der Einfluss der Temperatur und der Feuchtigkeit (*Damp Heat Test*) auf die *J-V*-Kennlinien der invertierten organischen Solarzellen (*ioBHJ*) basierend auf (a) HT-AZO und (b) LT-AZO Interfaces (*Reprinted from ref. [30], Copyright 2014, with permission from Elsevier B.V.*)

Alle diese experimentellen Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Transmission (%T) bzw. die Bandlücke der untersuchten AZO-Schichten durch den Feuchte-Wärme-Test („*Damp Heat Test*“) nicht beeinflusst sind. Die durchgeführten XRD- und REM-Messungen offenbaren die amorphe Struktur der LT-AZO-Schicht mit einer nanoporösen Oberfläche. Die analysierten FTIR-Spektren bestätigen den Einfluss des adsorbierten Sauerstoffes und des diffundierten Wassers auf die beiden AZO-Schichten. Die Veränderung der elektrischen Eigenschaften (Leitfähigkeit (σ) und Austrittsarbeit (WF)) der AZO-Filme liefern ein Beweis für eine starke Wechselwirkung zwischen der Metalloxydoberfläche und den Umgebungsbedingungen, die zur Ausbildung einer Sperrschicht führen. Die beschleunigte Zersetzung der hergestellten *ioBHJ* Solarzellen unter Feuchte-Wärme-Bedingungen betont noch einmal die Bildung einer Sperrschicht an der Grenzfläche mit der Reduzierung der Leerlaufspannung (V_{OC}), des Kurzschlussstromes (J_{SC}) und des Füllfaktors (FF).

8.5.2 Ultraviolette (UV) Bestrahlungstests von Al^{3+} dotierten ZnO-Interfaceschichten

Die optischen und elektrischen Eigenschaften der AZO-Interfaceschichten (HT-AZO und LT-AZO) wurden mittels der UV-Bestrahlung ($\lambda = 370$ nm) für verschiedene Laufzeiten (0, 1, 2, 4, 6 und 8 min) untersucht.

Die Abb. 8.49a und 8.49b zeigen die optischen Transmissionsspektren (UV-Vis-NIR Spektrometer, Perkin-Lambda 950) der dünnen HT-AZO- und LT-AZO-Zwischenschichten.

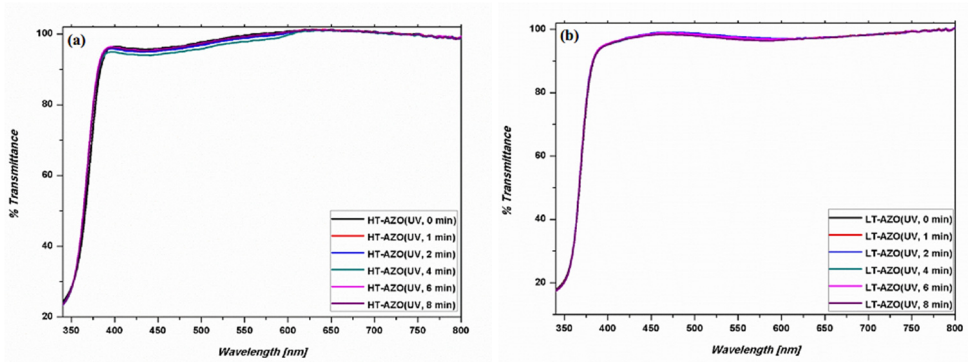
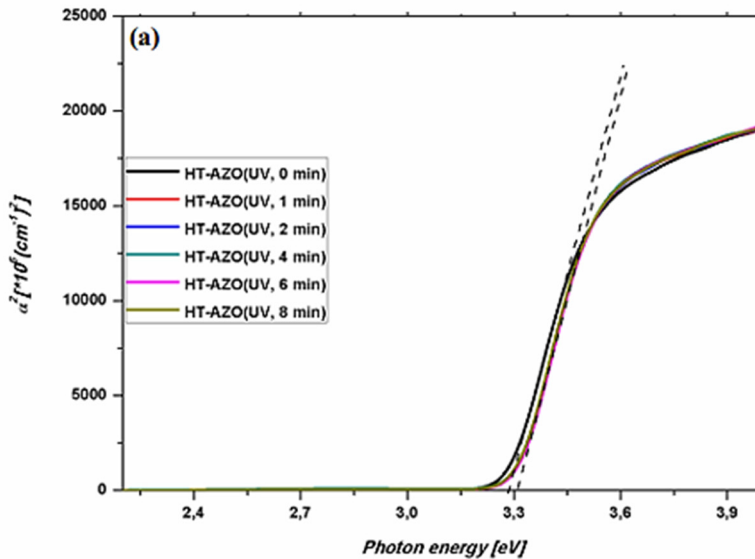


Abb. 8.49: (a) Optische Transmissionsspektren der HT-AZO-Schichten für verschiedene UV-Bestrahlungszeiten. (b) Optische Transmissionsspektren der LT-AZO-Schichten für verschiedene UV-Bestrahlungszeiten

Beide Materialien weisen eine hohe optische Transmission ($> 94\%$) im sichtbaren Bereich auf und zeigen keine Veränderungen mit zunehmender Behandlungszeit (0, 1, 2, 4, 6 und 8 min) unter der UV-Strahlung. Aus der Transmission (%T) kann man durch die Tauc-Relation die Bandlücke (E_g) der beiden Proben genauer bestimmen und analysieren (Abb.8.50a und Abb.8.50b).



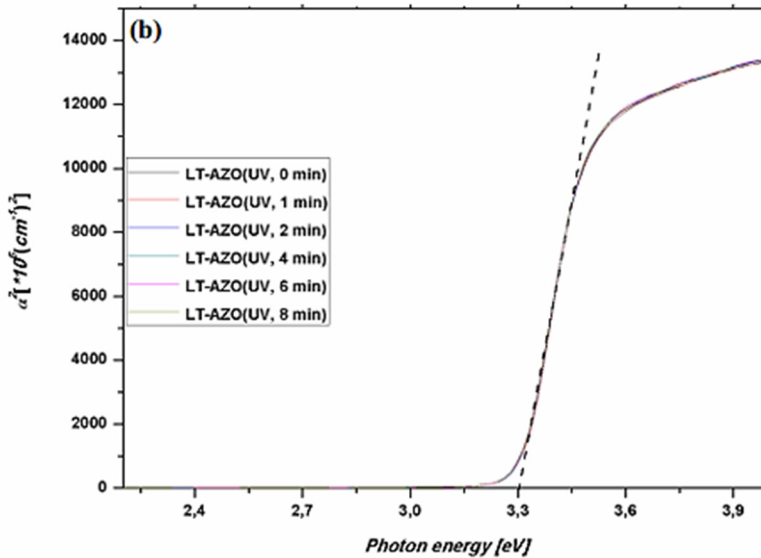


Abb. 8.50: (a) Die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten (α^2) von der einfallenden Photonenenergie ($h\nu$) der HT-AZO-Schichten unter UV-Bestrahlung. (b) Die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten (α^2) von der einfallenden Photonenenergie ($h\nu$) der LT-AZO-Schichten unter UV-Bestrahlung

Nach 1 min UV-Bestrahlung tritt bei der HT-AZO-Schicht ($E_g = 3.27 \text{ eV}$; 0 min) eine Vergrößerung der Bandlücke ($E_g = 3.32 \text{ eV}$; 1 min) auf. Danach wird die Bandlücke der HT-AZO-Schicht durch die Zunahme der UV-Bestrahlungszeit ($E_g = 3.32 \text{ eV}$; 2, 4, 6 und 8 min) nicht mehr weiter beeinflusst.

Für die LT-AZO-Schicht ($E_g = 3.31 \text{ eV}$; 0, 1, 2, 4, 6 und 8 min) beobachtet man keine Änderungen der Bandlücke (E_g).

MeO_x -Grenzflächen können vor der UV-Behandlung („light-soaking“), eine ineffiziente Ladungsträgerextraktion bzw. Ladungsträgertransport an der Schnittstelle (MeO_x -Schicht/aktive Schicht) aufweisen, so dass die J - V -Kennlinien der Solarzelle eine S-Form besitzen. Wenn man die Solarzellen mit UV-Licht bestrahlt, verschwindet die S-Form der J - V -Kennlinien und die Zellen zeigen viel verbesserte Parameter (V_{oc} , J_{sc} , FF) und Leistung (η) [82, 83].

Die Abb.8.51a und 8.51b stellen die J - V -Kennlinien der hergestellten invertierten organischen BHJ Solarzellen (ioBHJ) dar, die bei verschiedenen Laufzeiten (0, 1, 2, 4, 6 und 8 min) unter dem Einfluss des UV-Lichtes behandelt wurden. Die HT-AZO-Schicht bzw. LT-AZO-Schicht dienten als Ladungsträgerextraktionsschichten oder Ladungsträgertransport-schichten.

