



Ladungstransport in farbstoffsensibilisierten porösen Zinkoxidfilmen

Von der Fakultät für Mathematik
und Naturwissenschaften der
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades und Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
angenommene Dissertation.

von
Jens Reemts

geboren am 4. Januar 1974
in Rhaderfehn

Gutachter : Priv.-Doz. Dr. habil. Achim Kittel (Universität Oldenburg)

Zweitgutachter : Prof. Dr. Jürgen Parisi (Universität Oldenburg)

Drittgutachter : Prof. Dr. Joachim Peinke (Universität Oldenburg)

Tag der Disputation : 18.05.2006

Abstract

During the last decades, zinc oxide has attracted a lot of attention as an important material in various electrical, chemical, and optical applications. In the present work results are discussed gained from investigations of highly porous electrochemically deposited zinc oxide, which is a promising electrode material both in the area of solar energy conversion and sensor technology. The films were prepared by adding detergents during the electrodeposition process. The detergents have a structure-directing influence during the film deposition and, therefore, on the morphology of the films. The obtained electrodes can easily be sensitized for light or different chemicals by a simple adsorption of different molecules.

In the present work I discuss the fundamental charge transport properties of electrochemically deposited zinc oxide films. Temperature-dependent measurements of the current-voltage characteristics are carried out and the spectral response of the photoconductivity is investigated. In order to understand the charge transport properties of this highly porous material, it is necessary to get a deeper insight in the electrode morphology. Therefore, different optical and scanning probe microscopy methods are used to characterize the inner structure of the electrodes. The electrical conductivity of the zinc oxide films can be seen as a thermally activated process, which can be explained by electronic transitions from the valence band of the zinc oxide to two shallow impurity levels. The current-voltage characteristic unveils a nonlinear behavior which can be explained by a space-charge-limited current model with traps distributed in energy.

Upon excitation with different wavelengths, the conductivity of the zinc oxide increases already under sub-band gap illumination due to widely distributed trap states within the band gap. The transients of the photoconductivity follow a stretched exponential law with time scales in the range of several hours, either if the light is switched on or off. In analogy to the DX-centers in bulk of gallium arsenide, the underlying process of persistent photoconductivity can be attributed to a lattice relaxation of surface states of the zinc oxide. After the relaxation the potential energy of the lattice is lowered and the electron is in a metastable state with a long lifetime.

Kurzfassung

Zinkoxid wurde in den letzten Jahrzehnten vermehrt als alternativer Halbleiter für diverse chemische, optische und elektrische Anwendungen entdeckt. In der vorliegenden Arbeit werden Resultate einer Untersuchung von porösem elektrochemisch abgeschiedenem Zinkoxid beschrieben, welches aufgrund seiner großen inneren Oberfläche ein viel versprechendes Elektrodenmaterial sowohl auf dem Gebiet der Photovoltaik, als auch der Sensorik ist. Die Filme werden durch Zugabe von Detergenzien während der elektrochemischen Abscheidung hergestellt. Dabei hat die verwendete Detergenz einen strukturdirigierenden Einfluss auf das Filmwachstum und damit auch auf die Morphologie der fertigen Filme. Durch Adsorption von verschiedenen Molekülen kann eine Sensibilisierung dieser Filme bezüglich Licht oder unterschiedlicher chemischer Substanzen erreicht werden.

In der Arbeit werden im Wesentlichen die grundlegenden Ladungstransportprozesse in elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxidfilmen diskutiert. Dazu wurden temperaturabhängige Messungen der Strom-Spannungskennlinien durchgeführt und zudem die spektrale Antwort der Photoleitfähigkeit der Zinkoxidfilme untersucht. Für ein Verständnis des Ladungstransports in diesem hochporösen Material spielt die Kenntnis der Filmmorphologie eine wichtige Rolle. Daher wurden verschiedene optische und rastersondenmikroskopische Methoden zur Charakterisierung der Struktur der Filme angewandt. Die elektrische Leitfähigkeit der Zinkoxidfilme lässt sich als ein thermisch aktivierter Prozess verstehen, der durch elektronische Übergänge vom Valenzband des Zinkoxids in zwei Störstellenniveaus verstanden werden kann. Die quadratische Strom-Spannungsabhängigkeit lässt sich mit Hilfe von raumladungsbegrenzten Strömen interpretieren, wenn energetisch verteilte Störstellen in der Bandlücke des Zinkoxids vorliegen.

Bereits unter niederenergetischer Beleuchtung weit unterhalb der Bandlückenenergie von 3,4eV ist eine deutliche Photoleitfähigkeit festzustellen, was mit einer recht hohen Defektdichte innerhalb der Bandlücke verstanden werden kann. Darüber hinaus zeigt das Material persistente Photoleitfähigkeit mit charakteristischen Zeiten im Bereich von mehreren Stunden. Die Leitfähigkeitstransienten folgen dabei einem nichtexponentiellen Gesetz. Der zugrunde liegende Prozess kann, analog zu den DX-Zentren im Galliumarsenidkristall, durch relaxierende Oberflächenzustände erklärt werden, an denen sich die Elektronen in einem metastabilen Zustand befinden.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Grundlagen	4
2.1 Konzepte der Elektrochemie	4
2.1.1 Drei-Elektroden-Anordnung und rotierende Elektrode	5
2.1.2 Elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid	6
2.2 Ladungstransport in Halbleitern und Isolatoren	8
2.2.1 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit	9
2.2.2 Dotierung von Zinkoxid	11
2.2.3 Raumladungsbegrenzte Ströme	12
2.2.4 Persistente Photoleitfähigkeit	14
2.3 Messtechnik	15
2.3.1 Rasterelektronenmikroskopie	16
2.3.2 Rasterkraftmikroskopie	16
2.3.3 Messung von Strom-Spannungskennlinien	17
2.3.4 Spektral aufgelöste Photoleitfähigkeit	18
3 Probenherstellung und Charakterisierung	20
3.1 Morphologische Charakterisierung	20
3.1.1 Filme aus reinem Zinkoxid	21
3.1.2 Einfluss der Farbstoffe auf die Filmmorphologien	23
3.1.3 Ausbildung von Rissen	24
3.2 Elektrische Charakterisierung	29
3.2.1 Mikrostrukturierte Elektroden	30
3.2.2 Herstellung der Mikroelektroden	30
3.2.3 ZnO Filme auf mikrostrukturierten Elektroden	31
4 Ladungstransportuntersuchung	36
4.1 Artikel 1	36
4.2 Artikel 2	43
4.3 Artikel 3	59
5 Zusammenfassung und Ausblick	69
Literaturverzeichnis	72
Danksagung	75
Lebenslauf	77

Kapitel 1

Einleitung

Oxidische Halbleiter mit einer großen Bandlücke, wie z.B. Titandioxid (TiO_2) und Zinkoxid (ZnO), wurden in den letzten Jahrzehnten vermehrt als alternatives halbleitendes Material für diverse chemische, optische und elektrische Anwendungen entdeckt [1]. Aufgrund diverser Präparationsmethoden, wie z.B. die chemische Abscheidung, die chemische Gasphasenabscheidung oder die elektrochemische Abscheidung, kann Zinkoxid mit unterschiedlichen Materialeigenschaften hergestellt werden. Durch die chemische Abscheidung kann eine sehr hohe Mikroporosität erreicht werden, was zu einer großen inneren Oberfläche führt. Diese Eigenschaft wird zur Herstellung von Gassensoren für reaktive Gase genutzt [2]. Es können jedoch auch hochkristalline Formen durch epitaktische Abscheidungsmethoden gefertigt werden, die in modernen UV-Lasern Verwendung finden [3]. Auf dem Gebiet der Photovoltaik bieten oxidische Halbleiter ebenfalls interessante Materialeigenschaften. Anfang der 90er Jahre beschrieb M. Grätzel eine neue Form von Photovoltaikzellen, die so genannten Photosensibilisierungszellen [4,5]. Sie bestanden aus gesinterten TiO_2 -Filmen, in die Farbstoffe als Photosensibilisatoren eingebracht wurden. Der Sinterungsprozess, der bei etwa 500°C stattfindet, dient der Erhöhung der Porosität des Titandioxids, um den Sensibilisatormolekülen eine größere Oberfläche zur Anlagerung bieten zu können. Diese Photovoltaikzellen erreichen zwar nicht die Wirkungsgrade von Silizium-Solarzellen, sie sind jedoch eine kostengünstige Alternative zu den letzteren und können mit deutlich geringerem Energieaufwand produziert werden. Insbesondere elektrochemisch abgeschiedenes Zinkoxid zeigt unter geeigneten Abscheidungsbedingungen eine hohe Porosität [6] und hat, damit verbunden, eine große interne Oberfläche. Daher ist ZnO ein viel versprechendes Material für diese Photosensibilisierungszellen.

Diese Arbeit entstand aus einer Kooperation zwischen fünf Gruppen, die auf den Gebieten Chemie, Physik und Ingenieurwissenschaften arbeiten. Die beteiligten Gruppen waren im Einzelnen:

- Die Abteilung Physikalische Chemie 1 (PC1) am Institut für Reine und Angewandte Chemie der Universität Oldenburg
- Das Institut für Angewandte und Physikalische Chemie (IAPC) der Universität Bremen
- Das Institut für Organische und Makromolekulare Chemie (IOMC) der Universität Bremen
- Die Abteilung Energie und Halbleiterforschung (EHF) am Institut für Physik der Universität Oldenburg
- Die Environmental and Renewable Energy Systems Division (ERES) der Universität Gifu in Japan

Die aus ersten Verbundvorhaben resultierende gemeinsame Aufgabenstellung war die Herstellung und Charakterisierung nanopartikulärer Kompositelektroden aus elektrochemisch abgeschiedenem Zinkoxid und Farbstoff-Sensibilisatormolekülen, wie sie in den oben beschriebenen Photovoltaikzellen verwendet werden können. Die Untersuchungsmethoden konzentrierten sich auf die Charakterisierung des Einflusses der strukturdirigierenden Moleküle auf das Kristallwachstum der Kompositfilme. Dazu sollten photoelektrochemische Experimente zum Verständnis der Elektrodenkinetik während der Filmabscheidung führen und oberflächenanalytische Experimente der Untersuchung der Filmmorphologien dienen. Ferner sollten der Einfluss der Photosensibilisatoren auf die Ladungsträgerkonzentration und die Ladungstransportmechanismen in den Elektroden beschrieben werden. Als strukturdirigierende und photosensibilisierende Moleküle sollten unterschiedliche Farbstoffe, wie beispielsweise Phthalocyanine und Porphyrine, verwendet werden. Die Kombination der Ergebnisse sollte dazu benutzt werden, die Herstellungsparameter der elektrochemischen Abscheidung dahingehend zu optimieren, dass besonders geeignete Materialien zur Solarenergiekonversion in photoelektrochemischen Zellen entstehen.

Die Präparation der Zinkoxidelektroden wurde in drei der Gruppen durchgeführt. Die größte Erfahrung bei der elektrochemischen Herstellung von Zinkoxiden hatten die Mitarbeiter der ERES-Gruppe aus Gifu. Sie zeigten vorab, dass der Photosensibilisator in einem Schritt während der elektrochemischen Abscheidung in das Zinkoxid eingebaut werden kann [7,8], was einen großen Einfluss auf die Morphologie der Kompositelektroden hat. Meine Aufgabe in diesem Projekt war die Charakterisierung des Einflusses der strukturdirigierenden Moleküle auf die Filmmorphologien und die elektrischen Eigenschaften der abgeschiedenen Kompositelektroden. Ferner wurden die Ladungstransportprozesse mit Hilfe von temperaturabhängigen Strom-Spannungsmessungen und durch Charakterisierung der Photoleitfähigkeit der Filme untersucht. Insbesondere der Einfluss der Photosensibilisatoren auf die Ladungsträgergeneration und den Ladungstransport war dabei von Interesse.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert. Im Kapitel 2 werde ich auf die grundlegenden Konzepte der elektrochemischen Abscheidung, sowie im Speziellen auf die Abscheidung mit Hilfe einer rotierenden Arbeitselektrode eingehen. Ich werde die wichtigsten elektrochemischen Reaktionen zur Abscheidung von Zinkoxid aus Lösung darstellen und des Weiteren theoretische Grundlagen über Ladungstransportprozesse in Halbleitern und Isolatoren vorstellen. Insbesondere die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und die raumladungsbegrenzten Ströme in halbleitenden Materialien mit energetisch verteilten Störstellen sind hier von Interesse. Da das untersuchte Material eine persistente Photoleitfähigkeit mit Relaxationszeiten im Bereich von mehreren Stunden zeigte, werde ich zwei Modelle vorstellen, die dieses Phänomen erklären können. Außerdem werde ich die Grundlagen einiger oberflächenanalytischer Methoden beschreiben, wie Rasterelektronenmikroskopie und Rasterkraftmikroskopie, da diese zur Untersuchung der Elektrodenmorphologien verwendet wurden. Ferner werde ich die verwendete Messtechnik zur elektrischen Charakterisierung der Probenmaterialien vorstellen. Das Kapitel 3 befasst sich mit der Herstellung und Charakterisierung der ZnO/Farbstoff Kompositelektroden. Ich werde in diesem Kapitel auf die unterschiedlichen morphologischen und elektrischen Eigenschaften der Proben eingehen und einige messtechnische Schwierigkeiten ansprechen, die durch die elektrisch leitfähige Rückelektrode und ungeeignete Filmmorphologien hervorgerufen wurden. Das Kapitel 4 besteht aus einer veröffentlichten, einer zur Veröffentlichung vorgesehenen und einer zur Veröffentlichung eingereichten Arbeit. In der ersten Arbeit werden ZnO Elektroden, die unter dem Einfluss eines strukturdirigierenden Farbstoffs abgeschieden wurden, morphologisch und elektrisch charakterisiert. In der zweiten Arbeit werden ZnO Proben untersucht, die in Gegenwart einer strukturdirigierenden Detergenz abgeschieden wurden. Diese Elektroden werden mit Hilfe von Strom-Spannungs Kennlinien und temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen charakterisiert. Die Strom-Spannungs Kennlinien können durch raumladungsbegrenzte Ströme erklärt werden, wenn energetisch verteilte Störstellen in den halbleitenden Materialien angenommen werden. Es wird ein Modell entwickelt, das die beobachteten temperaturabhängigen elektrischen Eigenschaften erklären kann. Die dritte Arbeit befasst sich mit der persistenten Photoleitfähigkeit, die in den Kompositfilmen beobachtet werden kann. Es wird ein Modell diskutiert, das den beobachteten Effekt erklären kann. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse gebe ich in Kapitel 5, gefolgt von einem Ausblick auf weitere Charakterisierungsmöglichkeiten der Zinkoxidelektroden.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Konzepte der Elektrochemie

Die Elektrochemie befasst sich mit chemischen Reaktionen, die direkt mit einem elektrischen Strom in Verbindung stehen. Diese elektrochemischen Reaktionen finden in galvanischen Zellen statt und können in zwei Richtungen ablaufen. Wird die chemische Reaktion durch einen Strom erzwungen, der durch eine von außen angelegte elektrische Spannung hervorgerufen wird, dann spricht man von der Elektrolyse. Im umgekehrten Fall wird eine messbare Spannung durch eine chemische Reaktion geeigneter Substanzen hervorgerufen und man spricht von einem galvanischen Element. Für die Elektrolyse stellte Faraday bereits im Jahr 1832 zwei Grundgesetze auf, die den Zusammenhang zwischen abgeschiedener Stoffmasse und der transportierten Ladung zwischen den Elektroden beschreiben. Auch die Begriffe Elektrode, Elektrolyt, Anode, Kathode, Anion und Kation gehen auf Faraday zurück. Die Faraday'schen Gesetze lauten wie folgt:

1. Faradaysches Gesetz: Die abgeschiedene Masse m ist proportional zur Ladung Q , die durch den Elektrolyten fließt:

$$m = AQ \quad (1)$$

A ist dabei das elektrochemische Äquivalent des untersuchten Elements.

2. Faradaysches Gesetz: Das elektrochemische Äquivalent A ist proportional zum Atomgewicht des abgeschiedenen Elements und umgekehrt proportional zu seiner Wertigkeit.

Das Ergebnis der Elektrolyse hängt genauso vom Elektrolyten, wie auch von den verwendeten Elektroden ab. Die meist positiv geladenen Metallionen werden an der negativ geladenen Kathode abgeschieden. Das hat zur Folge, dass die Konzentration der Metallionen im Elektrolyten stetig abnimmt. Dies kann jedoch z.B. beim elektrochemischen Abscheiden von Kupfer aus CuSO_4 dadurch verhindert werden, dass als Anodenmaterial Kupfer verwendet wird. Die negativen SO_4 -Ionen ziehen im selben

Maß Kupfer aus der Anode, wie es an der Kathode abgeschieden wird und die Konzentration des Elektrolyten ändert sich nicht.

2.1.1 Drei-Elektroden-Anordnung und rotierende Elektrode

Bei der elektrochemischen Abscheidung von nicht elementaren Stoffen gibt es komplexere Vorgänge, als im Fall einfacher Metallabscheidungen. Einige Prozesse, die die elektrochemische Abscheidung behindern, sind beispielsweise:

- Ein gehemmter Stofftransport zur Arbeitselektrode
- Vor- oder nachgelagerte chemische Reaktionen an den Elektroden
- Bedeckung der Elektroden mit Solvaten und Adsorbaten
- Unterschiedliche Abscheidungspotentiale der verwendeten Spezies, in diesem Fall Zink und Sauerstoff

Einige dieser parasitären Einflüsse können durch eine geeignete Wahl der Elektrodenanordnung und des Abscheidungssystems vermindert bzw. umgangen werden. Zinkoxid wird unter potentiostatischen Bedingungen abgeschieden, d.h. es muss ein festes Potential an die Arbeitselektrode angelegt und während des gesamten Abscheidungsprozesses konstant gehalten werden. Dies geschieht in einer Dreielektrodenanordnung, wie sie in Abb. 2.1 schematisch dargestellt ist. Da bei fließendem Strom immer ein Spannungsabfall vor den Elektroden auftritt, muss die angelegte Spannung an der Arbeitselektrode auf das Potential einer Bezugselektrode bezogen werden, die als stromlos angenommen werden kann. So ist sichergestellt, dass die Arbeitselektrode immer auf dem eingestellten Potential liegt, der Strom fließt dabei zwischen der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode. Die Position der Bezugselektrode

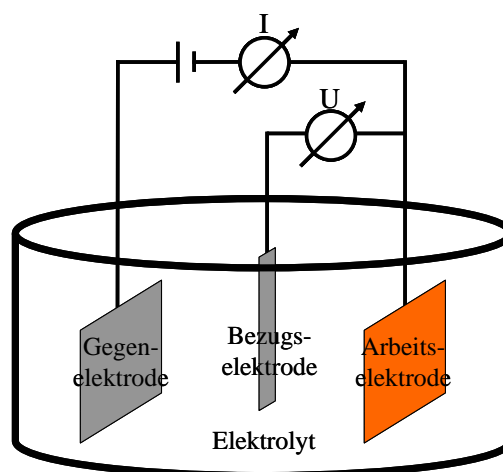


Abb. 2.1: Schematischer Aufbau einer elektrochemischen Zelle in Dreielektroden-Anordnung.

zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode ist unkritisch, da ein Elektronentransfer nur in unmittelbarer Nähe der Elektroden stattfindet. Es bildet sich eine scharfe Phasengrenze zwischen dem Elektronenleiter (den Elektroden) und dem Ionenleiter (dem Elektrolyten) aus, die auch Doppelschicht genannt wird. Der größte Teil des elektrischen Potentials fällt innerhalb dieser Doppelschicht ab, weshalb der Rest des Elektrolyten auf nahezu konstantem elektrischem Potential liegt.

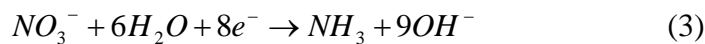
Die Materialabscheidung an der Arbeitselektrode kann nur so schnell stattfinden, wie die Ionen in deren Nähe transportiert werden. Der Ionentransport wird dabei durch drei Prozesse beeinflusst, bzw. limitiert. Die Migration der Ionen wird durch einen Potentialgradienten verursacht, der durch die angelegte Spannung an die Elektroden definiert wird. Da es jedoch materialabhängige Abscheidungspotentiale gibt, kann die Elektrodenspannung in der Regel nicht verändert werden. Ebenso kann die natürliche Diffusion durch einen Konzentrationsgradienten im Elektrolyten nicht beeinflusst werden. Jedoch kann die Konvektion, die durch einen Dichtegradienten im Elektrolyten hervorgerufen wird, durch Rühren oder durch Verwendung einer rotierenden Arbeitselektrode herbeigeführt werden. Auf diese Weise können auch Materialien parallel abgeschieden werden, obwohl sie unterschiedliche Abscheidungspotentiale besitzen.

2.1.2 Elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid

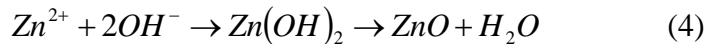
Zinkoxid kann elektrochemisch entweder aus Zinknitratlösung oder Zinkchloridlösung abgeschieden werden. Die erste Methode wurde erstmals 1996 beschrieben [9]. Es wurde gezeigt, dass ZnO unter potentiostatischen Bedingungen und einem Potential von -0,7 bis -1,4V gegenüber einer Ag/AgCl-Elektrode bei 62°C Elektrolyttemperatur abgeschieden werden kann. Diese Methode wurde von den präparierenden Gruppen des Projekts zur Herstellung von nahezu transparenten Zinkoxidfilmen genutzt. Die Standard Präparationsbedingungen, die auch für die in dieser Arbeit untersuchten Proben gelten, waren dabei:

- 0,1M wässrige $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung
- 70°C Abscheidungstemperatur
- ITO als Arbeitselektrode, auf der abgeschieden wurde
- Zn oder Pt als Gegenelektrode
- gesättigte Kalomelektrode (SCE) als Bezugselektrode
- ruhender Elektrolyt

Während der Abscheidung wird zuerst Nitrat an der Kathode zu Nitrid und Ammoniak reduziert, wobei Hydroxidionen entstehen.

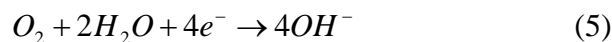


Diese Hydroxidionen reagieren mit den Zn^{2+} -Ionen zu Zinkhydroxid und anschließend zu Zinkoxid.