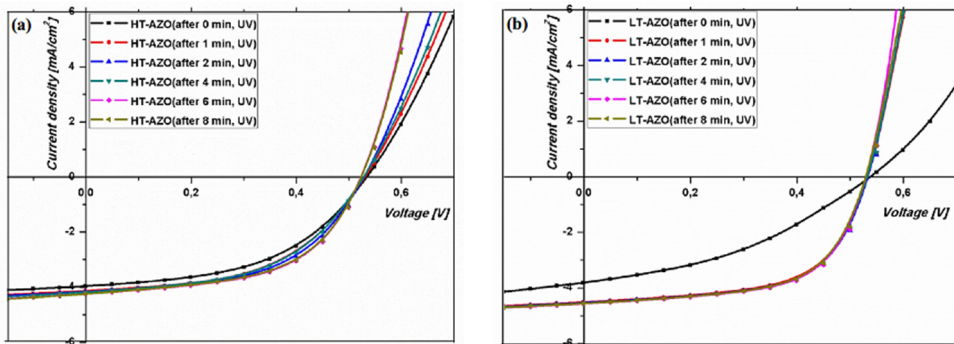


Abb. 8.51: Der Einfluss der UV-Bestrahlung auf die J - V -Kennlinien der invertierten organischen BHJ Solarzellen basierend auf (a) HT-AZO und (b) LT-AZO Interfaces

Die Verläufe der J - V -Kennlinien zeigen zwar keine S -Form, aber man erkennt, dass eine Minute (1 min) UV-Behandlungszeit die größte Auswirkung auf die Parameter (J_{sc} , FF) und die Leistung der Solarzellen hat. Für längere UV-Bestrahlungszeiten (2, 4, 6 und 8 min) zeigen die Parameter der Solarzelle mit HT-AZO- und LT-AZO-Zwischenschicht keine signifikanten Änderungen.

Der Füllfaktor nimmt von 48.99% (0 min, UV) auf 54.70% (6 min, UV) für die Solarzelle mit der HT-AZO-Schicht und von 38.16% (0 min, UV) auf 61.40% (6 min, UV) für die Solarzelle mit LT-AZO-Schicht zu.

Die Leerlaufspannungen bleiben unverändert und der Kurzschlussstrom nimmt zwar leicht zu, wobei für die Solarzelle mit LT-AZO-Schicht ist die Zunahme deutlicher. Aber die auffälligsten Änderungen sind beim Füllfaktor zu beobachten.

Diese Veränderungen der J - V -Kennlinien und insbesondere des Füllfaktors sind ein Resultat von geänderten Leitfähigkeiten und modifizierten Austrittsarbeiten der beiden Interfaceschichten (HT-AZO und LT-AZO) durch die UV-Behandlung. Deshalb wurde der Einfluss der UV-Strahlung auf die Leitfähigkeit (σ (S/cm)) und die Austrittsarbeit der beiden Materialien (HT-AZO und LT-AZO) über einen Zeitraum von 1 min bis 8 min untersucht.

Die Abb.8.52a und 8.52b zeigen den Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit der AZO-Schichten (HT-AZO und LT-AZO) und den Füllfaktoren der hergestellten Solarzellen (ioBHJ) als Funktion der UV-Bestrahlungszeit.

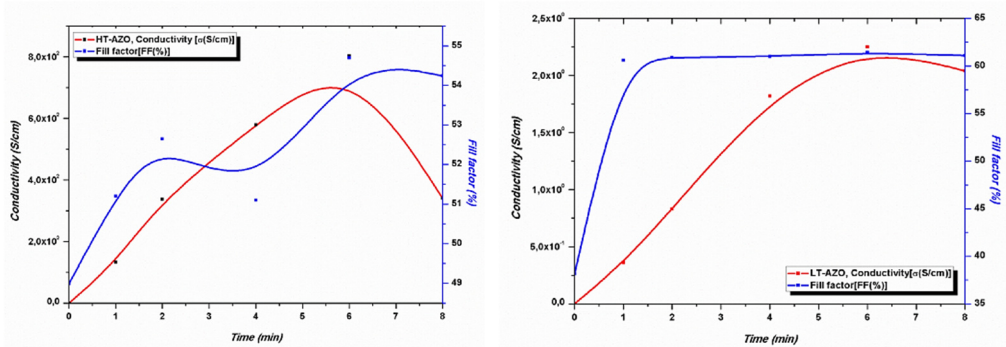


Abb. 8.52: (a) Die Leitfähigkeit (σ) der HT-AZO-Schicht und der Füllfaktor (FF) der entsprechenden Solarzellen als Funktion der UV-Bestrahlungszeit („light-soaking“). (b) Die Leitfähigkeit (σ) der LT-AZO-Schicht und der Füllfaktor (FF) der entsprechenden Solarzellen als Funktion der UV-Bestrahlungszeit („light-soaking“)

Man stellt fest, dass die Leitfähigkeit (σ (S/cm)) der HT-AZO-Schicht und der LT-AZO-Schicht (Abb.8.52a und Abb.8.52b) in der ersten 6 Minuten (min) UV-Bestrahlung zunimmt. Nach 8 Minuten (8 min) tritt eine Reduzierung der Leitfähigkeit, stärker ausgeprägt für die HT-AZO-Schicht als die LT-AZO-Schicht. Bei einem Vergleich der Verläufe von der Leitfähigkeit (σ) und vom Füllfaktor erkennt man, dass die Leitfähigkeit, den Füllfaktor beeinflusst und somit die J - V -Kennlinien der Solarzellen.

Darüber hinaus wurden zusätzlich „Kelvin probe“ Messungen an den beiden AZO-Schichten (HT-AZO und LT-AZO) bevor und nach der UV-Behandlung durchgeführt (Abb.8.53).

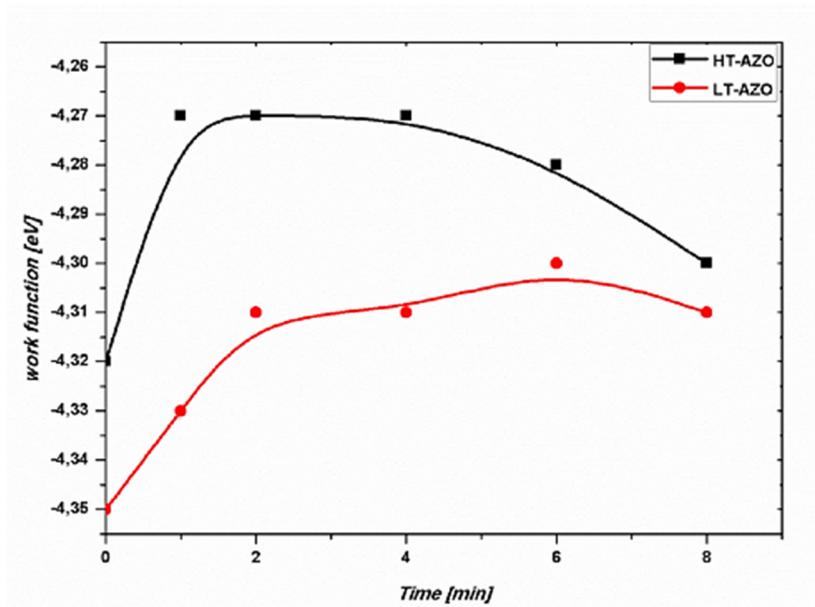


Abb. 8.53: Die gemessene Austrittsarbeit der HT-AZO-Schichten bzw. LT-AZO-Schichten als Funktion der UV-Bestrahlungszeit („light-soaking“)

Nach der UV-Bestrahlung erkennt man, dass sich die Austrittsarbeit der beiden Materialien (HT-AZO und LT-AZO) in den ersten 2 Minuten (2 min) von höheren Werten zu niedrigeren Werten ändert. Man geht davon aus, dass die Veränderungen in der Austrittsarbeit und in der Leitfähigkeit (σ (S/cm)) mit der Adsorption bzw. mit der Desorption von Sauerstoffmolekülen an der Metalloxidoberfläche zusammenhängen. Physisorbierte Sauerstoffspezies an der MeO_x -Oberfläche ($\text{O}_{2(\text{gas})} + e^- \rightarrow \text{O}_{2(\text{ads})}^-$) können Elektronen (e^-) abfangen und bilden gleichzeitig chemisorbierter Sauerstoff ($\text{O}_{2(\text{ads})}^-$). Es entsteht eine Sperrschicht mit niedriger Leitfähigkeit (σ). Dieser Effekt ist besonders wichtig in nanokristallinen Filme, wo die Oberfläche sehr groß ist und die Regionen mit einer Sperrschicht können sich im ganzen Film ausbreiten [91].

Durch UV-Bestrahlung mit Photonenenergien oberhalb der Bandlücke (E_g) des Metalloxidshalbleiters werden Elektron-Loch-Paare erzeugt. Die Defektelektronen (h^+) diffundieren auf der Oberfläche und neutralisieren dort die chemisorbierten Sauerstoffspezies ($\text{O}_{2(\text{ads})}^-$) zum photodesorbierten Sauerstoff ($\text{O}_{2(\text{g})}$) ($h^+ + \text{O}_{2(\text{ads})}^- \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})}$). Danach entweicht der photodesorbierten Sauerstoff ($\text{O}_{2(\text{g})}$) von der MeO_x -Oberfläche, wobei die Konzentration der freien Ladungsträger (e^-) erhöht wird und eine Reduzierung der Sperrschicht erfolgt (Abb.8.54) [91].