Diese Reaktionen finden an der Grenzfläche zwischen dem ZnO und dem Elektrolyten statt. Zu Beginn der Reaktion bilden sich Kristallisationskeime auf dem Substrat, die dann im Laufe der Abscheidung zu Kristallen heranwachsen. Die Morphologie des Zinkoxids hängt stark von der Temperatur, dem Potential während der Abscheidung und dem verwendeten Arbeitselektrodenmaterial ab. Außerdem ist sie durch eine Zugabe von strukturdirigierenden Molekülen beeinflussbar.

Die zweite Methode, die verwendet wurde um Zinkoxidfilme herzustellen, ist die Abscheidung aus Zinkchloridlösung. Hierbei ist zusätzlich gelöster Sauerstoff nötig [10]. Die Hydroxidionen werden elektrochemisch aus dem Sauerstoff und Wasser gebildet,



die restliche Reaktion verläuft wie in Gl. (4). Die Präparationsbedingungen, die auch für die in dieser Arbeit untersuchten Proben gelten, waren:

- 5mM wässrige ZnCl_2 -Lösung
- 0,1M KCl-Lösung
- Sättigung mit Sauerstoff
- 70°C Abscheidungstemperatur
- Fluor-dotiertes SnO_2 als Arbeitselektrode, auf der abgeschieden wurde
- Zn Gegenelektrode
- gesättigte Kalomelektrode (SCE) als Bezugselektrode
- Gerührter Elektrolyt bzw. rotierende Scheibenelektrode (500 upm)

Das Kaliumchlorid wirkt bei dieser Herstellungsmethode als Leitsalz, da die ZnCl_2 Konzentration in diesem Fall sehr viel geringer ist. Es wird bei diesem Prozess jedoch nicht zersetzt.

Da die Zinkoxidfilme in photoelektrochemischen Solarzellen genutzt werden sollen, müssen Sensibilisierungsmoleküle in den Film gebracht werden. Auch für diesen Schritt gibt es zwei Möglichkeiten. Bei der so genannten „One-Step“-Methode wird der

Photosensibilisator (ein Farbstoff) direkt während der elektrochemischen Abscheidung in den Zinkoxidfilm eingebaut, was jedoch einige Anforderungen an den Photosensibilisator stellt. Die zur Verwendung kommenden Farbstoffe müssen einerseits wasserlöslich sein und andererseits eine kovalente Bindung mit der Zinkoxidoberfläche eingehen können. Geeignete Kandidaten, die im Rahmen des Projektes zum Einsatz kommen, sind [11]:

- Zink-5,10,15,20-Tetrakis(4-sulfon-säurephenyl)-porphyrin (Zn-TPPS)
- Zink-Tetrasulfonsäurephthalocyanin (Zn-TSPc)
- Si[IV](OH)₂-Tetrasulfonsäurephthalocyanin (Si-TSPc)
- Zink-Tetraphosphonsäurephthalocyanin (Zn-TPPc)
- EosinY

Es wurde bereits gezeigt, dass die verschiedenen Photosensibilisatoren großen Einfluss auf den Wachstumsprozess während der Abscheidung haben und somit auch auf die Morphologie der präparierten Filme. Deshalb wird diese Methode auch als elektrochemische Selbstorganisation (self-assembly) bezeichnet. Die zweite Sensibilisierungsmethode besteht in der Readsorptions-Methode. Zuerst wird ein Zinkoxidfilm in Gegenwart eines bestimmten strukturdirigierenden Moleküls abgeschieden, um eine geeignete Morphologie zu erhalten. In einem zweiten Präparationsschritt wird dieses eingelagerte Molekül aus dem ZnO-Film desorbiert und zuletzt der gewünschte Sensibilisator durch adsorptive Methoden in das Elektrodenmaterial eingebracht [11]. Diese Methode bietet mehrere Vorteile gegenüber der „One-Step“-Herstellung. Es kann ein breiteres Spektrum an Farbstoffen zur Photosensibilisierung verwendet werden. Außerdem können strukturdirigierende Moleküle zur Wachstumssteuerung verwendet werden, die keinerlei photosensibilisierende Eigenschaften besitzen. Nicht zuletzt sind die Abscheidung des Elektrodenmaterials und die Anlagerung des Farbstoffs zwei getrennte Prozesse, die unabhängig voneinander optimiert werden können.

2.2 Ladungstransport in Halbleitern und Isolatoren

Zinkoxid ist, wie die meisten II-VI und III-V Halbleiter ein direkter Halbleiter, also liegen das energetische Minimum der Leitungsbandunterkante E_c und das energetische Maximum der Valenzbandoberkante E_v im Impulsraum direkt übereinander. Wie üblich wird der Bezugspunkt aller Energien auf das Vakuumniveau bezogen. Die Elektronen im Halbleiter haben somit negative Energien, was ihre Bindungsenergie zum Ausdruck bringt.

Die Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband des ZnO kann durch Absorption eines Photons ohne Unterstützung eines Phonons erfolgen. Bei indirekten Halbleitern ist aufgrund der Impulserhaltung ein zusätzliches Phonon zur elektronischen Anregung

notwendig. Ein prominentes Beispiel für einen indirekten Halbleiter ist Silizium. Sowohl für die Elektron/Loch-Generation mit Photonen geeigneter Energien ($h\nu \geq E_g$), als auch die Rekombination ist der direkte Übergang viel wahrscheinlicher, da es sich um einen Zweiteilchenprozess handelt (Photon/Elektron). Daher haben bereits sehr dünne Schichten direkter Halbleiter einen großen Absorptionskoeffizienten für Photonen mit Energien größer als die Bandlücke. Zinkoxid wird aufgrund seiner Bandlücke von 3.4eV als Wide-Bandgap-Halbleiter bezeichnet. Diese große Bandlücke hat zur Folge, dass ZnO in vielen Fällen elektronisch wie ein Isolator behandelt werden muss.

Die elektrische Leitfähigkeit unterschiedlicher Materialien hängt immer von der Konzentration n und der Beweglichkeit μ der Ladungsträger im Material ab. Ganz allgemein wird die elektrische Leitfähigkeit σ geschrieben als [12]:

$$\sigma = en\mu \quad (6)$$

In Metallen ist das Leitungsband teilweise besetzt, d.h. die Anzahl der freien Elektronen und somit auch die elektrische Leitfähigkeit sind hoch. Eine Temperaturerhöhung führt zur Verringerung der Leitfähigkeit des Kristalls, da die erhöhte Wechselwirkung der Elektronen mit Phononen eine Verringerung der Beweglichkeit bewirkt. Betrachtet man halbleitende Materialien, dann können unbesetzte Bänder mangels beweglicher Elektronen nicht zur Leitfähigkeit beitragen. In voll besetzten Bändern gilt dasselbe für die Löcher. Nur in teilbesetzten Bändern treten Elektronen mit einer hohen Beweglichkeit auf, wie es bei Metallen der Fall ist.

2.2.1 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Die Konzentration der Elektronen im Leitungsband und der Löcher im Valenzband eines Halbleiters ist stark temperaturabhängig. Bei der Temperatur $T = 0$ ist das Valenzband vollständig mit Elektronen besetzt, d.h. die Lochkonzentration ist Null, während das Leitungsband leer ist. Die Fermi-Energie E_F liegt also innerhalb der Bandlücke und unterhalb der Fermi-Energie sind alle Zustände besetzt, darüber alle unbesetzt. Durch thermische Anregung werden Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband gehoben und sowohl das Elektron, als auch das Loch, tragen bis zu ihrer Rekombination zur Leitfähigkeit bei. Die Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände wird durch die Fermi-Verteilungsfunktion $f(E)$ beschrieben, ganz unabhängig davon, ob im betrachteten Energiebereich Zustände vorhanden sind oder nicht.

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/(kT)} + 1} \quad (7)$$

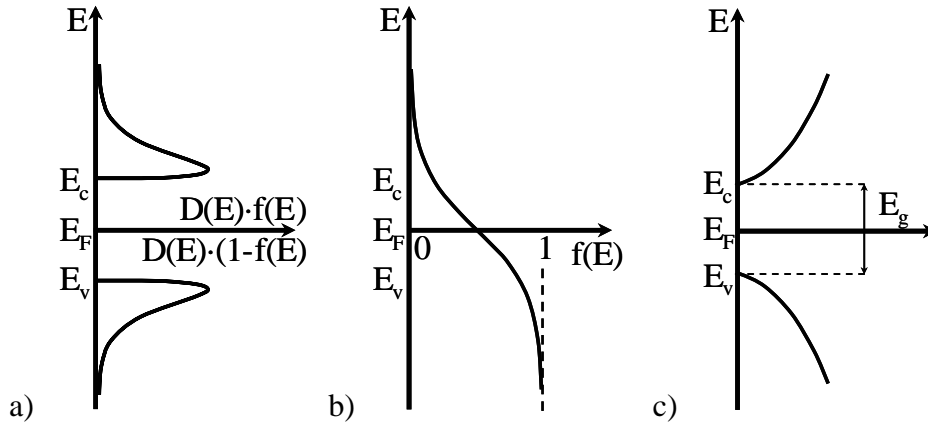


Abb. 2.2: Berechnete Elektronenkonzentration im Leitungsband und Löcherkonzentration im Valenzband (a) durch Multiplikation der Fermiverteilungsfunktion (b) mit der Zustandsdichtefunktion (c).

k ist dabei die Boltzmann-Konstante. In Abb. 2.2 ist die Entwicklung der Ladungsträgerkonzentration im Leitungsband und Valenzband aus der Fermi-Verteilungsfunktion und den Zustandsdichten dargestellt. Nimmt man das Fermi-niveau in der Mitte der Bandlücke an, dann lässt sich der Besetzungsgrad in der Höhe ε über der Leitungsbandkante durch einen Boltzmann-Faktor annähern

$$f(\varepsilon) = \exp\left(-\frac{E_g/2 + \varepsilon}{kT}\right). \quad (8)$$

Die Zustandsdichten steigen an den Bandkanten von Leitungs- und Valenzband aufgrund der Näherung quasifreier Elektronen wurzelförmig in der Energie mit

$$dN = 4\pi \left(\frac{2m_{eff}}{h^2}\right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \quad (9)$$

an [13,14]. Dabei muss für m_{eff} die effektive Masse für die Leitungsbandelektronen, bzw. Valenzbandlöcher eingesetzt werden. Das Integral über das Produkt aus Besetzungswahrscheinlichkeit und Zustandsdichte liefert dann die Anzahldichte der Leitungselektronen.

$$n = \int_0^{\infty} f(\varepsilon) dN = N e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (10)$$

$$\text{mit } N = 2 \left(\frac{m_{\text{eff}} kT}{2\pi\hbar} \right)^{3/2}.$$

In einem undotierten Halbleiter ist die Konzentration der Löcher p gleich der Anzahl der Elektronen n . Daher gibt Gl. (10) direkt die temperaturabhängige Arrhenius-Kurve der Eigenleitfähigkeit an, wenn man die Ladungsträgermobilität näherungsweise als temperaturunabhängig ansieht. Der Faktor $E_g/2$ in Gl. (10) ist die Aktivierungsenergie der temperaturabhängigen Leitfähigkeit des Halbleiters und gerade halb so groß, wie die Energielücke, die von den Elektronen überwunden werden muss.

2.2.2 Dotierung von Zinkoxid

Durch das Dotieren eines Halbleiters mit Fremdatomen kann ein Überschuss oder Mangel von Elektronen gezielt herbeigeführt werden. Ein Donatoratom gibt ein Valenzelektron an den Halbleiter ab, das energetisch dicht unter der Leitungsbandkante liegt. Ein Akzeptoratom bindet ein freies Elektron, dieses Loch liegt, wie in Abb. 2.3 dargestellt ist, energetisch über der Valenzbandkante. Die Dotierung hat einen drastischen Einfluss auf die Lage des Fermi-niveaus. Bei $T=0$ und n-Dotierung schiebt es sich energetisch zwischen das Donatorniveau und die Leitungsbandkante, im Falle von p-Dotierung analog zwischen das Akzeptorniveau und die Valenzbandkante. Eine Erhöhung der Temperatur hat zur Folge, dass bei n-Dotierung Elektronen aus den Donatorniveaus sehr leicht ins Leitungsband angeregt werden können. Durch Dotierung steigt die Leitfähigkeit sehr schnell um mehrere Größenordnungen an. Da Ladungsneutralität im Material herrschen muss, schiebt sich das Fermi-niveau mit weiterer Temperaturerhöhung auf das intrinsische Fermi-niveau in die Mitte der Bandlücke.

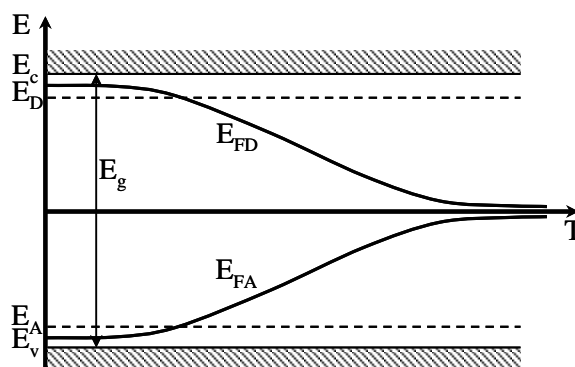


Abb. 2.3: Lage des Fermi-niveaus als Funktion der Temperatur im Falle von n-Dotierung (E_{FD}) und p-Dotierung (E_{FA}).

Es gibt eine Reihe von Elementen, die zur Dotierung von Zinkoxid geeignet sind. Donatoren sind beispielsweise Aluminium und Fluor [15], ein Elektronenakzeptor ist Stickstoff [16,17]. Meistens werden diese Elemente während der chemischen Gasphasenabscheidung zugeführt und dadurch in das ZnO-Kristallgitter eingebaut. Insbesondere Sauerstoff spielt eine wichtige Rolle als Dotieratom. Fehlende Sauerstoff-Atome im Kristallgitter führen zu intrinsischer n-Dotierung [18], während zusätzliche Sauerstoff-Atome p-dotierend wirken [15].

2.2.3 Raumladungsbegrenzte Ströme

Betrachtet man Isolatoren oder Halbleiter mit großen Bandlücken bei niedrigen Temperaturen, dann kann die thermische Anregung von Elektronen ins Leitungsband vernachlässigt werden. Bei einer angelegten Spannung U wird der Stromfluss dann dadurch begrenzt, dass sich eine Raumladung im Material aufbaut, die das angelegte elektrische Feld V kompensiert. Im einfachsten Model nimmt man dazu ein Material an, das weder Haftstellen noch thermisch erzeugte Ladungsträger enthält und ohmsche Kontakte in einem Abstand d voneinander hat. Die injizierten Elektronen bewegen sich aufgrund von Streuprozessen mit einer konstanten mittleren Driftgeschwindigkeit v zwischen den Kontaktstellen durch den Halbleiter. Die Stromdichte j und das Gaußsche Gesetz

$$j = en\mu V \quad (11)$$

$$\frac{dV}{dx} = \frac{ne}{\epsilon\epsilon_0} \quad (12)$$

liefern dann zusammen

$$V \frac{dV}{dx} = \frac{j}{\epsilon\epsilon_0\mu} \quad (13)$$

Gleichung (13) lässt sich mit der Randbedingung $V=0$ an einem der Kontakte in x integrieren.

$$\frac{V^2}{2} = \frac{jx}{\epsilon\epsilon_0\mu} \quad (14)$$

Integriert man nun noch das elektrische Feld V zwischen den Kontakten von 0 bis d auf, so erhält man einen Ausdruck für die angelegte Spannung U .

$$U = \int_0^d V dx = \sqrt{\frac{2j}{\epsilon\epsilon_0\mu}} \frac{2d^{3/2}}{3} \quad (15)$$

Durch Auflösen nach j erhält man das bekannte Childsche Gesetz für raumladungsbegrenzte Ströme in Materie

$$j = \frac{9}{8} \epsilon\epsilon_0\mu \frac{U^2}{d^3} \quad (16)$$

mit der quadratischen Strom-Spannungsabhängigkeit eines idealen Halbleiters. Es gibt einige Spezialfälle, für die das Childsche Gesetz angepasst werden kann. Im Falle diskreter Haftstellen N_H der energetischen Tiefe E_H kondensiert der größte Teil der injizierten Elektronen sofort in diesen Haftstellen und Gl. (16) wird zu

$$j = \frac{9}{8} \Theta \epsilon\epsilon_0\mu \frac{U^2}{d^3}, \quad (17)$$

wobei Θ das Verhältnis der injizierten Ladungsträger im Leitungsband zur Gesamtzahl der injizierten Ladungsträger angibt

$$\Theta = \frac{N_C}{N_H} e^{\left(\frac{E_C - E_H}{kT}\right)}. \quad (18)$$

In jedem regulären Halbleiter wird der raumladungsbegrenzte Strom natürlich von einem ohmschen Anteil, der durch thermisch angeregte Ladungsträger entsteht, überlagert.

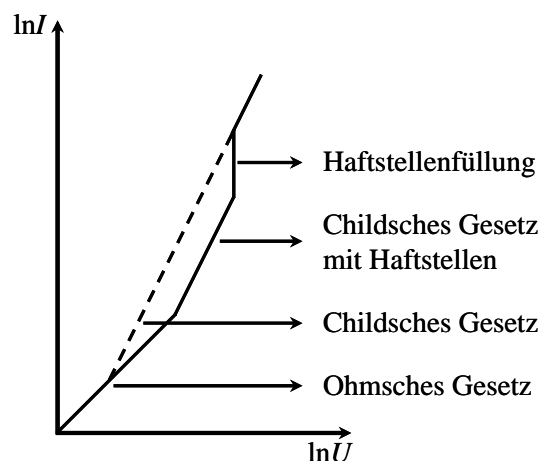


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der Strom-Spannungskennlinien bei raumladungsbegrenzten Strömen mit energetisch diskreten Haftstellen.

Dieses macht sich aufgrund der quadratischen Strom/Spannungsabhängigkeit insbesondere bei kleinen elektrischen Feldern bemerkbar. In Abbildung 2.4 sind einige mögliche Strom/Spannungskennlinien bei raumladungsbegrenzten Strömen dargestellt. Ohne Haftstellen geht das ohmsche Verhalten bei einer Übergangsspannung in das Childsche Gesetz über. Mit Haftstellen findet dieser Übergang bei einer höheren Spannung statt. Bei weiterer Spannungserhöhung wird das Fermi-niveau soweit angehoben, dass die Haftstellen von den injizierten Ladungsträgern aufgefüllt werden und die Kennlinie geht wieder in das Verhalten ohne Haftstellen über.

2.2.4 Persistente Photoleitfähigkeit

Wenn die Leitfähigkeit eines Halbleiters nach Beleuchtung erhöht bleibt und nur auf sehr langen Zeitskalen auf den Dunkelwert der Leitfähigkeit relaxiert, spricht man von persistenter Photoleitung (PPC). Eine Vielzahl von Materialien zeigt diese persistente Photoleitung, so z.B. CdS [19], GaAs [20], GaN [21,22] und CIGS [23,24]. Es gibt mehrere Modelle, die versuchen die persistente Photoleitung mit mikroskopischen bzw. mesoskopischen Potentialfluktuationen zu erklären. Die Idee des so genannten Barrierenmodells besteht darin, dass es räumliche Variationen des elektrischen Potentials gibt, die durch mesoskopische Inhomogenitäten im Kristallgitter verursacht werden. Allerdings behindern diese Potentialbarrieren lediglich die Rekombination der Ladungsträger und man würde keine lange Transiente während der Photoleitung erwarten. Dies ist bei den Messungen mit ZnO jedoch der Fall.

Beim Modell der großen Gitterrelaxation (LLR) hat die Besetzung eines bestimmten Haftstellenniveaus eine Umordnung des Kristallgitters zur Folge [25]. Zur Beschreibung des jeweiligen Gitterzustandes dient eine Konfigurationskoordinate Q . In Abbildung 2.5 sind die möglichen energetischen Zustände des Systems in Abhängigkeit dieser eindimensionalen Koordinate Q dargestellt. In der Konfiguration Q_0 befindet sich das System im Grundzustand, die Haftstellen und das Leitungsband sind unbesetzt. Bei Q_I ist die Haftstelle mit einem Elektron besetzt, wobei sich das Gitter nach der großen Umordnung in einer energetisch günstigen Konfiguration befindet. Ausgehend von der Konfiguration Q_0 kann ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt werden und dann in den LLR-Defektzustand eingefangen werden. Dazu sind Photonen mit Energien größer als die Bandlücke notwendig. Das Elektron kann jedoch auch direkt in den Defektzustand angeregt werden. Dazu genügen Photonenenergien, die kleiner sind als die Bandlücke. Die Relaxation des Gitters in die Konfiguration Q_I geschieht dann unter Emission von Phononen. Durch dieses Modell kann ebenfalls eine Transiente unter Beleuchtung erklärt werden, wenn der Übergang zwischen den Gitterkonfigurationen in beide Richtungen thermisch aktiviert ist. In diesem Fall kann der LLR-Defekt jedoch nicht mit einer einfachen Parabelform beschrieben werden.

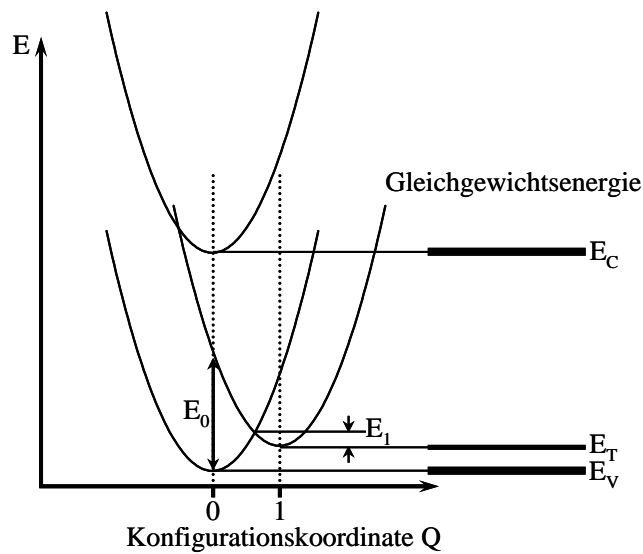


Abb. 2.5: Mögliche energetische Zustände bei LLR in Abhängigkeit der Konfigurationskoordinate Q (links) und Zustandsenergien im Gleichgewicht (rechts).

Im Fall des Zinkoxids ist ein analoger Mechanismus zur Erklärung der persistenten Photoleitfähigkeit denkbar. Da sich die adsorbierten Farbstoffe an der internen Oberfläche des Materials anlagern, spricht jedoch einiges dafür, dass eine Umordnung der Oberflächenzustände bei elektronischer Anregung für die Persistenz der Photoleitfähigkeit verantwortlich ist. In Kapitel 4 wird die persistente Photoleitfähigkeit des Zinkoxids im Rahmen einer zur Veröffentlichung eingereichten Arbeit diskutiert.