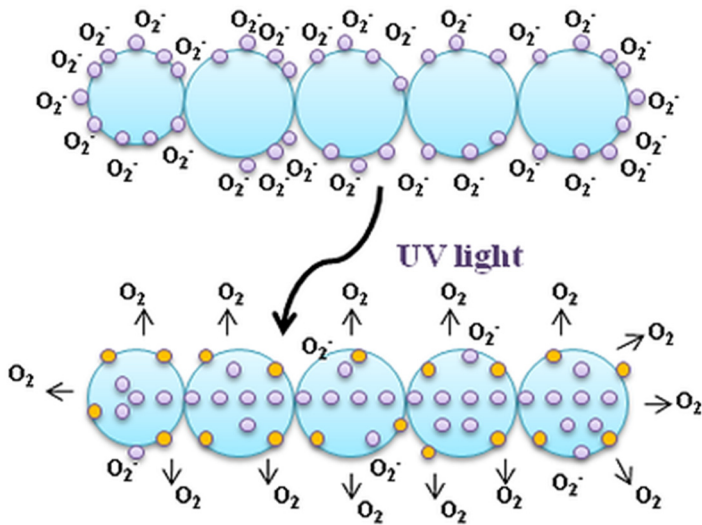


Abb. 8.54: Abfangen der Ladungsträger und Transport in metalloxidischen Schichten (MeO_x) ohne und unter UV-Bestrahlung. Violette Punkte = e^- ; Gelbe Punkte = h^+ [91]

Das führt zur Verbesserung der Ladungsträgerinjektion, des Transports und man beobachtet wesentlich verbesserten Füllfaktoren (FF).

Dieser Effekt ist von kurzer Zeitdauer. Nach 4 und 6 Minuten UV-Behandlung bleiben die Austrittsarbeiten zwar konstant, aber nach 8 Minuten (UV-Strahlung) verändern sich die Werte wieder zu höheren Austrittsarbeiten und zu niedrigen Leitfähigkeitswerten (σ (S/cm)).

Zusammenfassend bestätigen die experimentellen Ergebnisse den Einfluss der UV-Bestrahlung („light-soaking“) auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der untersuchten AZO-Schichten bzw. auf die Leistung der hergestellten ioBHJ Solarzellen. Die berechneten Bandlücken aus den Transmissionsmessungen zeigen, dass die Bandlücke der HT-AZO-Schicht nach einer Minute (1 min) UV-Bestrahlungszeit eine Veränderung widerfährt im Gegensatz zu der LT-AZO-Schicht, die unverändert bleibt. Die UV-Bestrahlung beeinflusst sofort die Leitfähigkeit (σ) der beiden AZO-Schichten durch eine plötzliche Erhöhung der Ladungsträgerdichte. Die Austrittsarbeit der beiden Materialien (HT-AZO und LT-AZO) verändert sich von hohen zu niedrigen Werten. Diese Ergebnisse zeigen, dass das UV-Licht die gebildete Sperrschicht reduzieren kann und die Konzentration der freien Ladungsträger (e^-) erhöhen kann.

Die Verläufe der J - V -Kennlinien bestätigen den Zusammenhang zwischen den geänderten Leitfähigkeits- bzw. Austrittsarbeitswerten und die Leistung der Solarzellen. Die auffälligsten Veränderungen sind beim Füllfaktor (von 48.99% auf 54.70% für die Solarzelle mit HT-AZO-Schicht; von 38.10% auf 61.40% für die Solarzelle mit LT-AZO-Schicht) zu beobachten.

Kapitel 9

Zusammenfassung

Die nichthydrolytische Sol-Gel-Methode im Gegensatz zu der hydrolytischen (klassischen) Sol-Gel-Methode bietet reproduzierbare und stabile Synthesewege von metalloxidischen Halbleiternanopartikeln und Precursorlösungen. Aufgrund ihrer Vielseitigkeit und Robustheit zeigen die Reaktionsbedingungen dieser Methode nur leichte Abweichungen, welche normalerweise die morphologischen Eigenschaften der Nanopartikeln nicht beeinflussen. Trotz aller Bemühungen und enormer Fortschritte auf dem Gebiet der Nanopartikeln ist und bleibt die Entwicklung von neuen Synthesestrategien und Herstellungsverfahren das wichtigste Ziel, um die Vorhersage der Zusammensetzung, der Struktur, der Form und der (opto)-elektronischen Eigenschaften der Metalloxidnanopartikeln zu ermöglichen.

Metalloxidische n-Typ-Halbleiternanopartikel, wie ZnO-NPs, Al³⁺ dotiertes ZnO (AZO) und TiO₂-NPs haben in den letzten 10 Jahren die Aufmerksamkeit der Wissenschaft erreicht. Die hervorragenden optischen und elektrischen Eigenschaften, die sie besitzen, qualifizieren sie für mehrere unterschiedliche (opto)-elektronische Anwendungen, wie Flachbildschirme, Touchbildschirme, Sensoren, Photodetektoren oder die organische Photovoltaik (OPVs). Um eine Großmaßstabsproduktion dieser n-Typ-Metalloxidhalbleiter zu realisieren, brauchen wir kosteneffiziente Synthesemethoden, die gleichzeitig hochwertige metalloxidische Interfaceschichten liefern. Geeignete Interfacematerialien sind sehr wichtig für hocheffiziente und stabile organische OPV Solarzellen. Diese Materialien liefern nicht nur selektive Kontakte für die Ladungsträger (e⁻ oder h⁺), sondern können die Polarität der organischen Solarzellen bestimmen, sind intrinsisch und leitfähig und dienen als optische Schutzschichten.

Die Auswahl der richtigen Synthesemethoden, die zu den gewünschten Produkten führen (z.B. ZnO-NPs, TiO₂-NPs oder Precursorlösungen, wie sZnO und sAZO) spielt dabei eine entscheidende Rolle.

Die hydrolytische (klassische) Sol-Gel-Methode setzt auf die Ausbildung von ZnO-NPs unter starken basischen Bedingungen. Die hergestellten kolloidalen undotierten und dotierten (Co²⁺ oder Ni²⁺) ZnO-NPs sind kristallin und besitzen eine sphärische Form, wobei mit Hilfe von

REM- und TEM-Messungen konnte gezeigt werden, dass die ZnO-NPs in ungleichmässigen und inhomogenen Cluster (Agglomerate) vereint sind. Die morphologische Untersuchung (FTIR-Spektroskopie) der ZnO-NPs, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -NPs und $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ -NPs im makroskopischen Bereich in Form einer Schicht bestätigt, dass die Oberfläche der synthetisierten Nanopartikeln (NPs), Reste von Acetatgruppen (CH_3COO^-) und Hydroxidgruppen (OH^-) enthält. Die durchgeführten UV-Vis-Absorptionsmessungen in verschiedenen Lösungsmitteln demonstrieren, dass das Wachstum der kolloidalen ZnO-NPs nach der Beendigung der Synthesereaktion komplett abgeschlossen ist. Beim Vergleich der Absorptionsspektren der ZnO-NPs, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -NPs und $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ -NPs in ethanolischer Lösung stellte sich heraus, dass die reinen ZnO-NPs weniger streuen als die dotierten (Co^{2+} oder Ni^{2+}) ZnO-Proben. Mittels Transmissionsmessungen konnte herausgefunden werden, dass durch die Dotierung der reinen ZnO-NPs mit Co^{2+} und Ni^{2+} eine Verkleinerung der Bandlücke (E_g) aufgrund zwei konkurrierender Effekte (B-M-Effekt und BGN-Effekt) erfolgt. Anhand der Raumtemperatur-Photolumineszenz-Messungen (PL) stellte man fest, dass alle drei Proben (ZnO -NPs, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -NPs und $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ -NPs) in ethanolischer Lösung eine breite violette Emission und eine schmale blaue Emission besitzen, wobei die reine ZnO-NP-Probe eine deutliche breite grüne Lumineszenz mit höherer Intensität aufweist als die $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ -NP-Probe. Die grüne Lumineszenz der $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -NP-Probe ist ausgelöscht. Die ZnO-NPs und $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ -NPs Schichten weisen eine ultraviolette Emission auf. Die Schichten aller drei Proben zeigen mehrere schmale Emissionsbanden im sichtbaren blauen Bereich, wobei nur die reine ZnO-NP-Probe im Grünen luminesziert. Zusätzlich konnte eine schwache rote Emission bei der reinen und Ni^{2+} dotierter ZnO-Probe nachgewiesen werden.

Im Gegensatz dazu stellen die nichthydrolytischen Sol-Gel-Prozesse eine interessante Möglichkeit dar, um manche Einschränkungen in der klassischen (hydrolytischen) Sol-Gel-Methode zu überwinden. Der Erfolg dieser Synthesen besteht in der Vielseitigkeit der eingesetzten Precursor in der Reaktionsmischung und in der Rolle des organischen Lösungsmittels (Ether, Alkohole, Ketone oder Aldehyde) als Sauerstoffquelle für die Ausbildung der metalloxidischen Halbleiternanopartikeln (MeO_x -NPs). Die Syntheseroute über Zinkacetat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), Aluminiumacetat ($\text{HOAl}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), Cobalt(II)acetat-Tetrahydrat ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) und Nickel(II)acetat-Tetrahydrat ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) als Precursor und Benzylalkohol (BzOH) als Lösungsmittel ermöglicht die Herstellung von hoch kristallinen undotierten und dotierten (Al^{3+} , Co^{2+} oder Ni^{2+}) ZnO-NPs mit gut ausgeprägter hexagonaler Wurtzit-Kristallstruktur.

Anhand REM-Aufnahmen wurde festgestellt, dass die ausgewählten Reaktionsbedingungen (LM: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$; $T = 200^\circ\text{C}$; $t = 24\text{h}$) zu heterogenen Gemischen führen, wobei die Dotierungen (Al^{3+} , Co^{2+} oder Ni^{2+}) Deformationen in der Gitterstruktur hervorrufen können. Die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Schichten aus den undotierten und dotierten (Al^{3+} , Co^{2+} oder Ni^{2+}) ZnO-NPs mittels FTIR-Spektroskopie lieferte ein Beweis dafür, dass die Oberfläche der Nanopartikeln leicht mit Acetatgruppen (CH_3COO^-) sowie mit Lösungsmittelüberresten verunreinigt ist. Die durchgeführte Raumtemperatur-Photolumineszenz-Spektroskopie (PL) bestätigte die violette und blaue Emission der undotierten und dotierten (Al^{3+} , Co^{2+} oder Ni^{2+}) ZnO-NPs, die in Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) dispergiert wurden. Die Schichten aus den gleichen Materialien zeigten eine violette und eine blaue Emission, wobei nur die reine ZnO-NPs Schicht eine schwache grüne Emission aufweist. Diese experimentellen Beobachtungen bestätigen, dass durch die solvothermale Technik die Zahl der Defekte im Zinkoxidgitter reduziert werden kann. Beim Vergleich der Transmissionsspektren der temperaturbehandelten Schichten (150°C , 250°C , 350°C) aus ZnO-NPs und Al^{3+} dotierten ZnO-NPs zeigte eine Verschiebung der Absorptionskante. Zusätzlich konnte durch Leitfähigkeitsmessungen (σ (S/cm)) derselben Schichten festgestellt werden, dass die Leitfähigkeit der Al^{3+} dotierten ZnO-NPs Schichten im Gegensatz zu den reinen ZnO-NPs Schichten deutlich verbessert ist. Alle diese Ergebnisse sind ein Beweis dafür, dass die Solvothermalsynthese eine wirksame Methode zur Dotierung von ZnO-NPs darstellt.

Die Umsetzung von Titanatetrachlorid (TiCl_4) mit Benzylalkohol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$) ermöglicht die Herstellung von hochkristallinen undotierten TiO_2 -NPs und Li^+ dotierten TiO_2 -NPs in der Anatas-Modifikation, die in der Lösung sehr homogen verteilt und für längere Zeit stabil sind. Das Verhältnis von TiCl_4 zu Benzylalkohol wie auch die Reaktionsbedingungen ($T = 80^\circ\text{C}$, $t = 9\text{ h}$) führen zu Kristallitgrößen zwischen 6 und 6.5 nm. Die durchgeführten XRD-Messungen sowie die FT-Raman-Spektren bestätigen diese Ergebnisse.

Die Transmissionsmessungen der Schichten aus TiO_2 -NPs und $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -NPs zeigen eine Verkleinerung der Bandlücke (E_g) für die dotierten $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -NPs im Vergleich zu TiO_2 -NPs. Die FTIR-Spektren offenbaren, dass die Oberfläche der temperaturbehandelten Schichten (150°C) aus TiO_2 -NPs und $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -NPs relativ sauber ist und sehr wenige Überreste vom Lösungsmittel ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$) beinhaltet. Die Emissionsspektren (PL) der undotierten TiO_2 -NPs und dotierten $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -NPs in Lösung weisen nur eine ultraviolette Emission auf. Im Gegensatz dazu

zeigten die Schichten aus diesen beiden hergestellten Materialien deutlich mehr Defekte im sichtbaren Bereich.

Die metalloxidischen Systeme basierend auf Precursorlösungen ($s\text{MeO}_x$) aus Metallalkoxide ($\text{Me}(\text{OR})_{x-y}$) oder aus organischen und anorganischen Metallsalze ($\text{Me}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, oder MeCl_x) haben den Vorteil, dass sie gut lösbar in den meisten organischen Lösungsmitteln sind und transparente, homogene Lösungen liefern können. Der Konvertierungsprozess zu den entsprechenden Metalloxide (MeO_x) erfolgt bei einer ausgewählten Temperatur.

Alle dieser verschiedenen Sol-Gel-Techniken ermöglichen die Synthesen von den erwünschten Metalloxidprodukten mit interessanten strukturellen, morphologischen, optischen und elektrischen Eigenschaften.

Die intensive Forschung im Bereich der lösungsprozessierten organischen Solarzellen (OPVs) hat bestätigt, dass die Verwendung von ZnO , Al^{3+} dotierten ZnO (AZO) und TiO_2 als Elektronextraktions- bzw. Elektrontransportinterfaceschichten eine sehr rentable Strategie ist. Modifizierte ITO-Schichten als Kathode in den $io\text{BHJ}$ Solarzellen bieten sehr gute Alternative an, einige der Stabilitätsprobleme der konventionellen $o\text{BHJ}$ Solarzellen zu überwinden. Oxidationsanfällige Metalle (Li^+ , Ca^{2+} , Al^{3+}) als Kathode sind nicht mehr nötig. Die hohe chemische Beständigkeit der MeO_x gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit kann die Zersetzung der photoaktiven Schicht verlangsamen. Die Interfaceschichten basierend auf MeO_x (ZnO , AZO, TiO_2) können die säurehaltige PEDOT:PSS-Schicht ersetzen und somit das Ätzen des ITOs und die Diffusion von Indium (In^{3+}) in der photoaktiven Schicht verhindern. Diese attraktiven Eigenschaften ermöglichen die Herstellung von stabilen und effizienten organischen BHJ Solarzellen.

Nach einer genauen Betrachtung der hergestellten Precursorlösungen und der nanopartikulären Lösungen stellt man fest, dass die Precursorlösungen gegenüber den nanopartikulären Lösungen bei Rakeln im Vorteil sind. Die hergestellten Interfaceschichten aus partikulären Lösungen und aus Precursorlösungen zeigen nach ihrer Charakterisierung naheliegende optische Eigenschaften. Eine Ausnahme sind die Co^{2+} und die Ni^{2+} dotierten ZnO -Schichten, die aufgrund der Dotierung, eine niedrige Transmissionen (%T) aufweisen. Die Austrittsarbeiten variieren nicht so stark. Beim Vergleich der Leitfähigkeitswerte erkennt man, dass die ausgewählte Synthesemethode und der verwendete Precursortyp eine wichtige Rolle spielen können. Die Zinkoxidschichten aus kolloidalen ZnO -NPs zeigen eine variierende elektrische Leitfähigkeit zwischen $\sigma \sim 1.63 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ und $\sigma \sim 0.77 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$. Die Dotierung mit Co^{2+} und Ni^{2+} der Zinkoxidschichten bringt keine Verbesserungen in der Leitfähigkeit.

Die ZnO-Schichten aus solvothermalen ZnO-NPs weisen auch niedrige Leitfähigkeitswerte ($\sigma \sim 4.5 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$) auf. Durch die Al^{3+} Dotierung steigt und verbessert sich die Leitfähigkeit deutlich auf $\sigma \sim 8.4 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$.

Die Schichten aus den Precursorlösungen zeigen geeignete Leitfähigkeiten (HT-AZO: $\sigma \sim 4.96 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, LT-AZO: $\sigma \sim 1.21 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$).

Die Schichten aus TiO_2 -NPs besitzen ebenfalls eine gute Leitfähigkeit ($\sigma \sim 4.50 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$).

Nach der Betrachtung der optischen und elektrischen Eigenschaften der Metalloxidschichten kann man darauf schließen, dass sie gute Elektronextraktions- bzw. Elektrontransportschichten in den *ioBHJ* Solarzellen abgeben werden.

Der direkte Vergleich der hergestellten MeO_x -Interfaceschichten in invertierten organischen BHJ-Solarzellen (*ioBHJ*) bestätigt die Vorteile der Al^{3+} dotierten ZnO-Precursorlösungen (HT-AZO oder LT-AZO) gegenüber den nanopartikulären Dispersionen aus ZnO-NPs. Es wurde festgestellt, dass mit zunehmender Schichtdicke die Leistung der *ioBHJ* Solarzelle mit HT-AZO-Schicht bzw. LT-AZO-Schicht sich nicht signifikant verändert, im Gegensatz zu der *ioBHJ*-Solarzelle mit ZnO-NPs. Weiterhin wurde gezeigt, dass mit nanopartikulären Lösungen aus undotierten und dotierten TiO_2 -NPs effiziente *ioBHJ* Solarzellen hergestellt werden können. Der Vorteil der TiO_2 -NPs synthetisiert via Lösungsmittelgesteuerte Sol-Gel-Methode liegt in der Tatsache, dass die Titandioxid-Oberfläche sehr gut mit dem organischen Halbleiter zusammenpasst. Der Verlauf der *J-V*-Kennlinien der *ioBHJ* Solarzellen basierend auf TiO_2 -Interfaceschichten besitzt keine S-Form und bestätigt dieser Fakt.

Die analysierten verschiedenen Zersetzungsverhalten der organischen BHJ-Solarzellen (*oBHJ*) weisen daraufhin, dass die Funktion der Metalloxidinterfaces und ihr Einfluss auf den gesamten Zersetzungsmechanismus nicht genau verstanden sind.

Die durchgeführten beschleunigten Zersetzungstest, um ein detailliertes Bild des Einflusses von Sauerstoff (O_2) und Feuchtigkeit (Wasserdampf) zu bekommen, zeigen, dass die elektrischen Eigenschaften der metalloxidischen Interfaceschichten viel mehr geändert sind, im Vergleich zu den optischen Eigenschaften, die sich kaum verändern.

Die experimentellen Ergebnisse bestätigen, dass die Transmission (%T) bzw. die Bandlücke (E_g) der untersuchten AZO-Schichten (HT-AZO und LT-AZO) durch den Feuchte-Wärme-Test nicht beeinflusst sind.