2.3 Messtechnik

Zur elektrochemischen Abscheidung der untersuchten ZnO-Filme wurden verschiedene strukturdirigierende Moleküle verwendet, um die Morphologie der Elektroden zu optimieren. Insbesondere sollte eine hohe Filmporosität erreicht werden, um eine größere Farbstoffmenge in den Film einlagern zu können. Für die Charakterisierung der Ladungstransportprozesse in diesen Elektroden war es notwendig definierte elektrische Kontakte auf die Filme zu bringen, was ebenfalls die Kenntnis der Oberflächenmorphologie voraussetzt. Zu diesem Zweck wurden oberflächenanalytische Verfahren angewendet, deren Funktionsweisen ich in diesem Abschnitt erläutern werde. Im Weiteren werde ich die Versuchsaufbauten beschreiben, die zur Vermessung der IV-Kennlinien und zur Charakterisierung der persistenten Photoleitfähigkeit verwendet wurden.

2.3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Ein Rasterelektronenmikroskop (REM) nutzt die Wechselwirkung von Elektronen mit einem abzubildenden Objekt zur Bilderzeugung aus. Dazu wird in einer Vakuumkammer ein fein gebündelter Elektronenstrahl erzeugt und durch magnetische Ablenkung über die Objektoberfläche gerastert. Die hochenergetischen Primärelektronen regen sekundäre Elektronen an, die das Material mit einer Energie von einigen Elektronenvolt verlassen und von einem Detektor aufgefangen werden. Die Sekundärelektronen werden dabei in der so genannten Streubirne erzeugt, in der die Primärelektronen ihre Energie verlieren. Der Name „Streubirne“ resultiert aus der Form des Volumens, welches an der Eintrittsstelle ins Material eng ist und sich dann Birnenförmig aufweitet. Die niederenergetischen Sekundärelektronen können das Material jedoch nur in der Nähe der Oberfläche das Material verlassen, also aus dem recht kleinen Scheibchen am oberen Ende der Birne. Daher liefern solche REM-Bilder eine sehr hohe Auflösung von etwa 1nm. Ein weiteres Verfahren ist die Detektion von zurückgestreuten Primärelektronen (*back-scattered electrons* oder BSE), die dann eine Energie von einigen Kiloelektronenvolt besitzen. Da die Primärelektronen aus größerer Tiefe zurückgestreut werden können ist die räumliche Auflösung dieser Methode geringer. In BSE-Bildern erscheinen tiefer liegende Bereiche des Objekts dunkler als vorstehende Bereiche. Außerdem führt die Wechselwirkung der Primärelektronen mit der Elektronenhülle der Atome zur Tiefenionisation und somit zur Emission von Röntgenstrahlung. Die Energie der Röntgenstrahlung hängt von der Ordnungszahl der Atome ab (Moseleysches Gesetz), wodurch es möglich ist, auf die chemische Zusammensetzung der Probe zu schließen. Letztere Methode nennt sich daher auch energiedispersive Röntgenstrahlen-Analyse oder kurz EDX. Bei jeder dieser Messmethoden ist es wichtig, dass die zu untersuchende Probe elektrisch leitfähig und geerdet ist, da es sonst zu elektrostatischer Aufladung kommt, was zu einer Ablenkung, bzw. Aufweitung des Elektronenstrahls und somit einem deutlich schlechteren Messsignal führt.

2.3.2 Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope oder AFM) tastet Oberflächen mechanisch auf einer Nanometerskala ab [26,27]. Dazu wird ein Silizium-Cantilever mit einer sehr feinen Spitze (Krümmungsradius 10-20 nm) zeilenweise über die Oberfläche gerastert. Ein piezoelektrischer Scanner bewegt dazu die Spitze in einem sehr kleinen Abstand über die Probe, wobei die Kräfte zwischen Probe und Spitze den Cantilever verbiegen. Diese Verbiegung wird dadurch gemessen, dass ein Laserstrahl von dem Cantilever auf eine Vierquadranten-Diode reflektiert wird und dort dessen Position gemessen wird. Der Rasterbereich eines AFMs ist auf etwa 100 Mikrometer, die laterale Auflösung auf etwa 1nm begrenzt. Moderne Geräte sind teilweise zu atomarer Auflösung fähig. Rasterkraftmikroskope können in verschiedenen Messmodi arbeiten. Im „contact mode“ ist die Spitze in direktem Kontakt mit der Probenoberfläche was direkt zu einer

Verbiegung des Cantilevers führt. Im so genannten „constant height mode“ wird die Spitze in konstanter Höhe über die Probe geführt und die Verbiegung des Cantilevers als Höhensignal verwendet. Im „constant force mode“ sorgt der Controller durch die Abstandsregelung für eine konstante Auslenkung des Cantilevers. Die Bewegung des Cantilevers bildet dann die Topographie der Oberfläche ab. Der „non-contact mode“ läuft völlig berührungsfrei ab. Der Cantilever wird zu Schwingungen angeregt und in die Nähe der Probe gebracht. Bei Messungen im Vakuum treten zwischen der Spitze und der Probe Van-der-Waals-Kräfte auf, die eine Dämpfung der Schwingungsamplitude zur Folge haben. Unter Atmosphärenbedingungen oder in Flüssigkeiten können daneben noch sehr komplexe andere Wechselwirkungen auftreten. Der Abstand des Cantilevers wird in diesem Modus wieder so eingeregelt, dass die Schwingungsamplitude konstant bleibt.

Vibrationen durch Gebäudeschwingungen beeinflussen die AFM-Messungen empfindlich. Daher werden die Mikroskope in der Regel auf schwingungsdämpfenden Tischen aufgestellt. Außerdem stellt akustischer Schall eine erhebliche Störungsquelle dar, weil er über die Luft direkt auf den Cantilever einkoppelt. Abhilfe schaffen Rasterkraftmikroskope in Ultrahochvakuum-Anlagen, die zum einen Schall isolierend wirken und zum anderen zusätzlich unerwünschte Wasser- und Adsorbatfilme auf den Proben verhindern.

2.3.3 Messung von Strom-Spannungskennlinien

Der Versuchsaufbau zur Messung von Strom-Spannungskennlinien bei unterschiedlichen Temperaturen wurde von Marco Munzel im Rahmen seiner Diplomarbeit entwickelt und ausführlich beschrieben [28]. Der schematische Aufbau ist in Abb. 2.6 zu sehen. Der Messplatz besteht im Wesentlichen aus einem optischen Kryostaten (Janis ST100) und einer 150W Xenon Kurzbogenlampe mit nachgeschalteten Filtern zur spektralen Beeinflussung des Lichtstrahls. Dadurch erreicht man eine gute Übereinstimmung mit dem natürlichen Sonnenlichtspektrum. Die Probe wird zur Temperaturstabilisierung auf einem Kühlfinger aus hochreinem Kupfer befestigt, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt

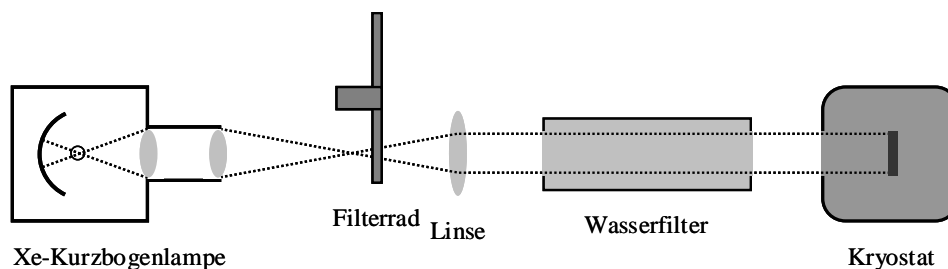


Abb. 2.6: Schematischer Aufbau des IV-Kennlinien Messplatzes.

wird. Durch variables Gegenheizen mittels eines 20W Heizelements können beliebige Temperaturen zwischen 77 und 450K eingestellt werden. Die tatsächliche Probenoberseite wird über einen zusätzlichen PT100-Temperaturfühler an der Probenoberseite gemessen, da die verwendeten Glassubstrate insbesondere bei tiefen Temperaturen eine sehr schlechte Wärmeleitfähigkeit besitzen. Die Kontaktierung der Proben erfolgt über zwei federgelagerte Goldstifte, die auf die Probe gedrückt werden. Die Steuerung des Messplatzes erfolgt über eine Standardschnittstelle, die als „general purpose interface bus“ (GPIB) bezeichnet wird. Das Messprogramm wurde mit der Entwicklungsumgebung Labview von National Instruments erstellt. Abweichend vom ursprünglichen Messaufbau verwendete ich eigene Routinen zur Aufnahme der Strom-Spannungskennlinien mit Hilfe eines 2400 Source Meters (Keithley), die Routinen zur Temperatursteuerung des Messplatzes habe ich übernommen.

2.3.4 Spektral aufgelöste Photoleitfähigkeit

Um die Photoleitfähigkeit der farbstoffbeladenen ZnO Elektroden bei Subbandgap-Anregung spektral aufgelöst zu vermessen, ist ein Monochromator ungeeignet, da dieser eine unzureichende Lichtintensität liefert. Außerdem zeigen die untersuchten Proben eine persistente Photoleitfähigkeit mit Relaxationszeiten im Bereich von mehreren Stunden. Daher war eine Charakterisierung der wellenlängenabhängigen Photoleitfähigkeit mit

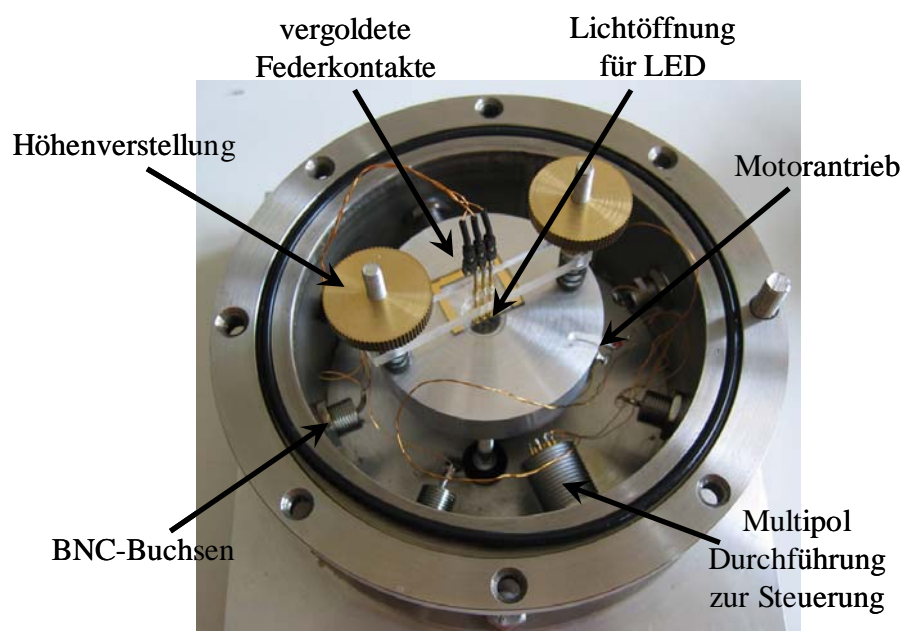


Abb. 2.7: LED-Revolver in einer Vakuumkammer zur Vermessung der spektral aufgelösten Photoleitfähigkeit. Die Ansteuerung erfolgt über Vakuumdurchführungen.

hoher spektraler Auflösung nicht in vernünftigen Zeiten zu realisieren. Um dennoch eine Beleuchtung mit nahezu monochromatischem Licht bei unterschiedlichen Wellenlängen zu erreichen, konstruierte ich einen motorgesteuerten Revolver, der mit 5 LEDs unterschiedlicher Farben bestückt wurde. In Abb. 2.7 ist dieser LED-Revolver abgebildet. Da die Charakterisierung der persistenten Photoleitfähigkeit aufgrund der großen Relaxationszeiten sehr zeitintensiv ist, sollte der LED-Revolver ebenfalls mit dem Computer automatisiert angesteuert werden. Zu diesem Zweck entwickelte ich ein weiteres Labview-Programm, das die Position des Revolvers steuert und über eine HP 3465 Stromquelle den LED-Strom regelt. Die Proben können von oben mit federgelagerten Goldstiften kontaktiert werden, während die Beleuchtung von der Rückseite der Proben erfolgt (durch das Glas und die SnO₂-Schicht hindurch). Da die Messungen unter trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurden, um den Einfluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff auf die ZnO Elektroden zu minimieren, musste der LED-Revolver in einer kleinen Vakuumkammer betrieben werden, die mit entsprechenden Steckerdurchführungen ausgerüstet wurde. Da die Kontakte sehr sanft aufgesetzt werden mussten, um das Probenmaterial nicht zusammenzudrücken, stellte ich die elektrische Verbindung direkt nach der Kontaktierung mittels einer Widerstandsmessung fest. Danach wurde die Probenkammer verschlossen, mit Hilfe einer Heizplatte auf ca. 70°C erwärmt, evakuiert und abschließend mit trockenem Stickstoff geflutet. Nachdem die Probenkammer wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt war, wurde die Messung gestartet. Diese Prozedur war notwendig, um die Filme in erträglicher Zeit und ohne den Einfluss der kondensierenden Luftfeuchtigkeit auf definierte Startbedingungen ohne Widerstandsdrift zu bringen.

Kapitel 3

Probenherstellung und Charakterisierung

Die in dieser Arbeit charakterisierten ZnO/Farbstoff Kompositelektroden wurden von drei Gruppen der Kooperationspartner hergestellt. Ein Teil der Proben wurde in der ERES-Gruppe aus Gifu unter der Leitung von Dr. Tsukasa Yoshida präpariert. Diese Gruppe hatte schon seit Jahren Erfahrung mit der elektrochemischen Abscheidung von Zinkoxid und lieferte deswegen die Startparameter für die Probenpräparation. Ein weiterer Teil der Proben wurde in der Gruppe PC1 der Universität Oldenburg von Doktorand Kazutera Nonomura unter Betreuung von Dr. Derck Schlettwein hergestellt. Den größten Teil der Proben, die in dieser Arbeit untersucht wurden, präparierte Doktorandin Esther Michaelis in der Gruppe IOMC der Universität Bremen. Sie entwickelte neue Ansätze für die Probenpräparation, was die Reproduzierbarkeit verbesserte und zu Materialien führte, die für die Charakterisierungsmethoden in dieser Arbeit besser geeignet waren.

3.1 Morphologische Charakterisierung

Die morphologische Charakterisierung der ZnO Elektroden fand durch oberflächenanalytische Methoden wie Rasterkraft- und Rasterelektronenmikroskopie, sowie durch Lichtmikroskopie statt. Zu Beginn des Projektes war ebenfalls angedacht, die Charakterisierung der Morphologie und der elektronischen Zustandsdichten der farbstoffbeladenen Zinkoxide mittels Rastertunnelmikroskopie durchzuführen. Es stellte sich jedoch nach vielen Versuchen heraus, dass die geringe elektrische Leitfähigkeit und teilweise auch die morphologischen Eigenschaften der Probenmaterialien für diese Art der Untersuchung ungeeignet waren. Erst gegen Ende der Projektarbeit eröffnete sich die Möglichkeit einige Materialproben mit einem fokussierten Ionenstrahl (focussed ion beam, FIB) unter Vakuumbedingungen zu zerschneiden und von der Schnittfläche Rasterelektronenmikroskopaufnahmen zu machen. Diese Arbeiten wurden von meinem Betreuer Dr. Achim Kittel bei der Firma FEI in Eindhoven (Niederlande) durchgeführt, die mir die Bilder freundlicherweise zur Verfügung stellte. Die Ergebnisse der morphologischen Charakterisierung werde ich in diesem Abschnitt der Arbeit darstellen.

3.1.1 Filme aus reinem Zinkoxid

Wird reines Zinkoxid aus Zinkchlorid- oder Zinknitratlösung elektrochemisch abgeschieden, dann erwartet man einen dünnen Film zu erhalten, der aus hexagonalen Kristallen aufgebaut ist. Einige typische Vertreter dieser reinen ZnO Filme, die alle bei einem festen Potential von $-0,9\text{V}$ vs. SCE aus ruhendem Elektrolyten abgeschieden wurden, sind in den Abbildungen 3.1 und 3.2 dargestellt. Diese Bilder wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (DSM 940 von Zeiss) in der Universität Oldenburg aufgenommen. Obwohl formal dieselben Abscheidungsparameter verwendet wurden, zeigen die Filme, die aus Zinknitrat Lösung abgeschieden wurden, unterschiedliche Oberflächenmorphologien. Die linke Aufnahme in Abb. 3.1 zeigt die erwarteten hexagonalen Säulen mit einem Durchmesser von ca. $1\mu\text{m}$. Die rechte Aufnahme hingegen zeigt keine dieser hexagonalen Strukturen, sondern eher stäbchenförmige Kristalle von ca. $1\mu\text{m}$ Länge. Es war nicht möglich Filme in reproduzierbarer Qualität aus Zinknitrat Lösung abzuscheiden, was offensichtlich auf einen oder mehrere unkontrollierte Abscheidungsparameter schließen lässt. Außerdem lassen die leicht verrauschten Aufnahmen auf eine sehr schlechte Filmleitfähigkeit schließen, da es zu statischer Aufladung in dem Material kommt. Die Filmabscheidung aus Zinkchlorid Lösung lieferte ZnO Elektroden mit deutlich besserer Reproduzierbarkeit der Morphologie. In Abb. 3.2 sind exemplarisch zwei Aufnahmen dieser Filme dargestellt. Beide Proben zeigen die für ZnO typischen hexagonalen Säulen. Das Filmwachstum beginnt an der Arbeitselektrode mit einzelnen Kristallisationskeimen, die dann senkrecht zur Elektrode aufwachsen. Vereinzelt kommt es auch zu neuem Kristallwachstum auf der Oberfläche des bereits abgeschiedenen Films (rechtes Bild). Aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit der ZnO Elektroden aus Zinknitrat Lösung wurden im Folgenden nur noch Elektroden

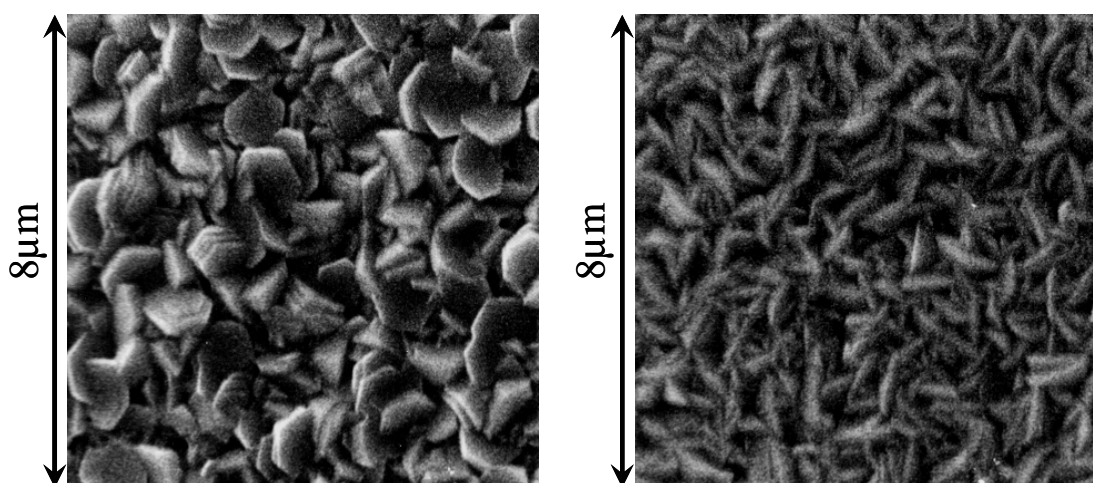


Abb. 3.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zweier ZnO Filme, die aus Zinknitrat Lösung mit identischen Parametern ($0,1\text{M}$ wässrige $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, $-0,9\text{V}$ vs. SCE, 70°C , 30 Minuten) abgeschieden wurden.

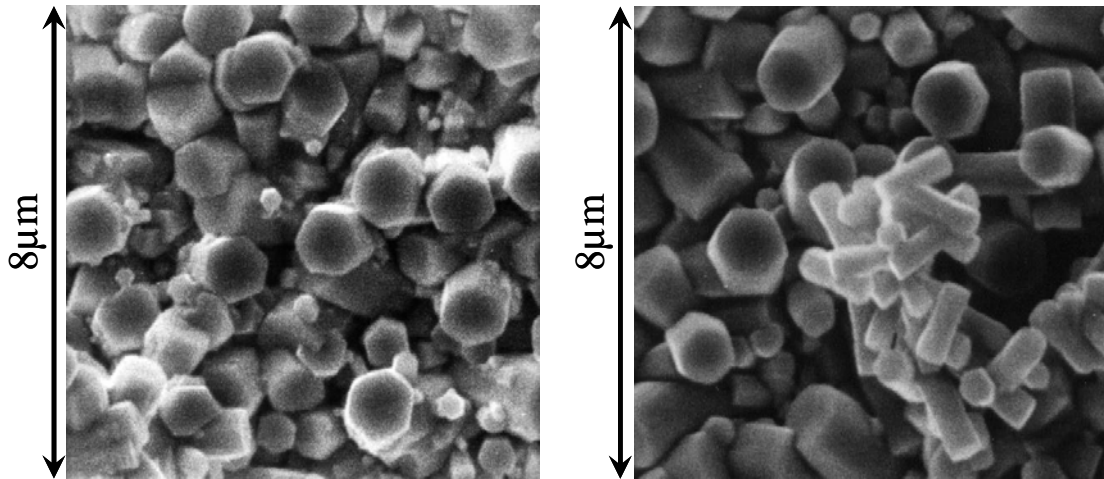


Abb. 3.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zweier ZnO Filme, die aus Zinkchlorid Lösung mit identischen Parametern (5mM wässrige ZnCl_2 -Lösung, 0,1M KCl-Lösung, -0,9V vs. SCE, 70°C, 30 Minuten) abgeschieden wurden.

untersucht, die aus Zinkchlorid Lösung abgeschieden wurden. Bereits eine sehr kleine Variation der Abscheidungsparameter führt zu veränderten Filmmorphologien. In Abb. 3.3 ist eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines reinen ZnO Films dargestellt, der bei -1,0V statt der -0,9V vs. SCE abgeschieden wurde. Dieser geringe Unterschied des Potentials bei der Abscheidung führt zu einer völlig veränderten Struktur der ZnO Kristalle.