Die durchgeführten XRD- und REM-Messungen offenbaren die amorphe Struktur der LT-AZO-Schicht mit einer nanoporösen Oberfläche. Die analysierten FTIR-Spektren beweisen den Einfluss des adsorbierten Sauerstoffes und des diffundierten Wasser auf die beiden AZO-Schichten

(HT-AZO und LT-AZO). Die Veränderung der elektrischen Eigenschaften (Leitfähigkeit (σ) und Austrittsarbeit (WF)) der AZO-Filme liefert ein Beweis für eine starke Wechselwirkung zwischen der Metalloxydoberfläche und den Umgebungsbedingungen, die zur Ausbildung einer Sperrschicht führen.

Die beschleunigte Zersetzung der hergestellten *io*BHJ-Solarzellen unter Feuchte-Wärme-Bedingungen betont noch einmal die Bildung einer Sperrschicht an der Schnittstelle (MeO_x -Schicht/aktive Schicht). Im Fall von HT-AZO und LT-AZO als Interfaceschichten zeigen die Strom-Spannungskennlinien (J - V) eine Zunahme des Serienwiderstandes. Zusätzlich erkennt man von den J - V -Kennlinien, dass der Strom (J_{sc}) nur wenig reduziert wird im Vergleich zu V_{oc} , wobei diese Änderungen für LT-AZO stärker ausgeprägt sind. Dieses Zersetzungsverhalten ist durch die reduzierte Leitfähigkeit und die Zunahme der Austrittsarbeit zu erwarten und stimmt gut mit der Zersetzung der MeO_x -Zwischenschichten überein.

Der Einfluss der UV-Bestrahlung („*light-soaking*“) auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der beiden AZO-Schichten (HT-AZO und LT-AZO) bzw. auf die Leistung der hergestellten *io*BHJ-Solarzellen wurde untersucht und analysiert. Die berechneten Bandlücken aus den Transmissionsmessungen zeigen, dass die Bandlücke der HT-AZO-Schicht nach einer Minute (1 min) UV-Bestrahlungszeit eine Veränderung widerfährt im Gegensatz zu der LT-AZO-Schicht, die unverändert bleibt. Die UV-Bestrahlung beeinflusst sofort die Leitfähigkeit (σ (S/cm)) der beiden AZO-Schichten durch eine plötzliche Erhöhung der Ladungsträgerdichte. Die Austrittsarbeit der beiden Materialien (HT-AZO und LT-AZO) verändert sich von höheren zu niedrigeren Werten.

Die Verläufe der J - V -Kennlinien bestätigen den Zusammenhang zwischen den geänderten Leitfähigkeits- bzw. Austrittsarbeitswerten und der Leistung der Solarzellen. Die auffälligsten Veränderungen sind beim Füllfaktor (von 48.99% auf 54.70% für die Solarzelle mit HT-AZO-Schicht; von 38.10% auf 61.40% für die Solarzelle mit LT-AZO-Schicht) zu beobachten.

Durch die UV-Bestrahlung erzeugte Defektelektronen (h^+) diffundieren auf der MeO_x -Oberfläche und neutralisieren dort die chemisorbierten Sauerstoffspezies ($\text{O}_{2(\text{ads})}^-$) zum photodesorbierten Sauerstoff ($\text{O}_{2(\text{g})}$). Dieser Sauerstoff ($\text{O}_{2(\text{g})}$) entweicht von der MeO_x -Oberfläche und ermöglicht damit die Erhöhung der Konzentration der freien Ladungsträger und die Reduzierung der Sperrschicht. Das führt zur Verbesserung des photoinduzierten Elektronentransfers und man beobachtet wesentlich besseren Füllfaktoren (FF).

Um ein detailliertes Verständnis des Einflusses vom UV-Licht („*light-soaking*“) auf die MeO_x-Interfaceschichten zu gewinnen, sind weitere Betrachtungstests mit weissem oder rotem Licht nötig. Diese Untersuchungen könnten zusätzliche Erkenntnisse liefern, ob das UV-Licht für den verbesserten photoinduzierten Elektronentransfer (e⁻) verantwortlich ist oder nicht.

Die Anwendung von Pump-Probe Terahertz-Spektroskopie könnte in diesem Fall sehr hilfreich sein, um den photoinduzierten Elektronentransfer zu bestätigen.

Um die intrinsische Stabilität der metalloxidischen Dünnschichten zu verbessern und zu optimieren, sind zusätzliche grundlegende Untersuchungen sehr wichtig. Außerdem müssen die verschiedenen Forschungsgruppen die Lebensdauertests an den internationalen Standarten anpassen. Nur durch vollständige und einheitliche Studien eröffnet sich die Möglichkeit mehr effiziente und stabile Bauelemente (ioBHJ-Solarzellen) herzustellen.

Anhang A

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung/Symbol	Bedeutung
ALT	Accelerated Lifetime
AM	Air Mass
ASA	atomic sphere approximation
at. %	Atomprozent
ATO	Antimonzinnoxid
AZO	Aluminiumzinkoxid
c	Konzentration (g/mL)
C_B	Leitungsband
DEA	Diethanolamin
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
e^-	Elektron
EEL	Elektronextraktionsschicht
E_g	Bandlücke (eV)
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
EQE	Externe Quanteneffizienz
ESL	Electron Selective Layer
ETL	Elektrontransportschicht
FF	Füllfaktor (%)
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
FTO	Fluorzinnoxid
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektroskopie
h^+	Defektelektron
HOMO	höchste besetzte Molekülorbital
HSL	Hole Selective Layer
HT	High Temperature
ICT	Integer Charge Transfer
IZO	Indiumzinkoxid
j_o	Sättigungsstromdichte
j_{ph}	Photostrom
J -V	Strom-Spannungskennlinie
J_{sc}	Kurzschlussstrom (mA/cm ²)
k_B	Boltzmann-Konstante
kT	thermische Energie
LDA	lokale Dichtenäherung
λ	Wellenlänge (nm)
LMTO	linearisierte „muffin-tin“ Orbitalmethode
LUMO	niedrigste unbesetzte Molekülorbital
LT	Low Temperature
MEA	Monoethanolamin
MeO _x	Metalloxid

MeO _x -NPs	Metalloxid-Nanopartikel
η	Effizienz (%)
NPs	Nanopartikel
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
O _i	Sauerstoff-Interstitiell
OLED	organische lichtemittierende Diode
OSC	organische Solarzelle
O _{Zn}	Sauerstoff-Anti-Sites
P _L	Strahlungsleistung
PCE	Power Conversion Efficiency
PL	Photolumineszenz
PV	Photovoltaik
q	elementare Ladung
REM	Rasterelektronenmikroskopie
ρ	Dichte (g/cm ³)
R _p	Parallelwiderstand
R _s	Serienwiderstand
RT	Raumtemperatur
σ	Leitfähigkeit (S/cm)
SIC-PP	self-interaction corrected pseudopotential
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
%T	Transmission
Ti _i	Titanium-Interstitiell
V _B	Valenzband
V _O	Sauerstoff-Vakanzen
V _{OC}	Leerlaufspannung (V)
V _{Ti}	Titanium-Vakanzen
V _{Zn}	Zink-Vakanzen
WF	work function (eV)
wt. %	Gewichtsprozent
W _Z	Wurtzitstruktur
XRD	X-ray Diffraction
Zn _i	Zink-Interstitiell
Zn _O	Zink-Anti-Sites

Anhang B

Ausgewählte Syntheserouten zu ZnO-NPs via Fällungsreaktionen und Solvothermalsynthesen

N°	Methode	chemische Bruttoreaktion	n (mol)	T (°C)	Produkt (NPs)
1.	Sol-Gel (klassisch)	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{KOH} \xrightarrow[\substack{T = 65^\circ\text{C} \\ t = 150 \text{ min}}]{\text{Solvent: CH}_3\text{OH}} \text{ZnO} + 2\text{K}^+ \text{CH}_3\text{COO}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$n(\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0.0134$	65°C	ZnO
2.	Sol-Gel (klassisch)	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{KOH} \xrightarrow[\substack{\text{Solvent: C}_2\text{H}_5\text{OH} \\ t = 120 \text{ min}}]{\text{Solvent: C}_2\text{H}_5\text{OH}} \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{CH}_3\text{COO}^- \text{K}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$n(\text{ZnAc}_2) = 0.0134$	85°C	ZnO
3.	Sol-Gel (klassisch)	$(1-x)\text{Zn}(\text{OAc})_2 + x\text{TM}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{KOH} \xrightarrow[\substack{\text{Solvent: C}_2\text{H}_5\text{OH} \\ t = 120 \text{ min}}]{\text{Solvent: C}_2\text{H}_5\text{OH}} \text{TM}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{K}(\text{OAc})_2$ OAc = acetate ion TM = Co^{2+}	$n(\text{ZnAc}_2) = 0.0132$ $n(\text{XTM}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0.134 \cdot 10^{-3}$	85°C	$\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ (1.0 at.%)
4.	Sol-Gel (klassisch)	$(1-x)\text{Zn}(\text{OAc})_2 + x\text{TM}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{KOH} \xrightarrow[\substack{\text{Solvent: C}_2\text{H}_5\text{OH} \\ t = 120 \text{ min}}]{\text{Solvent: C}_2\text{H}_5\text{OH}} \text{TM}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{K}(\text{OAc})_2$ OAc = acetate ion TM = Ni^{2+}	$n(\text{ZnAc}_2) = 0.0132$ $n(\text{XTM}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0.134 \cdot 10^{-3}$	85°C	$\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ (1.0 at.%)
5.	Sol-Gel (solvothermal)	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \xrightarrow[\substack{\text{Solvent: C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{OH} \\ t = 24 \text{ h}}]{\text{Solvent: C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{OH}} \text{O} \text{---} \text{Zn} \text{---} \text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O} \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{C}_6\text{H}_5$	$n(\text{ZnAc}_2) = 0.0075$	200°C	ZnO
6.	Sol-Gel (solvothermal)	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + x\text{C}_4\text{H}_9\text{AlO}_2 \xrightarrow[\substack{\text{Solvent: C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{OH} \\ t = 24 \text{ h}}]{\text{Solvent: C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{OH}} \text{O} \text{---} \text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x \text{---} \text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O} \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{C}_6\text{H}_5$	$n(\text{ZnAc}_2) = 0.0074$ $n(\text{xC}_4\text{H}_9\text{AlO}_2) = 0.00074$	200°C	$\text{Al}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ (1.0 at.%)
7.	Sol-Gel (solvothermal)	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + x\text{C}_4\text{H}_9\text{CoO}_2 \xrightarrow[\substack{\text{Solvent: C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{OH} \\ t = 24 \text{ h}}]{\text{Solvent: C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{OH}} \text{O} \text{---} \text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x \text{---} \text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O} \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{C}_6\text{H}_5$	$n(\text{ZnAc}_2) = 0.0074$ $n(\text{xC}_4\text{H}_9\text{CoO}_2) = 0.00068$	200°C	$\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ (1.0 at.%)
8.	Sol-Gel (solvothermal)	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + x\text{C}_4\text{H}_9\text{NiO}_2 \xrightarrow[\substack{\text{Solvent: C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{OH} \\ t = 24 \text{ h}}]{\text{Solvent: C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{OH}} \text{O} \text{---} \text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x \text{---} \text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O} \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{C}_6\text{H}_5$	$n(\text{ZnAc}_2) = 0.0074$ $n(\text{xC}_4\text{H}_9\text{NiO}_2) = 0.00068$	200°C	$\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ (1.0 at.%)

Anhang C

Alternativen zu den kolloidalen ZnO-NPs: Precursorlösungen (sAZO) und Lösungsmittel-gesteuerte Synthese von TiO₂-NPs

N°	Methode	chemische Bruttoreaktion	n (mol)	T(°C)	Produkt (NPs)
1.	Sol-Gel (Precursorlösung)	$\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + x\text{AOH}(\text{Ac})_2 + \text{MEA} \xrightarrow[3\text{ h}]{\text{Ethanol}, 80^\circ\text{C}} \text{Al}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O (AZO-HT)}$	$\begin{aligned} n(\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) &= 0.010 \\ n(x\text{AOH}(\text{Ac})_2) &= 0.130^{-3} \end{aligned}$	80°C	HT-AZO
2.	Sol-Gel (Precursorlösung)	$\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + x\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \xrightarrow[3\text{ h}]{\text{Ethanol}, 80^\circ\text{C}} \text{Al}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O (AZO-LT)}$	$\begin{aligned} n(\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) &= 0.010 \\ n(x\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) &= 0.130^{-3} \end{aligned}$	80°C	LT-AZO
3.	Sol-Gel (Lösungsmittel-gesteuert)	$4 \text{ (C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH)} + \text{TiCl}_4(\text{OEt})_2 \xrightarrow[9\text{ h}]{\text{TiO}_2 + 2\text{EtOH}, -2\text{HCl}} \text{TiO}_2 + 2\text{EtOH} + 2 \text{ (C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O)}_2\text{Ti}$	$n(\text{TiCl}_4) = 0.0046$	80°C	TiO ₂
4.	Sol-Gel (Lösungsmittel-gesteuert)	$4 \text{ (C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH)} + \text{TiCl}_4(\text{OEt})_2 \xrightarrow[9\text{ h}]{\text{TiO}_2 + 2\text{EtOH}, -2\text{HCl} + \text{LiCl}(3\text{wt}\%) } \text{TiO}_2 + 2\text{EtOH} + 2 \text{ (C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O)}_2\text{Ti}$	$\begin{aligned} n(\text{TiCl}_4) &= 0.00454 \\ n(x\text{LiCl}) &= 0.092 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$	80°C	Li-Ti ₂ O ₃ (x.o at.%)

Literaturverzeichnis

1. Li, J.; Yu, H.-Y. Enhancement of Si-Based Solar Cell Efficiency via Nanostructure Integration. In *Energy Efficiency and Renewable Energy through Nanotechnology*; Zang, L., Ed.; Springer-Verlag: London, UK, 2011; pp. 3–55.
2. Fung, D.D.S.; Choy, W.C.H. Introduction to Organic Solar Cells. *Organic Solar Cells: Materials and Device Physics*; Choy, W.C.H., Ed.; Springer-Verlag: London, UK, 2013; pp. 1–16.
3. Loos, J.; van Bavel, S.; Yang, X. Morphology of Bulk Heterojunction Solar Cells. *Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies*; Brabec, C., Dyakonov, V., Scherf, U., Eds.; WILEY-VCH Verlag GmbH&co. KGaA: Weinheim, Ger, 2008; pp. 299–303.
4. Streitwieser, A.; Heathcock, H.C.; Kosower, M.E. *Organische Chemie. Aldehyde und Ketone: Enole*; 2. Aufl.-Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo:VCH, **1994**, pp. 428–443.
5. Kim, J.Y.; Kim, S.H.; Lee, H.H.; Lee, K.; Ma, W.; Gong, X.; Heeger, A.J. New architecture for high-efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as an optical spacer. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 572–576.
6. Dennler, G.; Scharber, M.C.; Brabec, C.J. Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1323–1338.
7. Roy, A.; Park, S.H.; Cowan, S.; Tong, M.H.; Cho, S.; Lee, K.; Heeger, A.J. Titanium suboxide as an optical spacer in polymer solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 013302:1–013302:3.
8. Brabec, C.J.; Gowrisanker, S.; Halls, J.J.; Laird, D.; Jia, S.; Williams, S.P. Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3839–3856.
9. Liu, F.; Shao, S.; Guo, X.; Zhao, Y.; Xie, Z. Efficient polymer photovoltaic cells using solution-processed MoO₃ as anode buffer layer. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 842–845.
10. Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports* **2008**, *63*, 515–582.
11. Deibel, C.; Dyakonov, V. Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells. *Rep. Prog. Phys.* **2010**, *73*, 1–39.
12. Nowotny, J. *Oxide Semiconductors for Solar Energy Conversion: Titanium Dioxide*; Lee, S., Ed.; Taylor&Francis Group, LLC: Boca Ranton, USA, 2012, pp.53–206.

13. Coesmann, H.; Feldmann, C. Nanopartikuläre Funktionsmaterialien. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1402-1437.
14. Znaidi, L. Sol-gel-deposited ZnO thin films:A review. *Materials Science and Engineering* **2010**, *B 174*, 18-30.
15. Litzov, I.; Brabec J.C. Development of Efficient and Stable Inverted Bulk Heterojunction(BHJ) Solar Cells Using Different Metal Oxide Interfaces. *Materials* **2013**, *6*, 5796-5820.
16. Diebold, U. The Surface Science of titanium dioxide. *Surface Science Reports* **2003**, *48*, 53-229.
17. Waldauf, C.; Morana, M.; Denk, P.; Schilinsky, P.; Coakley, K.; Choulis, S.A.; Brabec, C.J. Highly efficient inverted organic photovoltaics using solution based titanium oxide as electron selective contact. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 233517:1-233517:3.
18. White, M.S.; Olson, D.C.; Shaheen, S.E.; Kopidakis, N.; Ginley, D.S. Inverted bulk-heterojunction organic photovoltaic device using a solution-derived ZnO underlayer. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 143517:1-143517:3.
19. Hau, S.K.; Yip, H.-L.; Baek, N.S.; Zou, J.; O'Malley, K.; Jen, A.K.Y. Air-stable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 253301:1-253301:3.
20. Kuwabara, T.; Nakayama, T.; Uozumi, K.; Yamaguchi, T.; Takahashi, K. Highly durable inverted-type organic solar cell using amorphous titanium oxide as electron collection electrode inserted between ITO and organic layer. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 1476-1482.
21. Tao, C.; Ruan, S.; Xie, G.; Kong, X.; Shen, L.; Meng, F.; Liu, C.; Zhang, X.; Dong, W.; Chen, W. Role of tungsten oxide in inverted polymer solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 043311:1-043311:3.
22. Park, H.-J.; Lee, K.-H.; Kumar, B.; Shin, K.-S.; Jeong, S.-W.; Kim, S.-W. Inverted organic solar cells with ZnO thin films prepared by sol-gel method. *J. Nanoelectron. Optoelectron.* **2010**, *5*, 135-138.
23. Bolognesi, M.; Sanchez-Diaz, A.; Ajuria, J.; Pacios, R.; Palomares, E. The effect of selective contact electrodes on the interfacial charge recombination kinetics and device efficiency of organic polymer solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP* **2011**, *13*, 6105-6109.
24. Chen, C.-P.; Chen, Y.-D.; Chuang, S.-C. High-performance and highly durable inverted organic photovoltaics embedding solution-processable vanadium oxides as an interfacial hole-transporting layer. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3859-3863.