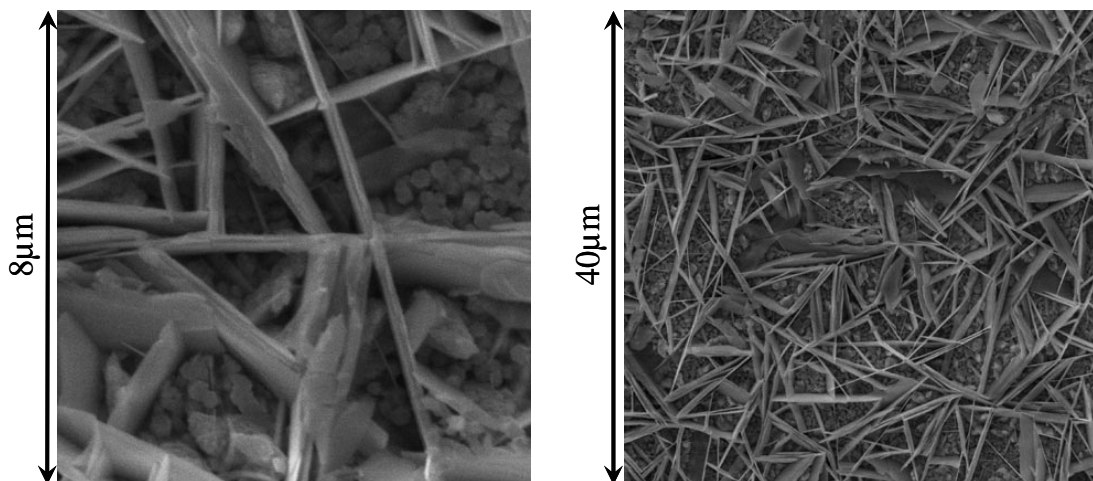


Abb. 3.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines reinen ZnO Films, der bei -1,0V vs. SCE aus Zinkchlorid Lösung abgeschieden wurde. Die weiteren Parameter waren: 5mM wässrige ZnCl_2 -Lösung, 0,1M KCl-Lösung, 70°C, 30 Minuten Abscheidungsdauer.

3.1.2 Einfluss der Farbstoffe auf die Filmmorphologien

Die Zinkoxid Elektroden sollen nach dem Prinzip der „Grätzel-Zelle“ als photoelektrochemische Solarzelle zur Energiekonversion verwendet werden. Dazu müssen die Elektroden mit geeigneten Farbstoffen sensibilisiert werden. Eine sehr einfache Methode ist die Zugabe geeigneter Farbstoffe in sehr geringen Konzentrationen zum Elektrolyten. Auf diese Weise werden die Farbstoffe während der elektrochemischen Abscheidung in die Zinkoxid Matrix eingebaut. Dies hat einen strukturdirigierenden Einfluss auf die Materialien zur Folge. In Abbildung 3.4 ist eine Übersicht rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen von diversen Zinkoxiden zu sehen, die mit verschiedenen Molekülen sensibilisiert wurden. SDS (Natrium Laurylsulfat) ist eine Detergenz die hauptsächlich in Waschmitteln und für die Kunststoffherstellung verwendet wird, EosinY ist ein Xanthen Farbstoff, der ursprünglich aus Teer gewonnen wurde. Während einige Filme, wie z.B. der ZnTSSP sensibilisierte oder EosinY reabsorbierte Film eine sehr glatte Oberflächenstruktur aufweisen, sind die unter Zugabe von SDS abgeschiedenen Filme sehr zerklüftet und porös. Außerdem fällt auf, dass alle Filme, die unter Zugabe von EosinY abgeschieden wurden, mehr oder weniger starke Risse im Material aufweisen. Dieses Phänomen wird im nächsten Abschnitt genauer diskutiert werden. Auch die Winkelgeschwindigkeit der zur Abscheidung verwendeten rotierenden Elektrode hat einen Einfluss auf die Oberflächenmorphologie der Filme (siehe Abb. 3.4 rechts). Das liegt an dem verringerten Stofftransport vom Elektrolyten zur Arbeitselektrode bei der reduzierten Rotationsgeschwindigkeit der Arbeitselektrode. Die

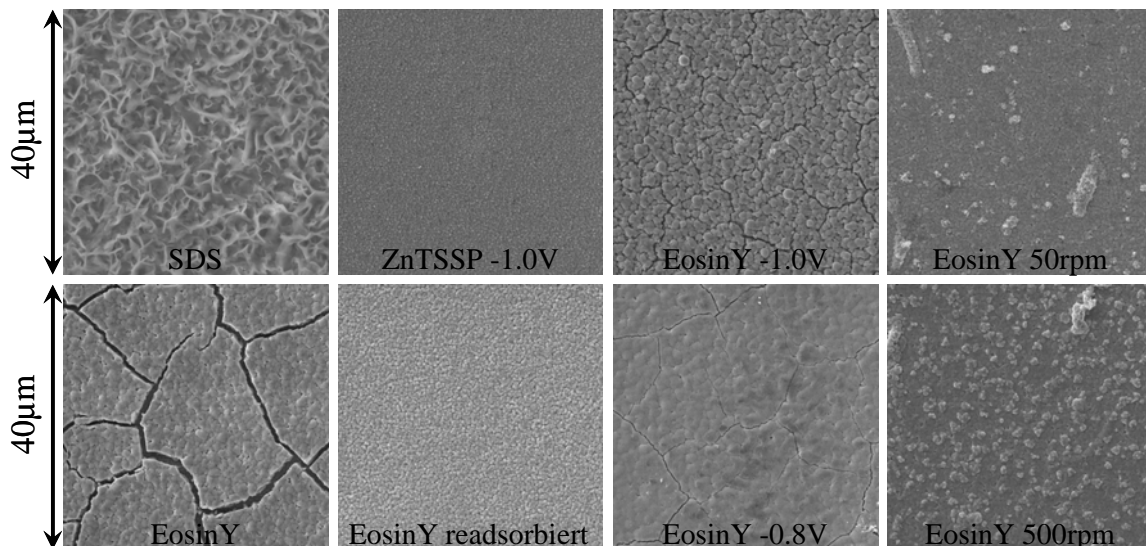


Abb. 3.4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen diverser ZnO Filme, die aus Zinkchlorid Lösung unter Zugabe von strukturdirigierenden Molekülen mit unterschiedlichen Parametern abgeschieden wurden. Die strukturdirigierenden Moleküle und die Abweichungen von den Standardparametern sind jeweils angegeben.

mit EosinY reabsorbierten Filme zeigten in den Versuchen unserer Kooperationspartner die größten internen Quantenausbeuten [29]. Für diese Materialien konnte ein IPCE-Wert (Internal Photon-to-current Conversion Efficiency) von bis zu 90% gemessen werden. Deshalb sollten insbesondere diese EosinY beladenen Filme detailliert elektrisch charakterisiert werden.

3.1.3 Ausbildung von Rissen

Der überwiegende Anteil der ZnO Filme, die ich von den Präparatoren erhalten habe, zeigte Risse im Material. Das galt besonders für die EosinY beladenen Filmen. Diese Risse waren meist bereits mit einem optischen Mikroskop zu sehen und ähnelten einer Oberfläche, wie man sie von ausgetrockneten Wüstenböden kennt. Insbesondere nach einer Lagerung der Proben in einem Exsikkator zeigten fast alle Filme diese Risse. Daher führe ich deren Ausbildung auf Trocknungseffekte zurück, nachdem die Proben aus dem wässrigen Elektrolyten entfernt wurden. In Abbildung 3.5 ist eine Probenreihe von EosinY beladenen Proben dargestellt. Nach der Abscheidung unter Einfluss von $50\mu\text{M}$ EosinY aus Zinkchlorid Lösung wurde die Probe geteilt und der Farbstoff mittels einer milden KOH Lösung aus der einen Hälfte des Films herausgelöst. Danach wurde die Probe nochmals geteilt und eine Hälfte durch Eintauchen in eine EosinY-Lösung erneut mit dem Farbstoff beladen (Readsorptionsmethode). Der direkt abgeschiedene Film (links) zeigt die für EosinY typische rote Farbe. Es ist bereits eine leichte Rissausbildung zu sehen. Deutlicher wird dieses bei dem Teil des Films, aus dem der Farbstoff herausgelöst wurde (Mitte). Nach der Readorption von Farbstoff in die ZnO Struktur (rechts) haben sich

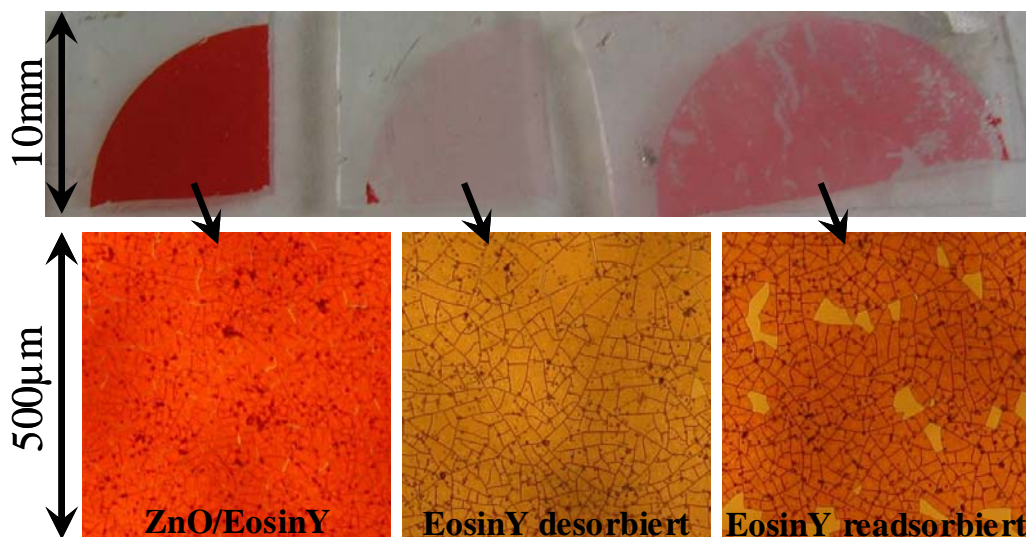


Abb. 3.5: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer Probenreihe EosinY beladener ZnO Filme, die starke Risse ausgebildet haben. Der linke Film wurde unter dem Einfluss von $50\mu\text{M}$ EosinY aus Zinkchlorid Lösung abgeschieden, aus dem Mittleren der Farbstoff in KOH Lösung desorbiert und im rechten Film EosinY reabsorbiert.

ganze Teile des Films vollständig von der Rückelektrode abgelöst. Mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops soll die Breite der Risse genauer quantifiziert werden. In Abb. 3.6 sind zwei Filme abgebildet, die ebenfalls sehr deutliche Risse zeigen. Das Material wurde wie zuvor unter Zugabe von $50\mu\text{M}$ EosinY aus Zinkchlorid Lösung abgeschieden. Die Breite der Risse kann auf ca. $1\mu\text{m}$ abgeschätzt werden (linkes Bild). Außerdem scheinen die Risse durch das gesamte Material zu reichen, da die Struktur der SnO_2 -Rückelektrode in dem abgebildeten Riss deutlich zu sehen ist. Unter der Annahme, dass sich die Filme durch den Verlust von Wasser isotrop zusammenziehen, lässt sich eine Volumenschrumpfung von ca. 6% berechnen. Da alle morphologischen und optischen Charakterisierungsmethoden, die auf die Proben angewendet werden sollen, unter trockener Stickstoffatmosphäre bzw. unter Vakuumbedingungen durchgeführt werden, um gerade den Einfluss von Feuchtigkeit und Adsorbaten zu minimieren, stellen diese Risse ein erhebliches Problem dar. Die rechte Aufnahme in Abb. 3.6 zeigt einen $40\times 40\mu\text{m}^2$ großen Ausschnitt eines EosinY beladenen Films, auf den ein 100nm dicker Goldkontakt aufgedampft wurde, um einen definierten ohmschen Kontakt auf die Probe aufzubringen. Durch die Risse bilden sich Kurzschlüsse zur elektrisch leitfähigen Rückelektrode. Daher ist eine elektrische Charakterisierung der transversalen Leitfähigkeit auf diese Weise nicht möglich. Auch ein direktes Aufsetzen eines federgelagerten Goldstiftes führte nicht zu einem stabilen Kontakt. Entweder driftete die Leitfähigkeit der Proben sehr stark oder es kam spätestens durch thermische Ausdehnung des Materials während der temperaturabhängigen Strom-Spannungsmessungen zur Unterbrechung der Leitfähigkeit. Um dennoch die transversale Leitfähigkeit dieser Proben charakterisieren zu können, habe ich Versuche mit Hilfe eines Rastertunnelmikroskops unternommen. Die untersuchten Elektroden zeigten jedoch unter den erforderlichen Ultrahochvakuum (UHV) Bedingungen eine so geringe elektrische Leitfähigkeit, dass keine erfolgreichen

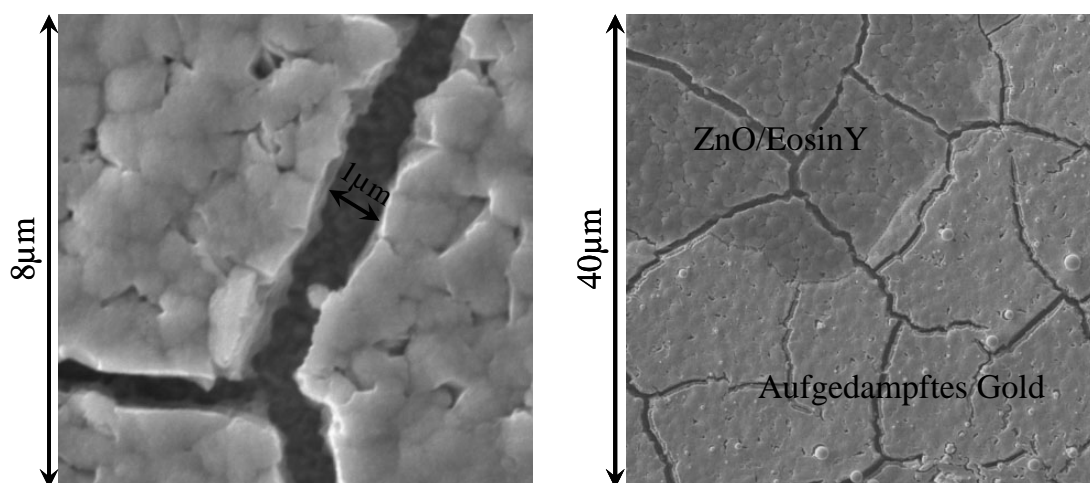


Abb. 3.6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zweier Zinkoxid/EosinY Filme mit ausgeprägten Rissen im Material. Beide Filme wurden unter dem Einfluss von $50\mu\text{M}$ EosinY aus Zinkchlorid Lösung abgeschieden. Auf den rechts abgebildeten Film wurde ein 100nm dicker Goldkontakt aufgedampft.

Messungen durchgeführt werden konnten.

Dennoch konnten durch die erforderliche Präparation der Proben Erkenntnisse über die Probenmorphologie gewonnen werden. Bei elektrischen Tunnelmessungen ist es unbedingt erforderlich, reine Probenoberflächen ohne jegliche Adsorbate zu untersuchen. Da die untersuchten Proben elektrochemisch hergestellt wurden und nach Aussage unserer Kooperationspartner nicht mit Lösungsmitteln gereinigt werden sollten, um den Farbstoff nicht zu zerstören, wurde ein Verfahren angewendet, das unter dem Namen „Film-Cleaving“ bekannt ist. In Abb. 3.7 ist dieses Verfahren schematisch dargestellt. Ein Metall oder Glasstäbchen wird mittels eines UHV-tauglichen Epoxidharzklebers auf den Film geklebt. Die Probe wird dann mit diesem Stäbchen in die Messanlage eingeschleust und erst dort mechanisch abgetrennt. Dabei hofft der Experimentator, dass der Film teilweise in der Mitte aufbricht und somit eine nicht kontaminierte, frische Oberfläche entsteht, die unter den UHV-Bedingungen untersucht werden kann. In Abb. 3.8 sind zwei lichtmikroskopische Aufnahmen einer solchen EosinY beladenen ZnO Probe dargestellt. Die linke Abbildung (a) zeigt den Ausschnitt der Probe, auf dem der 2mm dicke Glasstab aufgeklebt war. Es sind noch deutliche Rückstände des Epoxidharzklebers zu sehen, sowie ein kleiner Bereich in der Mitte, der in der rechten Abbildung (b) vergrößert dargestellt ist. Der rote Bereich unten besteht aus dem ZnO/EosinY Kompositmaterial, das wie geplant irgendwo in der Filmebene zerrissen ist. Oben rechts ist ein Bereich zu sehen, in dem sogar die leitfähige SnO₂ Rückelektrode vom Glassubstrat gezogen wurde. In der Mitte sieht man jedoch sehr deutlich die SnO₂ Rückelektrode mit einigen Epoxidharzresten, die durch die Risse des Films bis auf die Rückelektrode gelangt sind. Die Risse durchdringen also offensichtlich den ganzen Film bis zur Rückelektrode. Das erschwert einerseits die elektrische Charakterisierung der Filme, führt jedoch ebenso zu Problemen bei der Verwendung der Materialien in photoelektrochemischen Solarzellen. Da der elektrische Kontakt zwischen dem aktiven Film und der Rückelektrode der

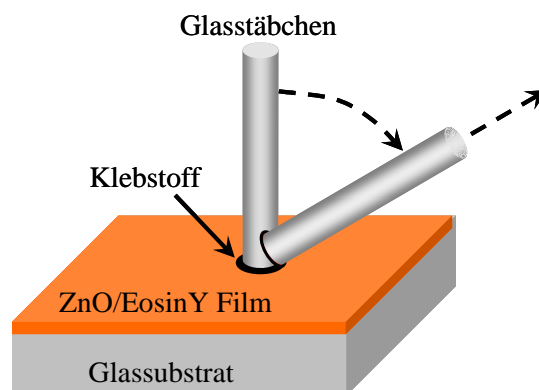


Abb. 3.7: Schematische Darstellung des Cleaving-Verfahrens. Ein mittels Epoxidharz angeklebtes Glasstäbchen wird innerhalb der UHV-Anlage von der Probe gebrochen, um eine saubere Filmoberfläche zu erhalten.

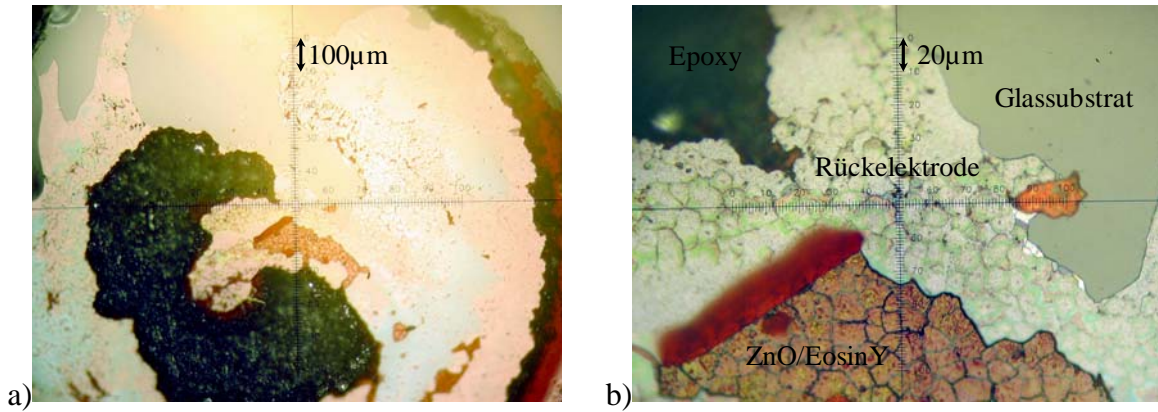


Abb. 3.8: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer ZnO/EosinY Probe, die mit dem Cleaving-Verfahren hergestellt wurde.

Solarzelle durch einen Elektrolyten hergestellt wird, kann dieser durch die Risse direkt auf die SnO₂-Elektrode gelangen. Das würde aber im Prinzip einen lokalen Kurzschluss in der Solarzelle bedeuten.

Erst das Zerschneiden einiger Proben mittels eines fokussierten Ionenstrahls (FIB) zeigte das wirkliche Ausmaß der Rissbildung in den EosinY beladenen Proben. In Abbildung 3.9 sind zwei Bilder einer Probe zu sehen, in die ein senkrechter Schnitt von 40 μm Länge durch eine Bombardierung mit eng fokussierten Galliumionen präpariert wurde. Vor dem Schneidprozess wurde eine Platinschicht auf dem Material abgeschieden, die als eine Art Schnittmaske dient und somit präzisere Schnitte durch das Material erlaubt. Die unterschiedlichen Materialien sind in der Abbildung bezeichnet. Man sieht, dass die Risse

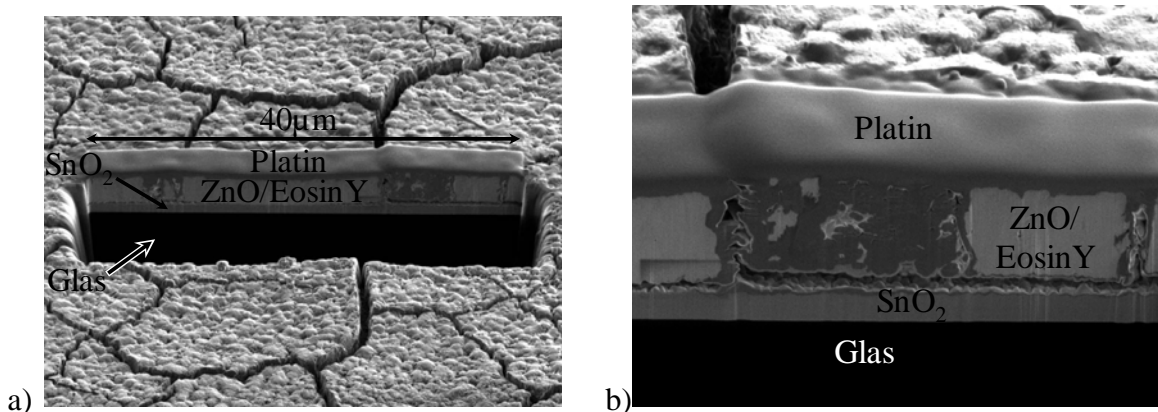


Abb. 3.9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Schnittes durch eine ZnO/EosinY Probe, die unter dem Einfluss von 50 μM EosinY aus Zinkchloridlösung abgeschieden wurde. Die Bilder wurden in einer FIB-Anlage von Dr. Achim Kittel aufgenommen.

(Mit freundlicher Genehmigung der FEI-Company, Eindhoven)

durch den gesamten ZnO Film reichen und mit dem abgeschiedenen Platin gefüllt sind. Dasselbe geschieht beim Aufdampfen von Goldkontakten zur elektrischen Charakterisierung und führte in meinen Versuchen regelmäßig zu Kurzschlüssen. In der rechten Abbildung ist die Schnittfläche vergrößert abgebildet. Es ist deutlich zu sehen, dass der ZnO Film begonnen hat, sich von der Rückelektrode zu lösen. Das wiederum erklärt das undefinierte Verhalten der Filme während der Leitfähigkeitsmessungen durch einfaches Aufsetzen eines belasteten Goldstifts. Der Spalt zwischen Rückelektrode und ZnO Film wurde einerseits durch den aufgesetzten Stift mechanisch undefiniert zusammengedrückt, andererseits hat sich der Film während der temperaturabhängigen Messungen offensichtlich komplett von der Rückelektrode gelöst. Diese Materialien sind daher für eine verlässliche quantitative elektrische Charakterisierung ungeeignet.

Um die Reproduzierbarkeit der Filmpräparation zu verbessern, arbeitete Esther Michaelis an der Filmabscheidung in Gegenwart von Detergenzien [11]. Als äußerst viel versprechende strukturdirigierende Substanz stellte sich dabei Natrium Laurylsulfat (SDS) heraus. Es wurde gezeigt, dass SDS als Detergenz in der Lage ist, die Reaktionsrate bei der elektrochemischen ZnO-Abscheidung entscheidend zu beschleunigen und die Morphologie der resultierenden Filme positiv zu beeinflussen. Als ideale Konzentration wurden $600\mu\text{M}$ SDS im Elektrolyten ermittelt. Bei dieser Konzentration wurden Filme abgeschieden, die äußerst porös sind. Der so genannte Roughness-Faktor (RF) beschreibt das Verhältnis von innerer zu geometrischer Oberfläche einer beliebigen Struktur. Durch Sorptionsmessungen mit Krypton konnten für die ZnO/SDS Filme RF-Werte von mehr als 600 gemessen werden. Diese große innere Oberfläche sollte äußerst günstig zur Anlagerung von Farbstoffmolekülen sein. Die Sensibilisierung dieses Materials geschieht durch simples Eintauchen der Proben in entsprechende Farbstofflösungen. In Abbildung

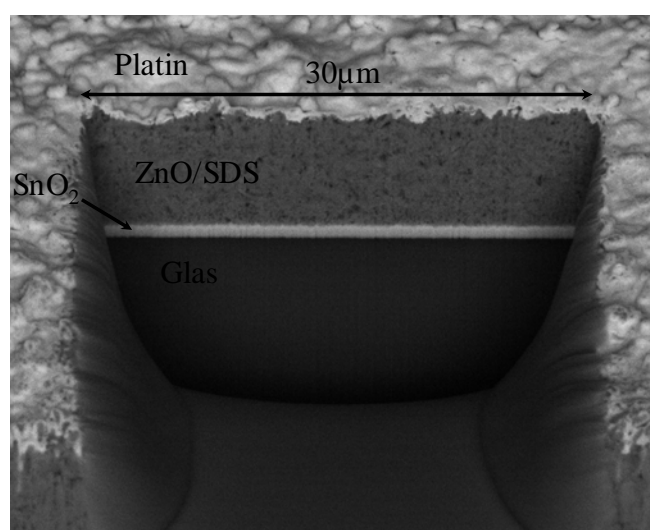


Abb. 3.10: Schnitt durch eine ZnO Probe, die unter dem Einfluss von $600\mu\text{M}$ SDS aus Zinkchloridlösung abgeschieden wurde.

(Mit freundlicher Genehmigung der FEI-Company, Eindhoven)

3.10 ist ein ZnO/SDS Film ohne Farbstoffe abgebildet, der ebenfalls in der FIB-Anlage präpariert wurde. In diesem Fall ist ein sehr homogener Film zu sehen, der eine gute Verbindung zu der SnO₂ Rückelektrode besitzt. Außerdem scheint die Morphologie dieses Films im Vergleich mit dem ZnO/EosinY Film aus Abb. 3.9 deutlich poröser zu sein. Diese Dichte Struktur ohne sichtbare Poren ist wahrscheinlich ebenfalls ein Grund für die starke Rissausbildung. Die poröse, fast schwammartige, Struktur ist hingegen in der Lage, ohne Rissbildung zu schrumpfen, wenn das Material austrocknet. Das Kapitel 4 dieser Arbeit besteht aus zwei Arbeiten, die sich mit der elektrischen Charakterisierung der transversalen Leitfähigkeit der ZnO/SDS Filme befassen.

3.2 Elektrische Charakterisierung

Bei der elektrochemischen Abscheidung von Materialien ist eine elektrisch leitfähige Arbeitselektrode nötig, auf der das Material bei angelegter Spannung aufwächst. Daher haben diese Materialien meistens eine Vorzugsrichtung für den Transport von Ladungsträgern. Diese Vorzugsrichtung ist in einigen Fällen direkt an der Filmmorphologie abzulesen. Reines ZnO wächst beispielsweise in den hexagonalen Säulen senkrecht zur Arbeitselektrode auf, siehe Abb. 3.1 und 3.2. In anderen Fällen weist das Material jedoch eine isotrope Morphologie auf. In Abbildung 3.11 ist der Ladungstransport senkrecht und waagrecht zur Filmebene schematisch dargestellt. Da die abgeschiedenen ZnO Filme zur Klasse der Widebandgap-Halbleiter gehören, ist die intrinsische Leitfähigkeit sehr gering. Der transversale Ladungstransport kann daher wie in Abb. 3.11(a) durch Kontaktieren der Oberseite des Films und der Rückelektrode vermessen werden. Dabei gibt es jedoch aufgrund der morphologischen Eigenschaften der Filme besondere Anforderungen an die Kontakte. Die Proben, die eine starke Trocknungsrissoausbildung aufweisen, konnten nicht erfolgreich mit definierten Goldkontakten bedampft werden, weil es dadurch Kurzschlüsse zur Rückelektrode gab. Auch ein simples Aufpressen eines federgelagerten Goldstiftes führte zu undefinierten

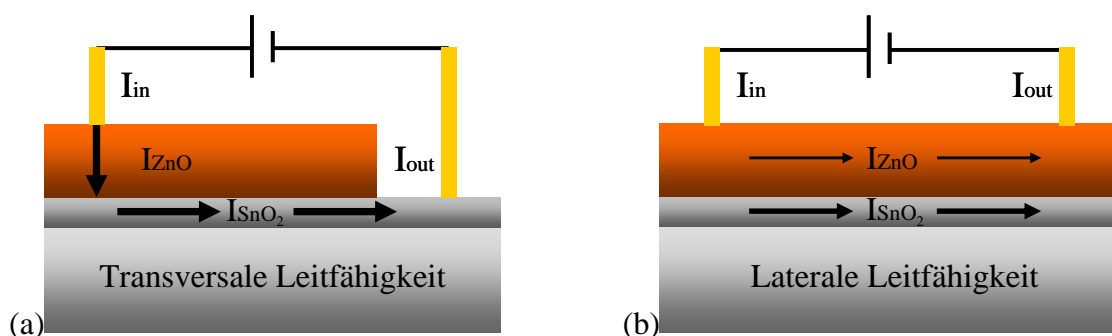


Abb. 3.11: Schematische Darstellung von lateralem und transversalem Ladungstransport in hochohmigen Filmen, die auf leitfähigen Elektroden aufgewachsen sind. Die Kontaktierung geschieht durch federgelagerte Goldstifte.

Messergebnissen. Die Proben, die unter dem Einfluss des strukturdirigierenden Moleküls SDS abgeschieden wurden, zeigen eine sehr hohe Porosität. Es darf keinesfalls starker Druck auf die Proben ausgeübt werden, da die Messaufbauten aufgrund der Vakuumpumpen vibrieren und dadurch die Kontaktstifte sehr leicht die Filme zusammendrücken. Eine äußerst einfache und effektive Kontaktierungsmethode stellt ein dünnes Indium-Scheibchen dar, das zwischen dem aufgedampften Goldkontakt und dem federgelagerten Goldstift platziert wird. Indium ist ein duktiles Metall der dritten Hauptgruppe und leicht formbar. Dadurch wird der Druck des Goldstiftes auf eine größere Kontaktfläche verteilt. Im vierten Kapitel dieser Arbeit wird der transversale Ladungstransport der ZnO/SDS Filme charakterisiert. Die Charakterisierung der lateralen Filmleitfähigkeit ist experimentell aufwendiger. Da die abgeschiedenen Filme nicht von der leitfähigen Rückelektrode entfernt werden konnten und viele Proben zudem noch die charakteristischen Trocknungsrisse aufweisen, fließt, wie in Abb. 3.11(b) dargestellt, der größte Anteil der Ladungsträger durch die hochleitfähige Rückelektrode und nicht durch den ZnO Film. Versuche die ZnO Filme von der Rückelektrode abzuziehen schlugen fehl. Daher ist eine Untersuchung der lateralen Filmleitfähigkeit auf diese Weise nicht möglich.

3.2.1 Mikrostrukturierte Elektroden

Um die lateralen Filmleitfähigkeiten ohne störenden Einfluss der Rückelektrode vermessen zu können, habe ich mikrostrukturierte Elektroden zur Filmabscheidung entwickelt. Die Idee ist, dass eine elektrisch isolierende Lücke zwischen zwei Elektroden während der Filmabscheidung überwachsen wird, da die elektrochemische Reaktion ohnehin an der Doppelschicht direkt vor den Elektroden stattfindet und sich somit Kristallisationskeime zwischen den Elektroden bilden können. Diese Art der elektrochemischen Abscheidung wurde schon erfolgreich mit anderen Materialien durchgeführt [30]. An die mikrostrukturierten Elektroden wurden mehrere Anforderungen gestellt. Es sollten vier elektrische Kontakte mit sehr kleinem Abstand nebeneinander liegen, um eine Vierpunktmessung zu ermöglichen. Ferner mussten die vier Elektroden während der elektrochemischen Abscheidung auf demselben Potential liegen, nach der Filmpräparation jedoch einzeln kontaktiert werden können. Letztlich musste ein Material verwendet werden, das unempfindlich gegenüber den basischen Bedingungen während der Abscheidung ist und das sich mikrostrukturieren lässt. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, verwendete ich Elektroden aus Gold, die mittels Fotolithografie auf Glassubstraten mit einer Größe von $20 \times 20 \text{ mm}^2$ aufgebracht wurden.

3.2.2 Herstellung der Mikroelektroden

Die Vorlagen für die entsprechenden Lithografiemasken wurden mit dem Programm Corel Draw im DIN A4 Format erstellt, ausgedruckt und im Fotolabor der Universität Oldenburg durch Abfotografieren zu einem Schwarzweiß-Negativ verkleinert. Abbildung

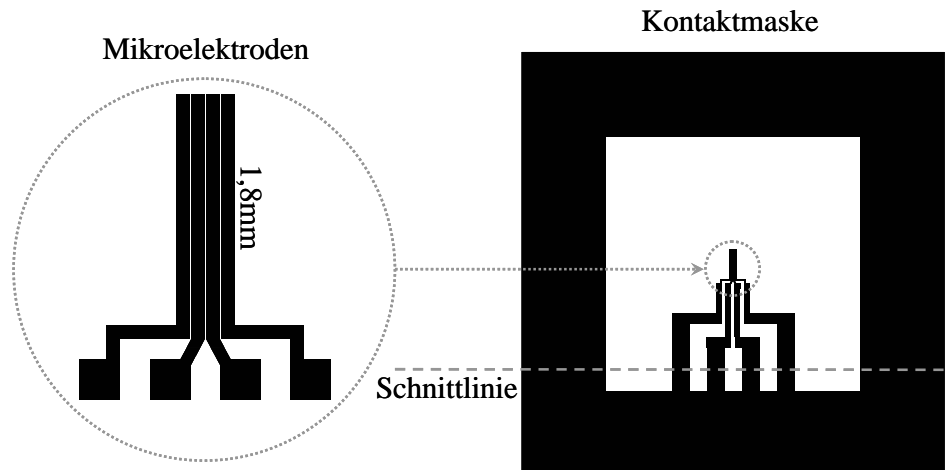


Abb. 3.12: Maskenvorlagen zur Fotolithografie, die schwarzen Bereiche bestehen nach der Herstellung aus Gold. Die vier Mikroelektroden haben eine Breite von $100\mu\text{m}$ und einen Abstand von jeweils $8\mu\text{m}$ zueinander (links). Das Gesamtlayout (rechts) besteht aus den vier Mikroelektroden und der Kontaktbelichtungsmaske zum Kontaktieren der vier Mikroelektroden zur Abscheidung des Films.

3.12 zeigt die vier Mikroelektroden mit einer Länge von $1,8\text{mm}$, einer Breite von $100\mu\text{m}$ und einem Abstand von etwa $8\mu\text{m}$ auf denen später der zu vermessende Film liegen sollte und die Gesamtstruktur der Lithografiemaske. An der angedeuteten Schnittlinie wurden die Glassubstrate nach der Filmabscheidung zerschnitten, um die vier Elektroden einzeln kontaktieren zu können. Die detaillierten Präparationsschritte zur Fotolithografie wurden von mir ausführlich in [31] beschrieben und werden hier lediglich prinzipiell wiedergegeben. Zuerst wurden die Substrate gereinigt und unter Reinraumbedingungen (*Reinheitsklasse 1000*) und Gelblicht mit positivem Fotolack (*AR-P 5350 von Allresist*) bedeckt und getrocknet. Die äußere Elektrodenstruktur wurde mittels Kontaktbelichtung in den Fotolack belichtet und danach die innere Struktur mit Hilfe einer Lithografieanlage passend an dieser Struktur ausgerichtet und belichtet. Anschließend konnte die gesamte Elektrodenstruktur mit dem Entwickler (*AR 300-26*) aus dem Lack herausgeätzt werden. Nach Aufdampfen (*Pfeiffer PLS 500*) einer Chromschicht von 2nm Dicke als Haftvermittler und einer Goldschicht von 100nm Dicke wurde der restliche Photolack durch Aceton in einem Ultraschallbad abgelöst. Nach diesem „Lift-off“ Prozess blieben die gewünschten Goldstrukturen auf dem Glassubstrat zurück.

3.2.3 ZnO Filme auf mikrostrukturierten Elektroden

Die mikrostrukturierten Elektroden wurden von mir so entworfen, dass sie exakt in die Probenaufnahme der rotierenden Arbeitselektrode montiert werden konnten. Daher war seitens der präparierenden Gruppen keinerlei Modifikation der Versuchsaufbauten nötig. Die Filme konnten auf den Mikroelektroden mit denselben Parametern abgeschieden

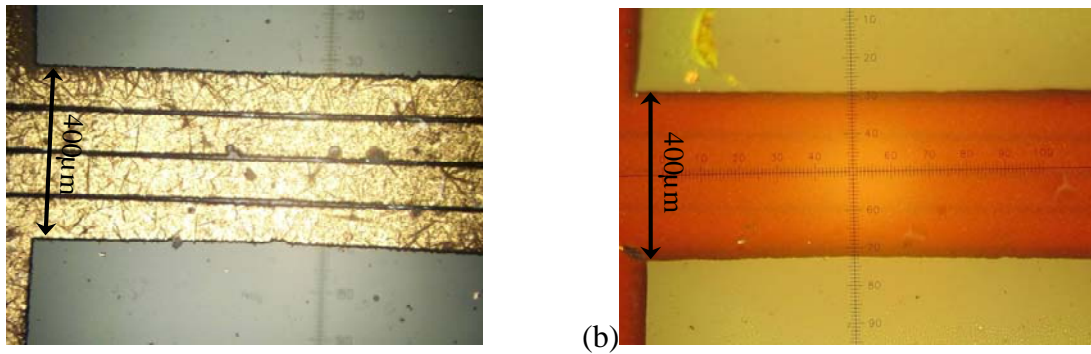


Abb. 3.13: Lichtmikroskopische Aufnahme eines reinen ZnO Films (a), der aus Zinkchloridlösung mit den Standardparametern abgeschieden wurde, und eines EosinY beladenen ZnO/SDS Films (b) auf mikrostrukturierten Goldelektroden.

werden, wie auf den Standard SnO_2 -Substraten. Nach dem elektrochemischen Abscheidungsprozess wurden die mikrostrukturierten Substrate an der in Abb. 3.12 eingezeichneten Schnittlinie mittels eines Diamantschneiders durchtrennt. Nun war es möglich die vier Goldelektroden einzeln zu kontaktieren. In Abbildung 3.13 sind lichtmikroskopische Aufnahmen zweier typischer mikrostrukturierter Goldsubstrate nach der Filmabscheidung dargestellt. Es fällt auf, dass der reine ZnO Film in Abb. 3.13(a) zwar die Goldelektroden bedeckt, die Lücke zwischen den Elektroden ist jedoch noch deutlich sichtbar. Scheinbar wurden die Lücken nicht vollständig überbrückt. Der rote ZnO/EosinY Film in Abb. 3.13(b), der über die SDS Route abgeschieden und anschließend mit EosinY beladen wurde, hat die Goldelektrode unter sich begraben. Die $8\mu\text{m}$ breiten Lücken zwischen den Goldelektroden wurden während der Abscheidung vollständig überwachsen. Offensichtlich bewirkt die Detergenz SDS nicht nur eine viel porösere Morphologie, sondern beeinflusst den Wachstumsprozess direkt zu Beginn der

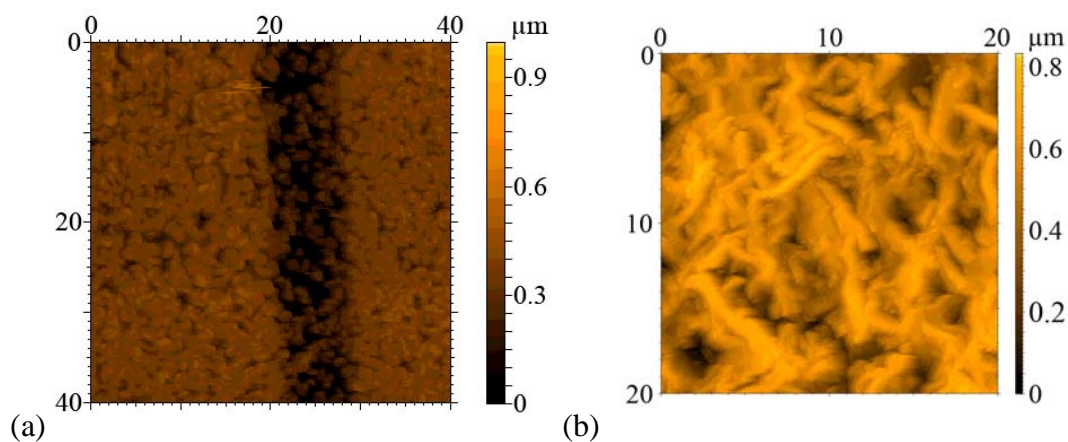


Abb. 3.14: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Lücken zwischen den Mikroelektroden eines reinen ZnO Films (a), der aus Zinkchlorid Lösung abgeschieden wurde, und eines EosinY beladenen ZnO/SDS Films (b).



Abb. 3.15: Schematische Darstellung zweier möglicher Filmwachstumsprozesse über Mikroelektroden zu Beginn der elektrochemischen Abscheidung.

Abscheidung. In Abbildung 3.14(a) ist eine Rasterkraftmikroskop Aufnahme von der Lücke zwischen den Mikroelektroden des reinen ZnO Films aus Abb. 3.13(a) dargestellt. Die $8\mu\text{m}$ Breite Lücke zwischen den Goldelektroden ist noch deutlich auszumachen, dennoch befinden sich auch einige Kristalle in der Mitte der Lücke. Die Höhenskala zeigt, dass der Film scheinbar nur eine Dicke von maximal $1\mu\text{m}$ hat. Abbildung 3.14(b) zeigt eine Rasterkraftmikroskop Aufnahme des Films, der über die SDS Route abgeschieden wurde. Die Lücke zwischen den Elektroden ist dort nicht mehr auszumachen und die Morphologie ähnelt stark den ZnO/SDS Filmen, die auf den Standard SnO_2 Substraten abgeschieden wurden. Es gibt offensichtlich deutliche Unterschiede bei den Wachstumsprozessen, die von den verwendeten strukturdirigierenden Molekülen abhängen. Zwei mögliche Wachstumsprozesse sind in Abbildung 3.15 schematisch dargestellt. Im Fall von reinem ZnO beginnt das Wachstum fast nur auf den Goldelektroden. Die Lücke zwischen den Elektroden kann daher erst bei sehr großen Filmdicken geschlossen werden und selbst dann ist eine klar definierte Korngrenze zwischen den Elektroden zu erwarten. Der Kristallbildungsprozess unter dem Einfluss von SDS scheint bereits weiter vor der Arbeitselektrode in der Doppelschicht stattzufinden, daher können sich die Keimkristalle durch Diffusion auch zu Beginn der Abscheidung in der Lücke zwischen den Goldelektroden anlagern. Durch denselben Prozess kann auch die stark erhöhte Filmporosität erklärt werden.