25. Oh, H.; Krantz, J.; Litzov, I.; Stubhan, T.; Pinna, L.; Brabec, C.J. Comparison of various sol-gel derived metal oxide layers for inverted organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 2194–2199.
26. Stubhan, T.; Oh, H.; Pinna, L.; Krantz, J.; Litzov, I.; Brabec, C.J. Inverted organic solar cells using a solution processed aluminum-doped zinc oxide buffer layer. *Org. Electron.* **2011**, *12*, 1539–1543.
27. Sun, Y.; Seo, J.H.; Takacs, C.J.; Seifert, J.; Heeger, A.J. Inverted polymer solar cells integrated with a low-temperature-annealed sol-gel-derived ZnO film as an electron transport layer. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1679–1683.
28. Zilberberg, K.; Trost, S.; Meyer, J.; Kahn, A.; Behrendt, A.; Lützenkirchen-Hecht, D.; Frahm, R.; Riedl, T. Inverted organic solar cells with sol-gel processed high work-function vanadium oxide hole-extraction layers. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 4776–4783.
29. Lee, J.; Lee, K.-H.; Pugazhendhi, I.; Jeong, J.K.; Kim, S.-W. Inverted polymer solar cells with an electron transport layer treated by ultraviolet light irradiation. *J. Photonic Sci. Technol.* **2012**, *2*, 22–24.
30. Litzov, I.; Azimi, H.; Matt, G.; Kubis, P.; Stubhan, T.; Popov, G.; Brabec, J.C. Accelerated degradation of Al³⁺ doped ZnO thin films using damp heat test. *Organic Electronics* **2014**, *15*, 569–576.
31. Li, N.; Stubhan, T.; Baran, D.; Min, J.; Wang, H.; Ameri, T.; Brabec, C.J. Design of the solution-processed intermediate layer by engineering for inverted organic multi junction solar cells. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 301–307.
32. Chen, S.; Manders, J.R.; Tsang, S.-W.; So, F. Metal oxides for interface engineering in polymer solar cells. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 24202–24212.
33. Meyer, J.; Hamwi, S.; Kroger, M.; Kowalsky, W.; Riedl, T.; Kahn, A. Transition metal oxides for organic electronics: Energetics, device physics and applications. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5408–5427.
34. Jeong, J.K.; Won Yang, H.; Jeong, J.H.; Mo Y.-G.; Kim, H.D. Origin of threshold voltage instability in indium-gallium-zinc oxide thin film transistors. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 123508:1–123508:3.
35. Bhatt, R.; Bhaumik, I.; Ganesamoorthy, S.; Karnal, A.K.; Swami, M.K.; Patel, H.S.; Gupta, P.K. Urbach tail and bandgap analysis in near stoichiometric LiNbO₃ crystals. *Phys. Status Solidi (a)* **2012**, *209*, 176–180.
36. Bahnemann, D.W.; Kormann, C.; Hoffmann, M.R. Preparation and characterization of quantum size zinc oxide: A detailed spectroscopic study. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3789–3798.

37. Spanhel, L.; Anderson, M.A. Semiconductor clusters in the sol-gel process: Quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated ZnO colloids. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2826–2833.
38. Vioux, A. Nonhydrolytic sol-gel routes to oxides. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2292–2299.
39. Meulenkamp, E.A. Synthesis and growth of ZnO nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5566–5572.
40. Korotchenkov, G.; Brynzari, V.; Dmitriev, S. Electrical behavior of SnO₂ thin films in humid atmosphere. *Sens. Actuat. B*, **1999**, *54*, 197–201.
41. Schmidt-Mende, L.; MacManus-Driscoll, J.L. ZnO – nanostructures, defects, and devices. *Mater. Today* **2010**, *10*, 40–48.
42. Ohyama, M.; Kozuka, H.; Yoko, T. Sol-gel preparation of transparent and conductive aluminum-doped zinc oxide films with highly preferential crystal orientation. *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81*, 1622–1632.
43. Mergel, D. Dünne ITO-schichten als leitfähige, transparente Elektroden Thin films of ITO as conductive, transparent electrodes. *Vak. Forsch. Prax.* **2004**, *16*, 58–61.
44. Raab, C.; Simko, M.; Fiedeler, U.; Nentwich, M.; Gazso, A. Herstellungsverfahren von Nanopartikeln und Nanomaterialien. *NanoTrust-Dossier* **2008**, *006*, 1–4. ([epub.oew.ac.at/ita/nanotrust-dossiers/dossier006.pdf](http://pub.oew.ac.at/ita/nanotrust-dossiers/dossier006.pdf))
45. Alam, M.J.; Cameron, D.C. Preparation and properties of transparent conductive aluminum-doped zinc oxide thin films by sol–gel process. *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **2001**, *19*, 1642–1646.
46. Pacholski, C.; Kornowski, A.; Weller, H. Self-assembly of ZnO: From nanodots to nanorods. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1188–1191.
47. Noack, V.; Eychmüller, A. Annealing of nanometer-sized zinc oxide particles. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1411–1417.
48. Janotti, A.; Van de Walle, G.C. Native point defects in ZnO. *Physical Review B* **2007**, *76*, 165202:1–165202–22.
49. Alvi, N.H.; ul Hasan, K.; Nur, O.; Willander, M. The origin of the red emission in n-ZnO nanotubes/p-GaN white light emitting diodes. *Nanoscale Research Lettrs* **2011**, *6*:130.
50. Joo, J.; Kwon, S.G.; Yu, J.A.; Hyeon, T. Synthesis of ZnO nanocrystals with cone, hexagonal cone, and rod shapes via non-hydrolytic ester elimination sol-gel reactions. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1873–1877.
51. Cheng, B.; Shi, W.; Russell-Tanner, J.M.; Zhang, L.; Samulski, E.T. Synthesis of variable-aspect-ratio, single-crystalline ZnO nanostructures. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1208–1214.

52. Girtan, M.; Socol, M.; Pattier, B.; Sylla, M.; Stanculescu, A. On the structural, morphological, optical and electrical properties of sol-gel deposited ZnO:In films. *Thin Solid Films* **2010**, *519*, 573-577.
53. Wengeler, L.; Schmitt, M.; Peters, K.; Scharfer, P.; Schabel, W. Comparison of large scale coating techniques for organic and hybrid films in polymer based solar cells. *Chemical Engineering and Processing* **2013**, *68*, 38-44.
54. Liu, J.; Huang, X.; Li, Y.; Sulieman, K.M.; Sun, F.; He, X. Selective growth and properties of zinc oxide nanostructures. *Scr. Mater.* **2006**, *55*, 795-798.
55. Spanhel, L. Colloidal ZnO nanostructures and functional coatings: A survey. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2006**, *39*, 7-24.
56. Clavel, G.; Willinger, M.G.; Zitoun, D.; Pinna, N. Solvent dependent shape and magnetic properties of doped ZnO nanostructures. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3159-3169.
57. Jones, L.H.; McLaren, E. Infrared spectra of CH₃COONa and CD₃COONa and assignments of vibrational frequencies. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1796-1800.
58. Wang, J.; Polleux, J.; Lim, J.; Dunn, B. Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO₂ (anatase) nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14925-14931.
59. Niederberger, M. Nonaqueous sol-gel routes to metal oxide nanoparticles. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 793-800.
60. Pinna, N.; Niederberger, M. Tensidfreie nichtwässrige synthese von metalloxid-nanostrukturen (in German). *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5372-5385.
61. Norrman, K.; Larsen, N.B.; Krebs, F.C. Lifetimes of organic photovoltaics: combining chemical and physical characterisation techniques to study degradation mechanisms. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 2793-2814.
62. Jorgensen, M.; Norrman, K.; Gevorgyan, S.A.; Tromholt, T.; Andreasen, B.; Krebs, F.C. Stability of polymer solar cells. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 580-612.
63. Zeng, H.; Duan, G.; Li, Y.; Yang, S.; Xu, X.; Cai, W. Blue Luminescence of ZnO Nanoparticles Based on Non-Equilibrium Processes: Defect Origins and Emission Controls. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 561-572.
64. Grote, C.; Garnweitner, G. Die nicht-wässrige sol-gel-synthese-eine alternative für die herstellung hochqualitativer metalloxid-nanopartikel (in German). *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 615-622.