Von den so erhaltenen Filmen wurden von mir Strom-Spannungskennlinien aufgenommen. Dazu wurden jeweils zwei benachbarte Mikroelektroden mittels federgelagerter Goldstifte kontaktiert. Die so präparierten Proben wurden in eine Vakuumkammer gegeben und diese nach der Evakuierung mit trockenem Stickstoff geflutet. Auf diese Weise ist sichergestellt, dass sich kein Wasserfilm zwischen den Mikroelektroden befindet, der die Leitfähigkeit beeinflusst. Leider zeigten auch hier die Zinkoxide, die unter Einfluss von EosinY in einem Schritt abgeschieden wurden, völlig undefinierte Messergebnisse. Die ZnO/SDS Proben weisen sehr geringe elektrische Leitfähigkeiten auf und zeigen eine nichtlineare, aber symmetrische, Strom-Spannungs-Charakteristik. In Abbildung 3.16 sind einige Strom/Spannungskennlinien dieser Materialien dargestellt. Die elektrische Leitfähigkeit des reinen ZnO Films ist so gering, dass sie fast im Messrauschen des verwendeten Messgerätes (Keithley 2400 Source Meter) verschwindet. Das liegt daran, dass es nur einige wenige elektrisch leitfähige Pfade über die Kristalle zwischen den Kontaktfingern gibt. Den höchsten Leitwert besitzt die ZnO Probe, die 30 Minuten lang unter dem Einfluss von SDS über den Elektroden abgeschieden wurde. Auffällig ist, dass die farbstoffbeladenen Filme einen geringeren

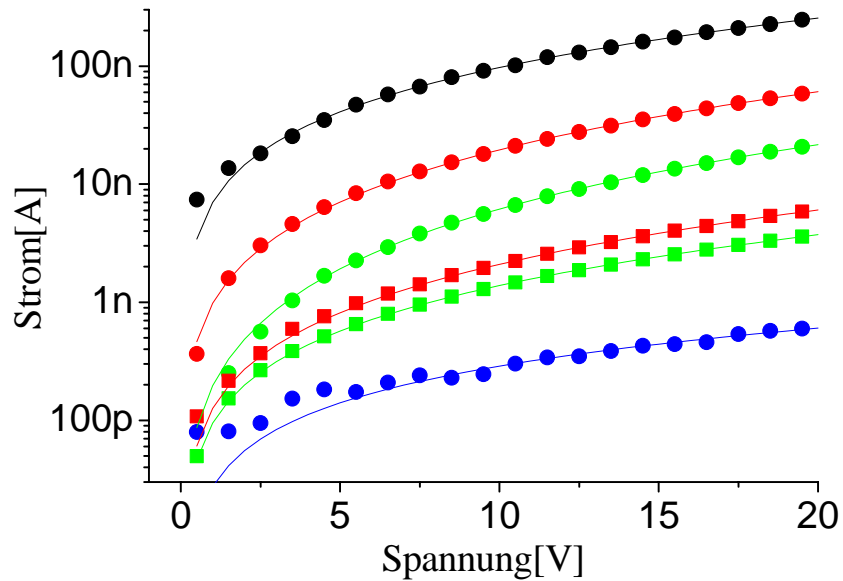


Abb. 3.16: Strom/Spannungskennlinien verschiedener ZnO Filme, die auf mikrostrukturierten Goldelektroden abgeschieden wurden:

- ZnO/SDS, 30 Minuten, SDS in KOH desorbiert
- ZnO/SDS, 30 Minuten, SDS desorbiert, EosinY readsorbiert
- ZnO/SDS, 30 Minuten, SDS desorbiert, ZnTSPc readsorbiert
- ZnO/SDS, 20 Minuten, SDS desorbiert, EosinY readsorbiert
- ZnO/SDS, 20 Minuten, SDS desorbiert, ZnTSPc readsorbiert
- reines ZnO aus Zinkchlorid Lösung, 30 Minuten

Die Punkte stellen die Messwerte dar, die durchgezogenen Linien die angenäherten Kurven nach dem Modell der raumladungsbegrenzten Ströme mit einem ohmschen Anteil.

Leitwert besitzen, obwohl sie geometrisch sehr ähnlich aufgebaut sein sollten, da es sich nur um eine Readsorption von Farbstoffen in die als reine ZnO-Filme hergestellten Proben handelt. In Kapitel 4 wird sich herausstellen, dass dies mit Hilfe von Akzeptorniveaus verstanden werden kann, die in der Nähe des Valenzbandes des p-leitenden Zinkoxids durch Elektronen aus dem eingelagerten Farbstoff teilweise abgesättigt werden. Dadurch sinkt die Leitfähigkeit des Materials drastisch ab. Da Esther Michaelis gezeigt hat, dass die Dicke der ZnO/SDS Filme linear mit der Abscheidungsdauer anwächst, sollten die Filme, die nur 20 Minuten lang abgeschieden wurden, etwa $\frac{2}{3}$ der Filmdicke der 30 Minuten lang abgeschiedenen Proben besitzen. Der Leitwert dieser Proben ist jedoch etwa einen Faktor 10 geringer. An einen Teil der Strom/Spannungskennlinien können Kurven angepasst werden, die einen ohmschen und einen quadratischen Strom/Spannungsterm enthalten. Dies spricht für das Modell der raumladungsbegrenzten Ströme, das für viele Isolatoren und *Widebandgap*-Halbleiter gefunden werden kann. Die durchgezogenen Kurven in Abb. 3.15 stellen die jeweiligen Kurvenanpassungen dar und stimmen gut mit den gemessenen Werten überein. Lediglich die reine ZnO Probe kann auf diese Art nicht

angenähert werden, sie zeigt ein fast lineares Strom/Spannungsverhalten, aber eine äußerst geringe Leitfähigkeit. Die mikroskopischen Untersuchungen ergaben in diesem Fall, dass der Zwischenraum zwischen den Kontaktfingern kein ZnO abgeschieden war. Dass dennoch eine endliche Leitfähigkeit zu beobachten ist, ließe sich mit verbliebenen Resten des eingetrockneten Elektrolyten im Zwischenraum der Kontakte erklären.

Kapitel 4

Ladungstransportuntersuchung

4.1 Artikel 1

Electrical und morphological characterization of electrochemically deposited ZnO/dye hybrid films

J. Reemts, A. Kittel, and J. Parisi

Proceedings of the MRS Spring Meeting 2004, San Francisco, Vol. 882 (2004), S3.18

Die untersuchten Proben wurden in der Gruppe von Tsukasa Yoshida an der Universität Gifu hergestellt. Ich habe die morphologische und elektrische Charakterisierung der Proben durchgeführt und die gemessenen Daten ausgewertet. Die Literaturarbeit und die wissenschaftliche Ausarbeitung stammen von mir. Achim Kittel und Jürgen Parisi hatten eine betreuende Funktion.

Electrical and morphological characterization of electrochemically deposited ZnO/dye hybrid films

J. Reemts, J. Parisi and A. Kittel

Energy and Semiconductor Research Laboratory, Department of Physics
University of Oldenburg, D-26111 Oldenburg, Germany

ABSTRACT

Dye sensitized solar cells of the Graetzel type are usually fabricated with TiO₂ covered with dye after its synthesis as one electrode. ZnO is, aside from TiO₂, a promising alternative semiconducting material for solar energy conversion due to its enhanced surface area and a strong attachment of non-aggregated sensitizer dyes. We investigate ZnO/dye electrodes where the dye is already added during the electro-deposition process of the ZnO. We examine the influence of the dye species and the dye concentration on the surface morphology by means of atomic force and scanning electron microscopy imaging. The electrical properties of the films are characterized by means of current-voltage measurements. In order to study the integral properties of the charge carrier transport in the lateral direction of the film we characterized ZnO thin films electro-deposited across an insulating gap between two microstructured electrodes made of gold.

INTRODUCTION

In dye solar cells, porous inorganic semiconducting oxides are taken to support the light absorbing organic dyes and to serve as a pathway for the charge carriers. One prominent candidate is titanium dioxide, which is used together with dye molecules, e.g. ruthenium complexes [1]. Zinc oxide represents a promising alternative material to TiO₂ because of its pronounced porosity, which results in a high surface area advantageous for the dye loading and the charge carrier separation process [2]. One of the main advantages of ZnO electrodes is the one-step synthesis of the electrodes by dissolving the dyes in the electro-deposition bath. This way of film preparation does not need a further sintering process and should therefore be applicable to a large number of different substrates. In the following we present results of electrical and morphological characterizations of electro-deposited porous zinc oxide with and without dye loading. As dye sensitizer we used EosinY.

EXPERIMENTAL DETAILS

The electro-deposition process was carried out on transparent SnO₂ electrodes with a setup consisting of a rotating disk electrode. The electrolyte was an aqueous solution containing 5mM zinc chloride, 0.1M potassium chloride to improve the conductivity of the electrolyte and the dye. The dye concentration as well as the deposition potential and time were varied to obtain the different electrodes. The influence of the dye concentration on the film morphology was studied via scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) using standard silicon cantilevers in the non-contact mode.

The integral lateral and transversal electrical conductivity were investigated for different temperatures by means of current-voltage (I-V) measurements. The transversal conductivity was measured by placing a spring loaded gold pin on top of the ZnO/dye electrode, the conductive back electrode served as the second electrical contact. In order to study the charge carrier transport properties in the lateral direction of the film, we had to eliminate the interfering influence of the conducting back electrode necessary for the deposition procedure. Therefore, we evaporated gold electrodes microstructured by lithography and electro-deposited the films over an 8 μ m wide isolating gap. Figure 1 shows the design of the electrode structure (a) as well as an optical (b) and an AFM (c) image of such prepared electrodes with the deposited film. The optical and AFM images show seed crystals even inside the insulating gap, which allows to measure the lateral electrical conductivity. The dimensions of the four electrodes (see Fig. 1(a) center) were 1.8mm long and 100 μ m wide separated by an 8 μ m gap. The characterization of the properties of the transversal charge carrier transport in the ZnO/dye samples was carried out by I-V measurements in the temperature range between 160 and 300K. The experiments were performed in darkness and by illumination with a Xenon light source of 95mW/cm² under vacuum conditions.

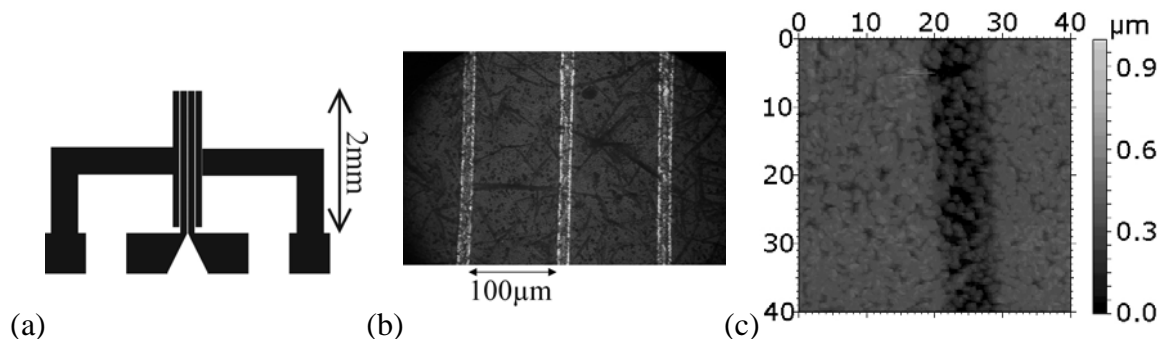


Fig.1: (a) Design of the microstructured gold electrodes, (b) optical image of a pure ZnO film on microstructured electrodes, (c) AFM image of the 8 μ m gap between the electrodes.

DISCUSSION

The SEM images in Fig. 2 display one example of a pure ZnO film (a) and a film loaded with EosinY (b). The pure ZnO shows the typical morphology with hexagonal columns of approximately $1\mu\text{m}$ in size. The EosinY loaded film has a relatively smooth morphology with areas of some μm in size separated by 500nm wide cracks. The dye loaded film seems to incorporate water during the growth and these cracks appear due to shrinking of the material after the deposition and drying process. The influence of the dye concentration on the ZnO morphology is shown in Fig. 3. The AFM image of the ZnO sample without dye (a) shows the typical hexagonal structure. Even very low sensitizing dye concentrations, $10\mu\text{M}$ EosinY (b) and $30\mu\text{M}$ EosinY (c), have a drastic effect on the film morphology. The sharply edged structures in (a) turn into rounder shapes in (b) and to a more porous structure with holes in (c).

The lateral I-V characteristics of the ZnO sample without dye and with $50\mu\text{M}$ EosinY in Fig. 4, exhibit a strongly nonlinear behavior. The symmetric shape of the I-V curves with respect to the applied voltage results from the symmetric electrode assembly. The high resistance may occur due to grain boundaries inside the gap or by only several conductive pathways from one electrode to the other. The temperature dependent I-V measurements in Fig. 5 emphasize the semiconducting behavior of the ZnO/EosinY hybrid material. With decreasing temperature the conductivity of both the dark and the illuminated sample decreases by two orders of magnitude.

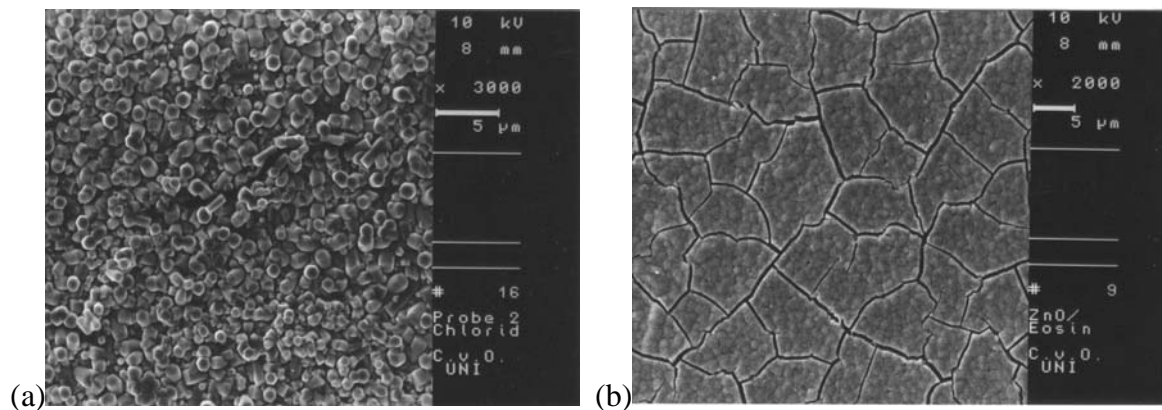


Fig 2: SEM images of (a) a pure ZnO film and (b) a ZnO film loaded with the dye EosinY.

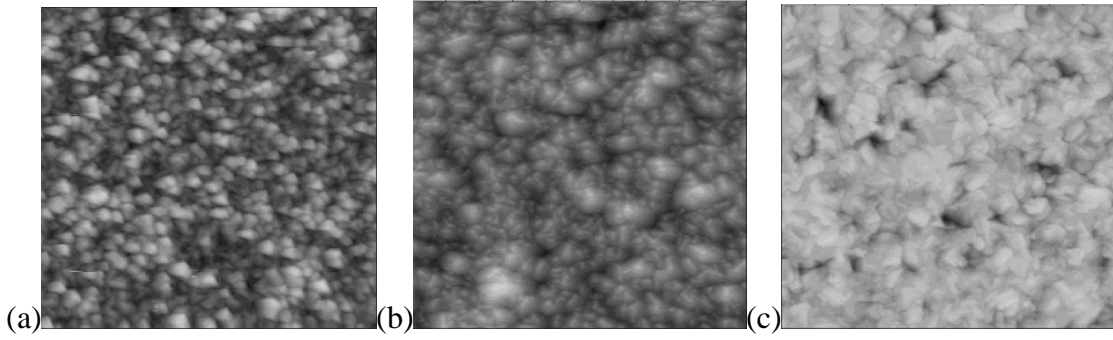


Fig. 3: AFM images of (a) pure ZnO, (b) ZnO with 10 μ M EosinY and (c) ZnO with 30 μ M EosinY. The areas shown in the images are 10 by 10 μm^2 in each case.

Under illumination, see Fig. 5 (b), the conductivity rises by a factor of three. The temperature dependent conductivity can be interpreted as a thermal activated process and, therefore, can be written as

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad (1)$$

where σ is the electrical conductivity, ΔE the activation energy, k the Boltzmann factor and T the temperature. The fits in Fig. 5(c) are in good agreement with both the dark and the illuminated data points. The fit parameters for the activation energies are $\Delta E = 102\text{meV}$ for the dark and $\Delta E = 130\text{meV}$ for the illuminated sample.

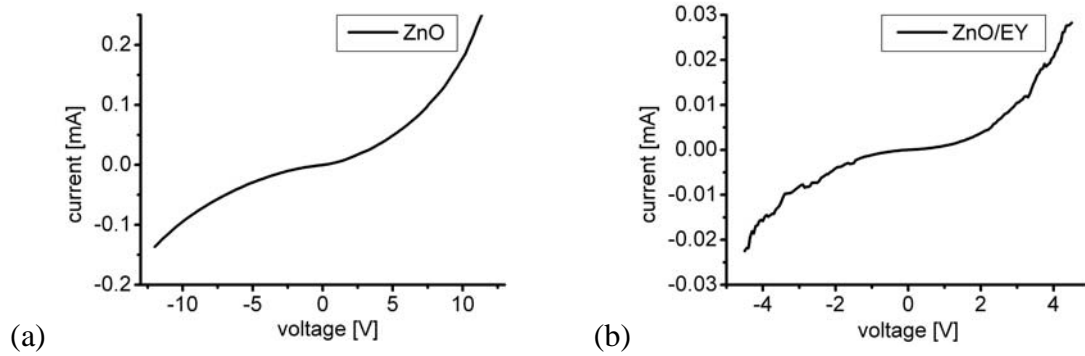


Fig. 4: Lateral I-V characteristics of a ZnO film without dye (a) and a ZnO/EosinY film (b) measured between two neighboring gold electrodes.

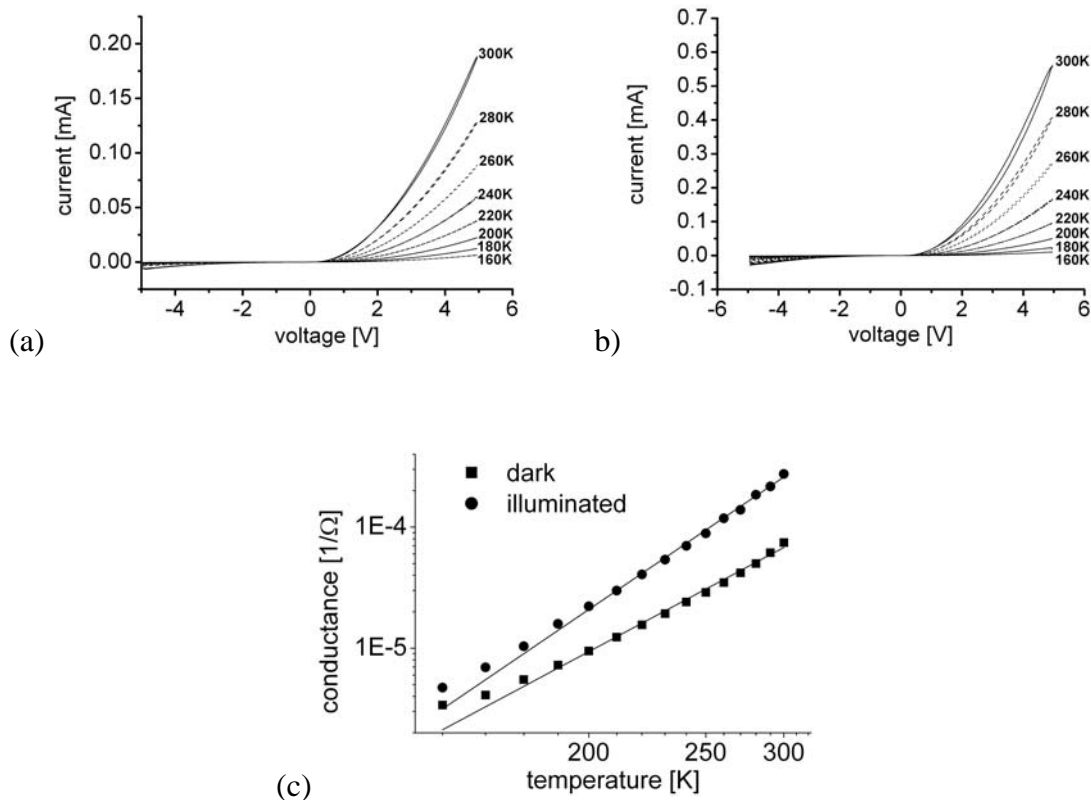


Fig. 5: I-V characteristics at different temperatures of ZnO films loaded with EosinY. (a) dark, (b) illumination with a Xenon light source of $95\text{mW}/\text{cm}^2$, (c) Arrhenius-plot of the conductivities at small voltages.

CONCLUSIONS

The results demonstrate that even small changes in the concentration of a dye, like EosinY, have a strong influence on the surface morphology of the prepared zinc oxide films usable as electrodes in dye sensitized solar cells. It has also been shown that ZnO/EosinY hybrid films can be electro-deposited even within an insulating gap, which allows to characterize the integral charge carrier transport in the lateral film plane. The electrical conductivity in this direction is poor because many grain boundaries have to be surmounted. The transversal conductivity exhibits a nonlinear current-voltage characteristics with a temperature dependence typical for semiconductors. Under illumination the conductivity of the hybrid material rises due to excitation of the dyes. In order to get a more detailed insight of the charge transport mechanism we aim at spectrally resolved measurements of the excitation and spatially resolved tunnelling spectroscopy experiments.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank Esther Ebel, Kazutera Nonomura, Tsukasa Yoshida and Derck Schlettwein for the sample preparation and continuous discussions. We acknowledge financial support by the Volkswagenstiftung.

REFERENCES

- [1] C.J. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, M. Grätzel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 3157 (1997)
- [2] T. Yoshida, D. Schlettwein, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers, New York, (2004)

4.2 Artikel 2

Charge transport properties of highly porous ZnO films

Jens Reemts, Esther Michaelis, Dieter Wöhrle, Jürgen Parisi, and Achim Kittel

Manuskript vorgesehen für Physical Review B

Das in diesem Abschnitt vorliegende Manuskript ist zur Veröffentlichung in Physical Review B vorgesehen. Die untersuchten Proben wurden von Esther Michaelis an der Universität Bremen hergestellt. Ich habe die elektrische Charakterisierung der Proben durchgeführt und die gemessenen Daten ausgewertet. Das Bändermodell habe ich zusammen mit Achim Kittel entwickelt, der die präsentierten theoretischen Kennlinien mit Hilfe des Programms Matlab simulierte. Die Literaturarbeit und die wissenschaftliche Ausarbeitung stammen von mir. Achim Kittel und Jürgen Parisi hatten eine betreuende Funktion.

Charge transport properties of highly porous ZnO films

Jens Reemts, Jürgen Parisi, and Achim Kittel

Energy and Semiconductor Research Laboratory, Department of Physics, University of Oldenburg, D-26111 Oldenburg, Germany

Esther Michaelis and Dieter Wöhrle

Institute of Organic and Macromolecular Chemistry, University of Bremen, D-28334 Bremen, Germany

ABSTRACT

Semiconductors with extremely large internal surface area are promising alternative materials for sensor applications or solar energy conversion. We have prepared highly porous ZnO thin films by electrochemical deposition. Such kind of material can easily be sensitized by various molecules by a simple dipping method. This makes the material interesting for sensor applications or solar energy conversion. We have characterized the charge transport properties of dye sensitized ZnO electrodes by means of current-voltage (I-V) measurements at different ambient temperature. The electric conductivity is a thermally activated process that shows two different activation energies. The I-V characteristic unveils a characteristic nonlinear behavior which can be explained by a space-charge-limited current (SCLC) model with traps distributed in energy. We deduce two acceptor levels in the material at energies in the range of 200meV and 400meV above the valence band. From the data obtained data we derive a band model in which we calculate the electrical properties of the material.

INTRODUCTION

In the last decades, ZnO has attracted a lot of attention as an alternative wide-bandgap semiconductor (3.4eV) used in various chemical, electrical, and optical applications [1], such as piezoelectric transducers [2], detectors of oxidizing and reducing gases [3], UV-lasers [4,5] and transparent conducting electrodes [6]. There exist several different preparation methods to obtain ZnO electrodes, such as chemical vapor deposition, the sol-gel method or electrochemical deposition [7]. In particular, electrodeposited ZnO shows a high porosity which becomes advantageous for applications where an enhanced internal surface area is needed. By simple film dipping in solution, such kind of material can easily adsorb various sensitizing molecules at the internal surface. If molecules are

adsorbed into the material that are chemically reactive for specific agents, an interesting material for various sensor applications can be obtained. An adsorption of specific enzymes into the film matrix can even lead to an interesting material for bio sensor or bio medical applications. In the present work we have sensitized the ZnO thin films with different dye molecules (EosinY and ZnTSPc). The material was prepared for the usage as an electrode material in dye-sensitized solar cells (DSSC). The latter has been developed by O'Regan and Grätzel in 1991 with porous TiO₂ nanocrystals on a transparent conductive electrode [8,9]. With specially designed ruthenium complexes functioning as sensitizing dyes, a total light to electric power conversion efficiency of 10% could be achieved [10]. The large surface area of the electrochemically deposited zinc oxide is advantageous for the dye loading and the charge carrier separation process [11]. Another main advantage of the electrodeposition method is the low temperature preparation process which does not need a further sintering step to increase the film porosity. Therefore, this preparation method should be applicable to a large number of different substrates including plastic electrodes. The sensitizing dyes necessary for the charge carrier separation can be used as structure directing molecules for the deposition process [12-13]. In the following, we present results of the electrical characterization of highly porous zinc oxide electrodes prepared by electrochemical deposition in the presence of structure directing agents. From the data obtained, we derive a band model capable to compute the density of states at the acceptor levels, the temperature dependent position of the Fermi level and the temperature dependent hole concentration in the valence band.

EXPERIMENTAL DETAILS

A mixed aqueous solution of 5 mM ZnCl₂ (Aldrich) and 0.1 M KCl (Chimica) served as the bath for electrodeposition of the ZnO films. The surfactant sodium laurylsulfate (SDS) (Roth) was added to the deposition solution in a concentration of 600 μM. 100 ml of the deposition mixture was introduced into a round single-compartment cell. The temperature of the bath was set to 70°C, and a rotating disc electrode was used both as the working electrode and to stir the solution at 500 rpm. Prior to electrodeposition, oxygen gas was bubbled through the solution. Finally, the upper part of the cell was flooded with oxygen, in order to avoid excessive foaming due to SDS.

A F-doped SnO₂ (FTO) coated transparent conducting glass sheet (Nippon Soda Glass, 20 Ω/cm) was cut into 2 × 2 cm² pieces, washed consecutively with isopropanol, acetone, and water in an ultrasonic bath, etched in 45 % nitric acid for 2 minutes, and finally rinsed with water. The clean substrate was then mounted on the electrode holder of the rotating disc electrode and bridged using conductive silver glue. An area of about 2 cm² was left free for contact with the electrodeposition bath. Pure Zn wire (Aldrich) was used as a counter electrode to maintain constant Zn²⁺ ion content and pH value of the bath. A saturated calomel electrode (SCE) was used as reference electrode, being bridged via a

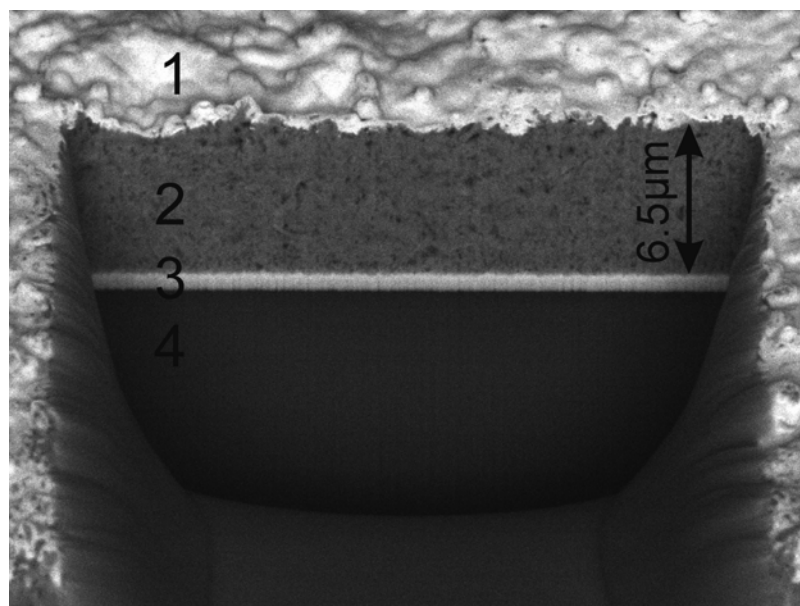


Fig.1: SEM image of the cross section of a ZnO electrode with readsorbed EosinY. The sample was structured with a focussed ion beam system (FEI Quanta 200 3D). The different layers are: (1) deposited platinum, (2) ZnO/EosinY, (3) SnO₂ transparent electrode, (4) glass substrate. With courtesy of FEI Company, Eindhoven, where the image has been taken.

saturated KCl solution and kept at room temperature. Potentiostatic electrodeposition was performed at a potential of -1.0 V vs. SCE for 20 minutes. Both the potential and the current were monitored by a Wenking POS 2 potentiostat (Bank). After the deposition process, the films were rinsed with water and dried under air at room temperature. During the electrodeposition process, SDS was loaded to the films. This structure directing molecule was partly removed by treatment under mild alkaline conditions (KOH solution, pH 10.5) for 50 h. The desorbed ZnO/SDS films were afterwards readsorbed with different dyes, by putting the films into a hot ethanolic 0.5 mM Eosin Y or a hot aqueous 0.25 mM ZnTSPc solution for 1 h. The detailed preparation conditions and the electrochemical characterization of this material are published elsewhere [14]. In Fig. 1, a scanning electron microscopy (SEM) image of an exemplary ZnO/EosinY sample is shown. The electrode was structured with a focussed ion beam (FIB), in order to get access to the cross section of the film. The 6.5 μm thick ZnO/EosinY layer (2) excels by a homogeneous morphology with high porosity. The ZnO film forms a uniform contact to the transparent SnO₂ electrode (3).

In order to characterize the electrical performance of the ZnO/dye hybrid material obtained, a stable electrical contact had to be produced. The latter was done by evaporating a 100 nm thick gold contact with a diameter of 0.5 mm on top of the electrodes and then placing a spring loaded gold pin onto the latter. Unwanted scrunching of the porous electrodes resulting in an unstable electrical contact and destruction of the films could be avoided by placing a thin slice of indium between the gold tip and the gold

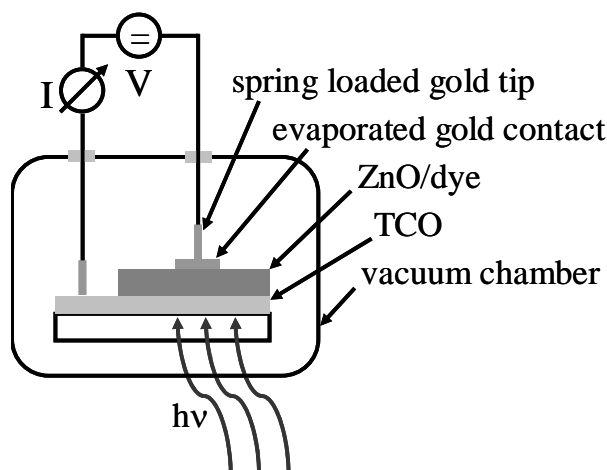


Fig.2: Experimental setup for the electrical characterization of the samples. The illumination is done by a xenon light source, the sample holder was cooled down with liquid nitrogen.

contact. The conductive back electrode served as second electrical contact. Figure 2 gives a sketch of the experimental setup. The sample is mounted on a copper sample holder inside the vacuum chamber and illuminated from the backside of the substrate. Vacuum conditions are necessary to avoid any influence by humidity or absorbed gas molecules in the porous film. The characterization of the transverse charge carrier transport in the ZnO/dye samples was carried out by means of current-voltage (I-V) measurements with a Keithley 2400 source meter. The temperature dependent conductivity was measured in the range between 100 and 300K. For these experiments, the sample holder was cooled with liquid nitrogen, while temperature was adjusted via a resistive heating element controlled by a Lakeshore 340 temperature controller. The samples were characterized in darkness and under illumination by a xenon light source with a light intensity of 0.1 mW/cm^2 .

RESULTS AND DISCUSSION

The I-V characteristics plotted in Fig. 3 are recorded from three different ZnO electrodes at an ambient temperature of 300K. Two films were reabsorbed with EosinY and ZnTSPc after the desorption process of the SDS molecule template, one film represents pure ZnO without dye. The two most distinctive features are the nonlinear, but still symmetric, current-voltage relations of all three materials and the strong decrease of the conductivity if dyes are reabsorbed into the ZnO. For low voltages applied, the current is mainly carried by thermally excited electrons, resulting in a linear or ohmic current-voltage behavior. For higher voltages, a quadratic current-voltage performance predominates. One possible explanation of such behavior is the well-known space-charge-limited current (SCLC) model for semiconductors. The current results from charge carriers injected into the material, when no compensating charge is present. The limitation of the current

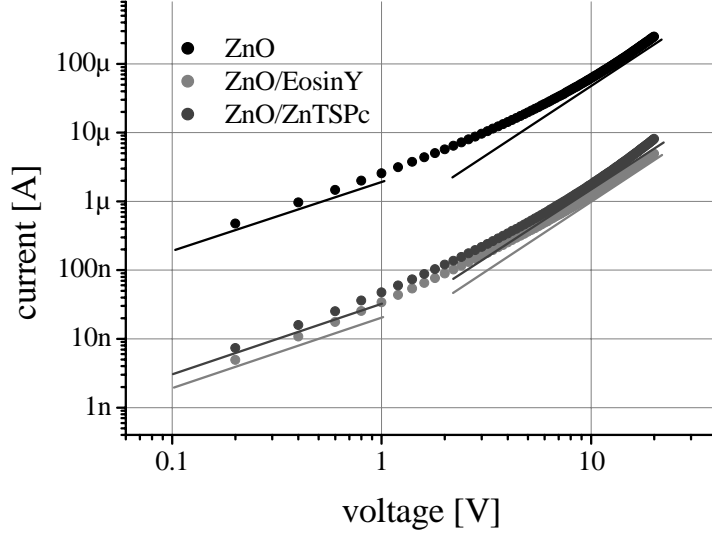


Fig.3: Current-voltage characteristics of ZnO electrodes loaded either with EosinY, ZnPTS or without dye loading in a double-logarithmic plot at room temperature.

derives from a damping of the applied electric field by the injected charge carriers. The current, in this case, is proportional to the square of the applied voltage, described by Child's law,

$$j = \frac{8\varepsilon_i \mu V^2}{9d^3} \quad (1)$$

where j denotes the current density, ε_i the dielectric constant, μ the electron mobility, V the applied voltage, and d the sample thickness. In the double-logarithmic plots of Fig. 3, one can clearly see the regions with different current-voltage relations. The slopes predicted for the ohmic and SCLC behavior are indicated by the straight lines in the double-logarithmic plots. The transition between ohmic and SCLC current-voltage relation takes place at about 5V. In order support the SCLC-model for this type of material it is necessary to verify the current-thickness relation of $j \sim I/d^3$, as denoted in Eq. (1). However, these measurements are already difficult for highly ordered semiconductors. In our case, we work with a highly disordered and porous electrode leading to experimental difficulties as denoted above. The measurement of thinner samples resulted in shorts to the conductive back electrode and thicker samples were not available in the current work. Although we cannot verify the thickness dependence we will treat the material in the SCLC-model. Eq. (1) gives the current-voltage relation in case of a trap-free semiconductor. The model has to be modified slightly if charge traps exist in the material, due to the fact that they reduce the magnitude of the space-charge-limited current and have significant influence on the shape of the current-voltage curve.

At a given temperature, an applied voltage V changes the Fermi level by an energy change ΔE , depending on the distribution of the trap density n_t above the Fermi level,

$$\Delta E = \frac{Q}{en_t d} = \frac{VC}{en_t d}, \quad (2)$$

where Q is the charge forced into the semiconductor, e the electron charge, and C the capacitance. The Fermi level is raised by injected electrons in a n-type semiconductor and lowered by injected holes in a p-type material. Thus, the charge carrier density in the conduction band, n_c , also depends on the distribution of the traps when the Fermi level is raised,

$$n_c = n_{c0} \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) = n_{c0} \exp\left(\frac{VC}{n_t d e k T}\right), \quad (3)$$

where n_{c0} is the free charge carrier concentration in the conduction band, when no external electric field is applied to the material. For p-type semiconductors an analogous dependence for the charge carrier concentration in the valence band can be found. Rose [15] showed already in 1955 that one sharp trap level located close to the conduction band does not change the square dependence of the current-voltage curve, while a uniform trap distribution in the material leads to an exponential dependence of the space-charge-limited current. The latter directly follows from Eq. (3). It was also shown that an exponential trap distribution of the form

$$n_t \propto \exp\left(\frac{-E}{kT_c}\right) \quad (4)$$

gives rise to a voltage dependence of the space-charge-limited current as

$$I \propto V^{(T_c/T)+1}. \quad (5)$$

E means the energy measured from the bottom of the conduction band, and T_c a characteristic temperature for the trap distribution. Small values of T_c lead to a trap distribution varying rapidly with energy, while large values of T_c result in a trap distribution varying slowly with energy. The current-voltage curve always reflects the trap distribution near the thermal equilibrium Fermi level. Thus, one can estimate the width of a trap band by calculating the power dependence of the current-voltage curve, if the Fermi level lies close to the trap band under investigation. In our case, the power of the voltage dependence of the space-charge-limited current at room temperature turns out to be 2.36 for the pure ZnO, 2.32 for the EosinY dye, and 2.29 for the ZnTSPc loaded material. The latter finding leads to a characteristic energy kT_c of the distribution in Eq. (4) of about

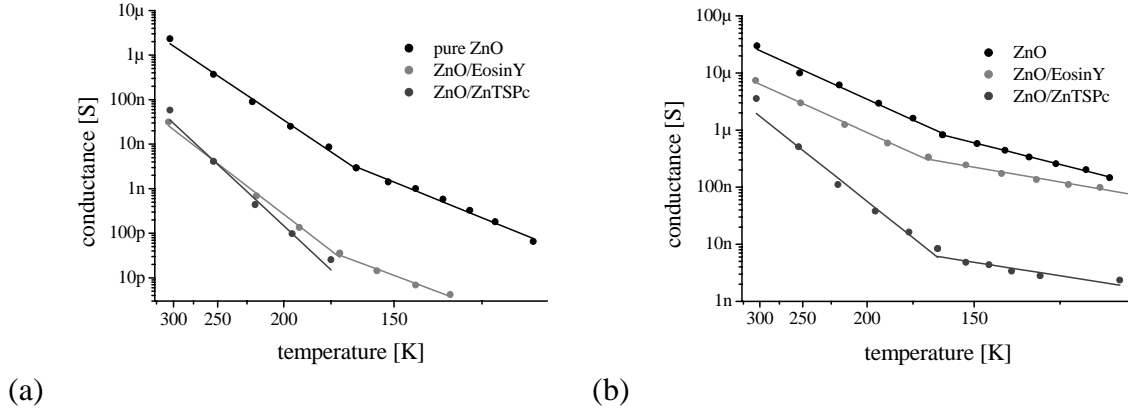


Fig.4: Arrhenius plots of the temperature dependent conductance of either pure ZnO or EosinY and ZnPTS loaded electrodes in (a) darkness and (b) under illumination with $0.1\text{mW}/\text{cm}^2$.

30-35meV for all three materials, regardless of which dye is readsorbed. This result verifies that the dye is not chemically adsorbed, but physically absorbed to the internal surface of the material. Therefore, the influence of the dye on the trap distribution in the ZnO is negligible.

The temperature dependence of the conductivity at low electric fields presented in Fig. 4(a) and (b) emphasizes the semiconducting behavior of the ZnO/dye hybrid materials. With decreasing temperature, the conductivity of both the dark and the illuminated samples decreases by some orders of magnitude. In semiconductors, the electrical conductivity is proportional to the concentration of free electrons, n , and free holes, p . At zero temperature, the concentration of free charge carriers amounts $n = p = 0$, and the semiconductor behaves like an insulator. At low temperature, the electrical conductivity σ becomes a thermally activated process [16] and can be written as

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right) \quad (6)$$

where ΔE gives the energy difference between the trap states and the respective band in the case of n-doping or p-doping of the semiconductor, k the Boltzmann constant, and T the ambient temperature. The fits performed with regard to Eq. (6) in Fig. 4(a) and (b) demonstrate good agreement with the data points. We find two characteristic activation energies ΔE_1 and ΔE_2 and a transition temperature in the range of 170K for all samples. The calculated values are $\Delta E_1 = 238\text{meV}$ and $\Delta E_2 = 396\text{meV}$ for the pure ZnO, $\Delta E_1 = 220\text{meV}$ and $\Delta E_2 = 452\text{meV}$ for the EosinY loaded ZnO, and $\Delta E_2 = 548\text{meV}$ for the ZnTSPc loaded material (ΔE_1 was not resolved due to the poor conductivity of the sample at low temperatures). The two different activation energies can be related to trap bands

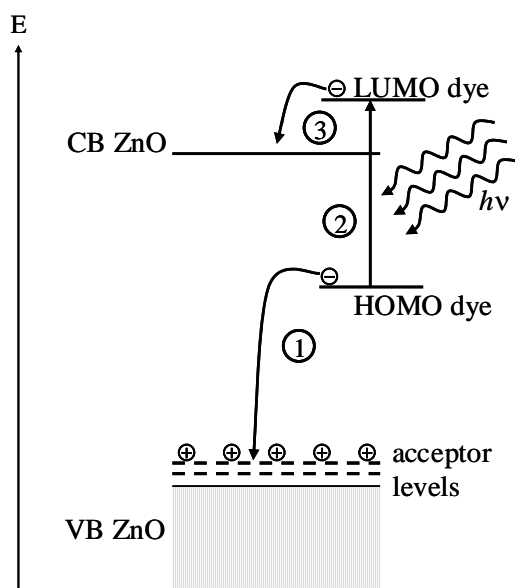


Fig.5: Schematic representation of the energy levels of ZnO/dye hybrid material with acceptor levels near the valence band edge. The arrows indicate the most important processes: (1) Recombination of holes at the acceptor levels with electrons, (2) photoexcitation of electrons from the highest occupied molecular orbital (HOMO) to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of the dye molecule, (3) charge injection from the LUMO of the dye into the conduction band of the ZnO.

located at two different energy levels below the conduction band of the ZnO, respectively. However, this model would not explain the strongly decreasing dark conductivity if dyes are reabsorbed into the material, since localization of electrons from the donor states at the highest occupied molecular orbital (HOMO) level of the dye molecules introduced is not very likely. In a p-doped semiconductor such behavior can be explained by some saturation of acceptor levels near the valence band of the ZnO with electrons from the HOMO of the dyes, see Fig 5. Thus, the ZnO must be p-doped during the electrodeposition process. In [17], it is shown that either p-doped or n-doped ZnO can be produced by reactive sputtering of Zn, depending on the oxygen fraction in the O₂/Ar feed gas. A high oxygen concentration gives rise to p-doping, while a low oxygen concentration results in n-doping of the ZnO. In our case, the electrodeposition process was carried out in an environment saturated with oxygen, obviously producing p-doped ZnO. Hall effect measurements would be a suitable method to validate charge carrier sign and mobility, but the conductive back electrode, necessary for the electrodeposition process, hinders this type of measurement. Speaking in the p-type model, electrons from the valence band are thermally excited to the acceptor states, and the remaining holes give rise to the conductivity. At the transition temperature $T_0 \approx 170K$, the same concentration of electrons is excited to each trap band.

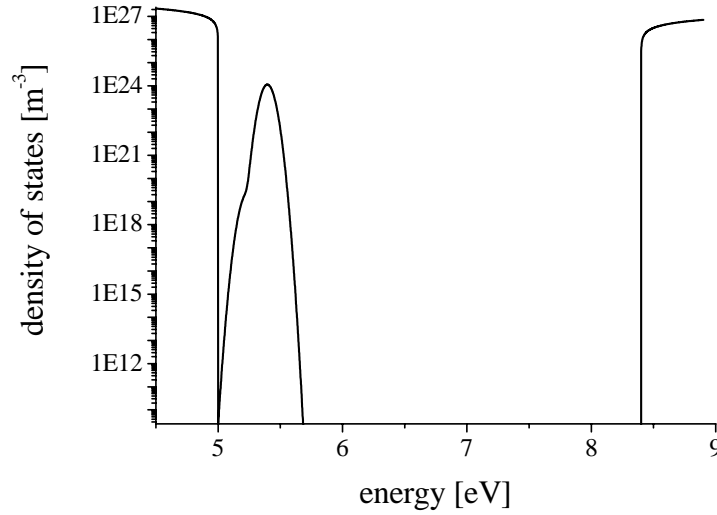


Fig. 6: Calculated density of states in the valence and conduction band as well as at the acceptor levels near the valence band on a logarithmic scale.

$$n_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT_0}\right) = n_2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT_0}\right) \quad (7)$$

n_1 and n_2 are the trap densities in energy for the trap levels located at E_1 and E_2 , respectively. The latter finding leads to a calculated trap density relation of $n_2/n_1 \approx 5 \cdot 10^4$ for the pure ZnO.