65. Pinna, N.; Karmaoui, M.; Willinger, M.-G. The “benzyl alcohol route”: An elegant approach towards doped and multimetal oxide nanocrystals. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2010**, *57*, 323–329.
66. Beek, J.E.W.; Wienk, M.M.; Kemerik, M.; Yang, X.; Janssen, A.J.R. Hybrid Zinc Oxide conjugated Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 9505–9516.
67. Tari, O.; Aronne, A.; Addonizio, M.L.; Daliento, S.; Fanelli, E.; Pernice, P. Sol-gel synthesis of ZnO transparent and conductive films: A critical approach. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *105*, 179–186.
68. Niederberger, M.; Pinna, N. *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application*; Springer-Verlag: London, UK, 2009; pp. 7–18.
69. Bhat, J.S.; Patil, A.S.; Swami, N.; Mulimani, B.G.; Gayathri, B.R.; Deshpande, N.G.; Kim, G.H.; Seo, M.S.; Lee, Y.P. Electron irradiation effects on electrical and optical properties of sol-gel prepared ZnO films. *J. Appl. Phys.* **2010**, *108*, 043513:1–043513:8.
70. Djurisic, A.B.; Leung, Y.H. Optical properties of ZnO nanostructures. *Small* **2006**, *2*, 944–961.
71. Morkoç, H.; Özgür, Ü. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*; WILEY-VCH Verlag GmbH&Co: Weinheim, Germany, 2009; pp. 1–70.
72. Oprea, O.; Andronescu, E.; Vasile, B.C.; Voicu, G.; Covaliu, C. Synthesis and characterization of ZnO nanopowder by non-basic route. *Dig. J. Nanomater. Biostruct.* **2011**, *6*, 1393–1401.
73. Briois, V.; Giorgetti, C.H.; Baudelet, F.; Blanchandin, S.; Tokumoto, M.S.; Pulcinelli, S.H.; Santilli, C.V. Dynamical study of ZnO nanocrystal and Zn-HDS layered basic zinc acetate formation from sol-gel route. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3253–3258.
74. Krebs, F.C.; Thomann, Y.; Thomann, R.; Andreasen, J.W. A simple nanostructured polymer/ZnO hybrid solar cell-preparation and operation in air. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 424013:1–424013:12.
75. Liu, Y.; Li, Y.; Zeng, H. ZnO-based transparent conductive thin films: Doping, performance, and processing. *J. Nanomater.* **2013**, *2013*, 1–9.
76. Banerjee, S.; Gopal, J.; Muraleedharan, P.; Tyagi, A.K.; Raj, B. Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: Visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy. *Curr. Sci.* **2006**, *90*, 1378–1383.
77. www.threebond.co.uk/Portals/o/tech62.pdf

78. Banerjee, A.N. The design, fabrication, and photocatalytic utility of nanostructured semiconductors: Focus on TiO_2 -based nanostructures. *Nanotechnol. Sci. Appl.* **2011**, 4, 35–65.
79. Krebs, C.F. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells* **2009**, 93, 394–412.
80. Coutt, T.J.; Mason, T.O.; Perkins, J.D.; Ginley, D.S. Transparent Conducting Oxides: Status and Opportunities in Basic Research. In *Photovoltaics for the 21st Century: Proceedings of the International Symposium*; Kapur, V.K., McConnell, R.D., Carlson, D., Ceasar, G.P., Rohatgi, A., Eds.; The Electrochemical Society: Philadelphia, PA, USA, 1999; Volume 1999, pp. 274–286.
81. Yip, H.-L.; Jen, A.K.Y. Recent advances in solution-processed interfacial materials for efficient and stable polymer solar cells. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 5994–6011.
82. Ecker, B.; Egelhaaf, H.-J.; Steim, R.; Parisi, J.; von Hauff, E. Understanding S-shaped current–voltage characteristics in organic solar cells containing a TiO_x interlayer with impedance spectroscopy and equivalent circuit analysis. *J. Phys. Chem.* **2012**, 116, 16333–16337.
83. Schmidt, H.; Zilberberg, K.; Schmale, S.; Flügge, H.; Riedl, T.; Kowalsky, W. Transient characteristics of inverted polymer solar cells using titaniumoxide interlayers. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 96, 243305:1–243305:3.
84. Choudhury, B.; Choughury, A. Luminescence characteristics of cobalt doped TiO_2 nanoparticles. *Journal of Luminescence* **2012**, 132, 178–184.
85. Hauch, J.A.; Schilinsky, P.; Choulis, S.A.; Rajoelson, S.; Brabec, C.J. The impact of water vapor transmission rate on the lifetime of flexible polymer solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 103306:1–103306:3.
86. Stubhan, T.; Litzov, I.; Li, N.; Salinas, M.; Steidl, M.; Sauer, G.; Forberich, K.; Matt, G.J.; Halik, M.; Brabec, C.J. Overcoming interface losses in organic solar cells by applying low temperature solution processed aluminum-doped zinc oxide electron extraction layers. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 6004–6009.
87. Claflin, B.; Look, D.C. Electrical Transport Properties in Zinc oxide. *Zinc Oxide Materials for Electronics and Optoelectronic Device Applications*; Litton, W.C.; Raeynolds, C.D.; Collins, C.T., Eds.; John Wiley & Sons, 2011, pp. 68–73.
88. Kohan, F.A.; Ceder, G.; Morgan, D.; Van de Walle, G.C. First-principles study of native point defects in ZnO. *Phys. Rev. B* **2000**, 61, 15019–15027.

89. Reynolds, C.D.; Look, C.D.; Jogai, B.; Van Nostrand, E.J.; Jones, R.; Jenny, J. Source of the yellow luminescence band in GaN grown by gas-source molecular beam epitaxy and the green luminescence band in single crystal ZnO. **1998**, *106*, 701-704.
90. Patzke, G.R.; Zhou, Y.; Kontic, R.; Conrad, F. Oxidische Nanomaterialien: Von der Synthese über den Mechanismus zur technologischen Innovation. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 852-889.
91. Jin, Y.; Wang, J.; Sun, B.; Blakesley, J.C.; Greenham, N.C. Solution-Processed Ultraviolet Photodetectors Based on Colloidal ZnO Nanoparticles. *Nanoletters* **2008**, *8*, 1649-1653.

Publikationsliste

Publikationen

1. **Litzov, I.**; Azimi, H.; Matt, G.; Kubis, P.; Stubhan, T.; Popov, G.; Brabec, C.J. Accelerated degradation of Al³⁺ doped ZnO thin films using damp heat test. *Org. Electron.* **2014**, *15*, 569-576.
2. Wang, H.-Q.; Mačković, M.; Osvet, A.; **Litzov, I.**; Epelbaum, E.; Stiegelschmitt, A.; Batentschuk, M.; Spieker, E.; Brabec, C.J. A New Crystal Phase Molybdate Yb₂Mo₄O₁₅: The Synthesis and Upconversion Properties. *Part. Part. Syst. Charact.* **2014**, DOI: 10.1002/ppsc. 201400137, 1-7.
3. **Litzov, I.**; Brabec, C.J. Development of Efficient and Stable Inverted Bulk Heterojunction (BHJ) Solar Cells Using Different Metal Oxide Interfaces. *Materials* **2013**, *6*, 5796-5820.
4. Stubhan, T.; **Litzov, I.**; Li, N.; Salinas, M.; Steidl, M.; Sauer, G.; Forberich, K.; Matt, G.J.; Halik, M.; Brabec, C.J. Overcoming interface losses in organic solar cells by applying low temperature, solution processed aluminium-doped zinc oxide electron extraction layers. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 6004-6009.
5. Krantz, J.; Stubhan, T.; Richter, M.; Spallek, S.; **Litzov, I.**; Matt, G.J.; Spieker, E.; Brabec, C.J. Spray-Coated Silver Nanowires as Top Electrode Layer in Semitransparent P3HT:PCBM-Based organic Solar cells Devices. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1711-1717.
6. Wang, H.-Q.; Stubhan, T.; Osvet, A.; **Litzov, I.**; Brabec, C.J. Up-conversion semiconducting MoO₃:Yb/Er nanocomposites as buffer layer in organic solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2012**, *105*, 196-201.
7. Stubhan, T.; Krantz, J.; Li, N.; Fei, G.; **Litzov, I.**; Steidl, M.; Richter, M.; Matt, G.J.; Brabec, C.J. High fill factor polymer solar cells comprising a transparent, low temperature solution processed doped metal oxide/metal nanowire composite electrode. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2012**, *107*, 248-251.
8. Stubhan, T.; Oh, H.; Pinna, L.; Krantz, J.; **Litzov, I.**; Brabec, C.J. Inverted organic solar cells using a solution processed aluminium-doped zinc oxide buffer layer. *Org. Electron.* **2011**, *12*, 1539-1543.

9. Oh, H.; Krantz, J.; **Litzov, I.**; Stubhan, T.; Pinna, L.; Brabec, C.J. Comparison of various sol-gel derived metal oxide layers for inverted organic solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2011**, *95*, 2194-2199.

Metalloxide als transparente Leiter gewinnen immer mehr an Bedeutung bei der Entwicklung innovativer, maßgeschneiderter und anwendungsorientierter Lösungen für viele zukünftige Schlüsseltechnologien, etwa im Bereich der Energieumwandlung (Photovoltaik), gedruckten organischen Nanoelektronik, neuen Beleuchtungssystemen und Oberflächenbeschichtungen (Touchscreens). Die folgende Dissertation behandelt die Durchführung und Optimierung der Syntheseverfahren von Metalloxid-basierten Nanomaterialien (MeOx) mit spezifischen Funktionalitäten. Dazu schafft eine Reihe von Charakterisierungsmethoden und Messtechniken einen vollständigen Ausblick in der Struktur, Morphologie und chemischen Zusammensetzung dieser Halbleitermetalloxid-Materialien.

Im Mittelpunkt stehen bewusst die anwendungsbezogenen Eigenschaften der hergestellten Metalloxide im Nanometerbereich und die Voraussetzungen, die sie als Interfacematerialien erfüllen müssen. Gedruckt auf Glas oder Folie weisen sie hohe optische Transparenz, einstellbare elektrische Leitfähigkeit, Flexibilität und Kosteneffizienz auf.

Ihre Integration als dünne Extraktions- und Transportschichten (Interface-Elektroden) in der organischen Photovoltaik und die Analyse ihres Zersetzungsverhaltens führen zur Entwicklung und Realisierung stabiler und hocheffizienter organischer BHJ Solarzellen.