The characteristic width of the trap distribution obtained from the IV-characteristics above corresponds to a trap distribution located directly below the Fermi energy in a p-type semiconductor. The charge injected into the semiconductor under an applied voltage shifts the Fermi energy into these trap states. The position of the Fermi level determines the energetic position of this trap distribution. In order to confirm the energetic position, we developed a simple band model consisting of the conduction and valence band as well as the prior detected trap bands. In Fig. 6, the logarithmic density of states derived from our model is plotted against energy. We have set the valence band to an energetic position of $E_{VB} = 5eV$, the other relevant energy levels are located relatively to E_{VB} . The density of states below E_{VB} (accordingly defined as valence band edge) and above E_{CB} increases proportional to the square root of the energy [18].

$$D_{VB}(E) = 4\pi \left(\frac{2m_p}{h^2}\right)^{3/2} (E_{VB} - E)^{1/2} \quad (8)$$

$$D_{CB}(E) = 4\pi \left(\frac{2m_n}{h^2}\right)^{3/2} (E - E_{CB})^{1/2} \quad (9)$$

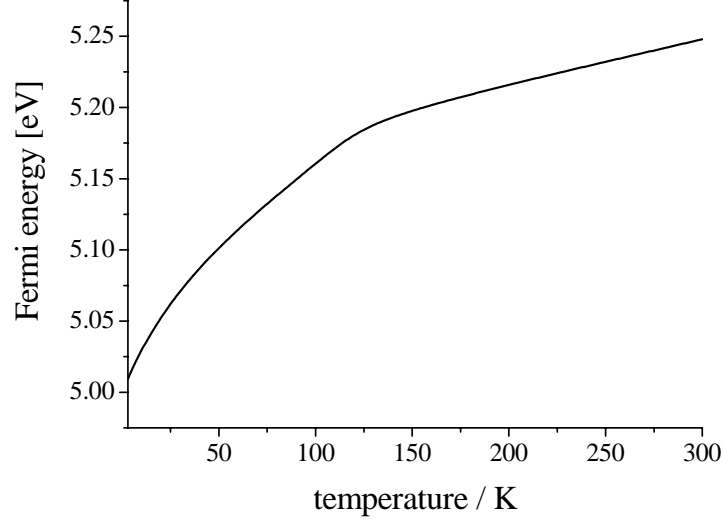


Fig. 7: Calculated Fermi energy versus temperature in a range from 0 to 300K.

m_n and m_p give the effective masses of the electrons in the conduction band and holes in the valence band, respectively. In the case of pure ZnO [19], the values of the effective mass are $m_n = 0.28 \cdot m_0$ and $m_p = 0.59 \cdot m_0$, where m_0 is the electron rest mass. At the energy levels $E_1 = 238meV$ and $E_2 = 396meV$, we have inserted the trap states with a Gaussian distribution in energy and a trap state concentration of $10^{24}m^{-3}$ at the predominant trap level E_2 . Following from Eq. (5), the standard deviation of the Gaussian distribution is $35meV$, the peak intensity relation was derived from Eq. (7). We can now compute the temperature dependent position of the Fermi energy E_F in this model by solving

$$\int_0^{E_F} n(E) \cdot (1 - f(E)) dE = \int_{E_F}^{\infty} n(E) \cdot f(E) dE \quad (10)$$

numerically for E_F , where $f(E)$ is the Fermi function. In Fig. 7, the Fermi energy is plotted against ambient temperature. At zero temperature, the Fermi energy equals the energy of the valence band, whereas with increasing temperature it shifts into the trap bands. At 300K, the Fermi energy is $E_F = 5.25eV$ and located below the predominant trap level at 5.4eV. Thus, the Fermi level does not shift into the predominant trap level, if holes are injected into the ZnO. The shift of the Fermi level under an applied voltage depends on the amount of charge that is forced into the semiconductor. The condensed charge depends on the geometry and dielectric properties of the sample and is given by

$$Q = C \cdot V = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \cdot V, \quad (11)$$

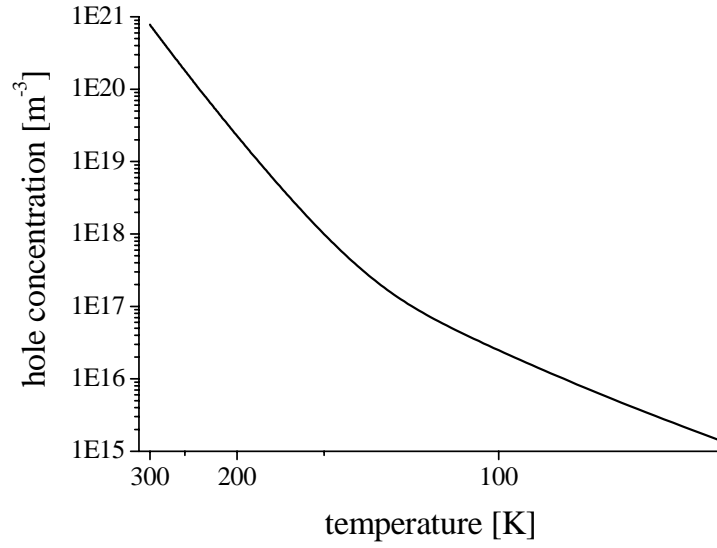


Fig. 8: Calculated hole concentration versus temperature in a range from 80 to 300K.

where ε_0 denotes the permittivity of free space, ε_r the relative permittivity of ZnO, A the area of each electrode, and d the sample thickness. The highly porous material does not fill the complete space between the two electrodes. From Fig. 1, we estimate the space filling to roughly 50% and also obtain the sample thickness of $6.5\mu\text{m}$. The relative permittivity of ZnO is in the range of 8 [19], which results in a capacitance of 1pF for the sample. The number of injected holes is $1.22 \cdot 10^{18} \text{ V}^{-1}\text{m}^{-3}$ in this case and the Fermi level drops fast towards the valence band edge. Thus, the exponential trap distribution with the prior obtained characteristic width of 35meV has to be located close to the valence band in our picture. A distribution of surface states near the band edges could explain such behavior.

In the present p-type semiconductor, the temperature dependent conductivity is mainly caused by the remaining holes in the valence band after thermal excitation of electrons. Figure 8 shows the calculated hole concentration in the valence band plotted against temperature. The charge carrier concentration rises in a similar manner as for the case of the measured data. Our system can be described by two activation energies and a transition temperature in the range of 125K. The value gained from the model is lower than the value extracted from the measured data. Such discrepancy may be explained by the trap density relation calculated from Eq. (7). The trap states are distributed in energy, while the equation describes the relation between two sharp energy levels. The hole concentration increases by five orders of magnitude in the temperature range between 100 and 300K. The same behavior is observed for the temperature dependent conductivity of the ZnO in Fig. 4(a).

Under illumination with an intensity of $0.1\text{mW}/\text{cm}^2$, we recognize two effects. First, the conductivity rises by some orders of magnitude, although the illumination intensity is low. Second, the activation energy of the conductivity decreases for the case of all materials looked at. The increasing conductivity can easily be explained for the dye loaded ZnO. Under illumination, electrons from the ground state of the dyes are excited. If the first excited state of the dye is located in a good position to the conduction band of the ZnO, electron transfer can take place from the dye to the ZnO material. The latter finding provides the elementary operating principle of the above mentioned photoelectrochemical solar cells based on the prevailing class of materials [8]. Therefore, the concentration of charge carriers in the conduction band of the ZnO/dye hybrid material becomes higher in the illuminated case, and, hence, the conductivity rises. The conductivity under illumination also increases for the ZnO without dyes. For such behavior, the trap bands play an important role. The energy gap between conduction and valence band is in the range of 3.2 - 3.4eV for ZnO. An excitation of electrons to the conduction band cannot be realized by visible light. However, the acceptor levels are filled with electrons from the valence band under illumination. The remaining holes in the valence band are used for charge transport. The highest increase of the conductivity under illumination could be observed in case of the EosinY sensitized material. The latter can be explained by differences in the amount of dye loaded to the films, since EosinY is readsorbed in higher concentrations to the film than ZnTSPc.

The lower activation energies of photoconductivity have already been shown and calculated for common amorphous semiconductors [20]. The thermal activation energy of the photoconductivity for such kind of material is half or less than half the thermal activation energy of the dark conductivity, since the quasi Fermi level depends on temperature and the generation rate of free charge carriers under illumination. We calculate the thermal activation energy under illumination to $\Delta E_1 = 112\text{meV}$ and $\Delta E_2 = 202\text{meV}$ for the pure ZnO, $\Delta E_1 = 84\text{meV}$ and $\Delta E_2 = 200\text{meV}$ for the EosinY loaded material, and $\Delta E_1 = 70\text{meV}$ and $\Delta E_2 = 354\text{meV}$ for the ZnTSPc loaded ZnO. Again, the influence of the dye is small except for the case where ZnTSPc is readsorbed into the material.

The temperature dependence of the conductivity is not only influenced by its ohmic fraction, but also by the temperature dependence of the space-charge-limited current. An increasing temperature does not increase the total amount of space charge in the material, but the fraction of space charge in the conduction band increases, which results in an increasing conductivity. In Eq. (5), the current-voltage relation in dependence of the trap distribution in energy was indicated. The temperature dependence implies that, for a given trap distribution, the current-voltage curve has to become steeper with decreasing temperature. In Figure 9, we have plotted the exponent of the current-voltage relation against ambient temperature for the case of materials investigated. It can be seen that the current-voltage relations approach the form $I \propto V^2$ at room temperature. With decreasing

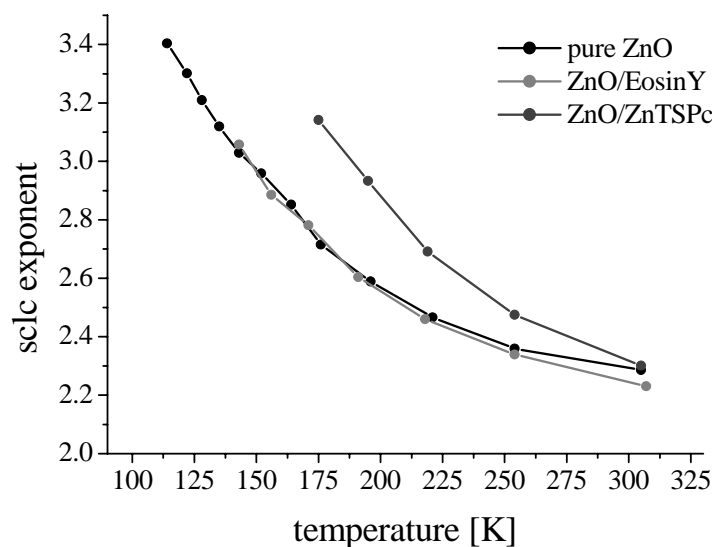


Fig.9: Exponent of the space-charge-limited current plotted against temperature for either pure ZnO as well as EosinY and ZnTSPc loaded electrodes.

temperature, the exponents increase to higher values, according to the prediction in Eq. (5).

CONCLUSIONS

We have characterized the charge transport properties of electrochemically deposited ZnO/dye hybrid electrodes by means of current-voltage and temperature dependent conductivity measurements. The conductivity of the above material exhibits a nonlinear, but still symmetric, current-voltage characteristic with a temperature dependence typical for semiconductors. We assigned the activation energies for the underlying thermally activated process to trap bands located about 200meV and 400meV above the valence band. The trap density at the band located 400meV above the valence band is about 5×10^{-4} times higher and provides the main influence on the electrical properties at room temperature. We have calculated the temperature dependent position of the Fermi energy in a simple band model derived from the data obtained. At room temperature, the Fermi energy stays below the predominant trap band level and is shifted towards the valence band, when holes are injected into the material. The detected exponential trap distribution arises from surface states located near the valence band edge. Furthermore, we have calculated the temperature dependent hole concentration in the valence band. The shape agrees with the temperature dependence of the electrical conductance of the ZnO. The dyes have a negligible influence on the charge transport properties of the material, since they are physically absorbed at the internal surface of ZnO. Under illumination, the conductivity of the pure ZnO rises due to excitation of electrons from the valence band to the acceptor levels, while, in the case of absorbed dyes, a charge transfer from the HOMO

of the dye to the conduction band of the ZnO occurs. During the measurements, we observed a pronounced photopersistence effect, which deserves some closer investigation.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank Katharina Al-Shamery, Gottfried Bauer, Peter Kunze, Kazutera Nonomura, Derck Schlettwein, and Tsukasa Yoshida for continuous discussions as well as Koen Driessen and Steve Reyntjens for technical support during FIB measurements. We acknowledge financial support by the Volkswagenstiftung.

REFERENCES

- [1] D. C. Look, *Mater. Sci. Engineer. B* 80, 383 (2001)
- [2] T. Yamamoto, T. Shiosaki, and A. Kawabata, *J. Appl. Phys.* 51, 3113 (1980)
- [3] A. P. Chatterjee, P. Mitra, and A. K. Mukhopadhyay, *J. Mater. Sci.* 34, 4225 (1999)
- [4] F. H. Nicoll, *Appl. Phys. Lett.* 9, 13 (1966)
- [5] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, T. Goto, S. Koyama, M. Y. Shen, T. Yao, and Z. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* 70, 2230 (1997)
- [6] H. Nanto, T. Minami, S. Shooji, and S. Takata, *J. Appl. Phys.* 55, 1029 (1984)
- [7] M. Izaki and T. Omi, *Appl. Phys. Lett.* 68, 2439 (1996)
- [8] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature* 353, 737 (1991)
- [9] C.J. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, and M. Grätzel, *J. Am. Ceram. Soc.* 80, 3157 (1997)
- [10] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 6382 (1993)
- [11] T. Yoshida and D. Schlettwein, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific, New York, 2004, vol. 2, p. 819
- [12] T. Yoshida, T. Pauporté, D. Lincot, T. Oekermann, and H. Minoura, *J. Electrochem. Soc.* 150, C608 (2003)

- [13] T. Oekermann, S. Karuppuchamy, T. Yoshida, D. Schlettwein, D. Wöhrle, and H. Minoura, *J. Electrochem. Soc.* 151, C62 (2004)
- [14] E. Michaelis, D. Wöhrle, J. Rathousky, and M. Wark, *Thin Solid Films*, submitted (2005)
- [15] A. Rose, *Phys. Rev.* 97, 1538 (1955)
- [16] B. Sapoval and C. Hermann, *Physics of Semiconductors*, Springer, Berlin (1995)
- [17] G. Xiong, J. Wilkinson, B. Mischuck, S. Tüzemen, K. B. Ucer, and R. T. Williams, *Appl. Phys. Lett.* 80, 1195 (2002)
- [18] C. Weißmantel and C. Hamann, *Grundlagen der Festkörperphysik*, Dt. Verl. d. Wiss., Berlin (1989)
- [19] Landolt Börnstein, Vol. 17b, Springer, New York (1982)
- [20] J. Z. Liu and S. Wagner, *Phys. Rev. B* 39, 11157 (1989)

4.3 Artikel 3

Persistent photoconductivity in highly porous ZnO films

Jens Reemts, Jürgen Parisi, and Achim Kittel

Journal of Applied Physics (eingereicht)

Das in diesem Abschnitt vorliegende Manuskript ist zur Veröffentlichung im Journal of Applied Physics eingereicht. Die untersuchten Proben wurden von Esther Michaelis an der Universität Bremen hergestellt. Ich habe die Charakterisierung der Photopersistenz durchgeführt und die Messdaten ausgewertet. Die Literatuarbeit und die wissenschaftliche Ausarbeitung stammen von mir. Achim Kittel und Jürgen Parisi hatten eine betreuende Funktion.

Persistent photoconductivity in highly porous ZnO films

Jens Reemts, Jürgen Parisi, and Achim Kittel

Energy and Semiconductor Research Laboratory, Department of Physics, University of Oldenburg, D-26111 Oldenburg, Germany

ABSTRACT

We have investigated long term photoconductivity transients in ZnO films prepared by electrochemical deposition from ZnCl₂ solution. Such kind of material is highly porous if prepared in the presence of structure directing agents and can easily be sensitized by various molecules. With specific sensing molecules this material becomes interesting for sensor applications when the material is sensitized specific sensing molecules, i.e. gas and bio sensors, or as an electrode material for solar energy conversion in dye sensitized solar cells. In the present work we concentrate on the dye sensitized ZnO as a model system. Upon excitation with different wavelengths on dye sensitized ZnO samples, the conductivity increases already under sub-bandgap illumination due to widely distributed trap states in the band gap. When looking at the slow photoconductivity transients if the light is switched on and off, the transients follow a stretched exponential law in both cases. The underlying process of persistent photoconductivity can be attributed to a lattice relaxation of the surface states of the ZnO after photoexcitation of electrons into surface states within the band gap.

INTRODUCTION

During the last decades, zinc oxide has attracted a lot of attention as an important material in various electrical, chemical, and optical applications [1], such as piezoelectric and electroacoustic [2,3] transducers, detectors of oxidizing and reducing gases [4], UV-lasers [5-7] and transparent conducting electrodes [8]. There exist several different preparation methods to obtain this wide-bandgap (3.4eV) semiconductor, such as chemical vapor deposition [9], the sol-gel method [10] or electrochemical deposition [11]. The extremely high porosity of electrodeposited ZnO leads to a high internal surface area, which is advantageous for many applications where a good accessibility to the film surface is needed. In gas sensors the reactive molecules interact with the surface states of the sensing material and a charge transfer changes the conductivity of the bulk material. In our case the ZnO was prepared as an alternative material for dye-sensitized solar cells (DSSC). The latter has been developed by O'Regan and Grätzel in 1991 with porous TiO₂ nanocrystals on a transparent conductive electrode [12-14]. The high internal surface area of our material leads to an efficient charge carrier separation process [15]. The results of

the characterization of the charge transport properties of this material will be published elsewhere [16]. Persistent photoconductivity (PPC) has been reported for ZnO prepared under different conditions than ours [17,18] and also for other II-VI mixed semiconductor crystals [19]. The relaxation times for the decreasing photoconductivity were in the range of hours up to several days, but the increasing conductivity under illumination was found to be a by far faster process. Different models have been proposed to explain the origin of PPC. In many cases, PPC is attributed to the existence of defects which are bistable between a shallow and a deep energy state. One such defect is the so-called DX center, which forms when shallow donors convert into deep donors after a large lattice relaxation [20]. Recapture of electrons at the DX centers is prevented by a thermally activated barrier. If carriers are spatially separated from traps by random local-potential fluctuations, their recapture rate at the traps can be reduced and, thus, give rise to PPC [21].

In the following, we present results from characterizing persistent photoconductivity in highly porous zinc oxide films prepared by electrochemical deposition in the presence of structure directing agents. The material investigated shows transients in the range of several hours both when the illumination is switched on and off. PPC already occurs under illumination with sub-bandgap light.

EXPERIMENTAL DETAILS

The electrodeposition of ZnO films was carried out on SnO₂ (FTO) coated transparent conducting glass from a mixed aqueous solution of ZnCl₂ and KCl at a temperature of 70°C in the presence of the surfactant sodium laurylsulfate (SDS). Potentiostatic electrodeposition was performed at a potential of -1.0V vs. SCE for 20 minutes. The detailed preparation conditions and the electrochemical characterization of the above material are published elsewhere [22].

We had to produce stable and reliable electrical contacts to the fragile porous films, in order to analyze the long time constants of the relaxation process of photoconductivity. Usage of a spring loaded gold pin on top of the film led to an unwanted scrunching of the material, resulting in an unstable electrical contact and destruction of the film. The latter could be avoided by placing a thin slice of indium between the gold tip and a 100nm thick gold contact which was evaporated on top of the ZnO films. The conductive back electrode served as the second electrical contact. The sample was mounted inside a vacuum chamber and illuminated from the backside of the substrate. Vacuum conditions were necessary to avoid any interference by humidity or absorbed gas molecules in the porous films. The characterization of the transverse photocurrent, i.e. normal to the film plane, in the ZnO/dye samples was carried out by applying 200mV bias voltage with a Keithley 2400 source meter. The samples were investigated at a temperature of 300K under illumination by a xenon light source with a light intensity of 0.3mW/cm². In order

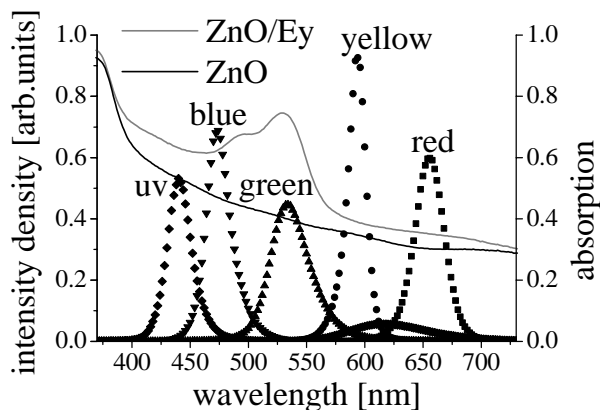


Fig. 1: Spectral density of the illumination versus wavelength of five LEDs emitting at different spectral ranges used for photoexcitation of the ZnO films (l.h.s. ordinate) and absorption spectra of a pure ZnO and an EosinY loaded ZnO sample (r.h.s. ordinate).

to study the spectral response of the transversal film conductivity, we illuminated the samples by light emitting diodes (LEDs) of different emission spectra with a calibrated spectrally integrated light intensity of 0.25 mW/cm^2 at the position of the sample. The latter experiments were performed in dry nitrogen atmosphere.

RESULTS AND DISCUSSION

In Fig. 1, the spectral resolved illumination intensities of the LEDs used in the experiments and the absorption spectra of two ZnO samples are plotted against the wavelength. Obviously, the maximum peak wavelengths distribute throughout the visible light range, and the photon energies generally fall off below the bandgap energy of ZnO. The absorption spectrum of the dye-sensitized ZnO film shows an absorption peak at 535nm, which can be assigned to EosinY. The peak exactly matches the maximum wavelength of the green LED. The pure ZnO does not have an absorption peak in the visible light range. The strong absorption in the UV range observed with both samples is caused by the optical bandgap of ZnO. The spectral response transients of the photocurrent, when the illumination is switched on and off, are plotted in Fig. 2. A clearly detectable photoconductivity already occurs under illumination with red light. The corresponding photon energy amounts to 1.9eV, which is far below the bandgap energy of 3.4eV. For higher photon energies with the same light intensity, the photoconductivity becomes more and more pronounced for both the pure ZnO and the dye loaded sample. The EosinY loaded sample shows a particular high photocurrent under illumination with green light, which is related to the green absorption peak of the adsorbed dye molecule. The build-up and decay transients of the photocurrent follow a non-exponential time

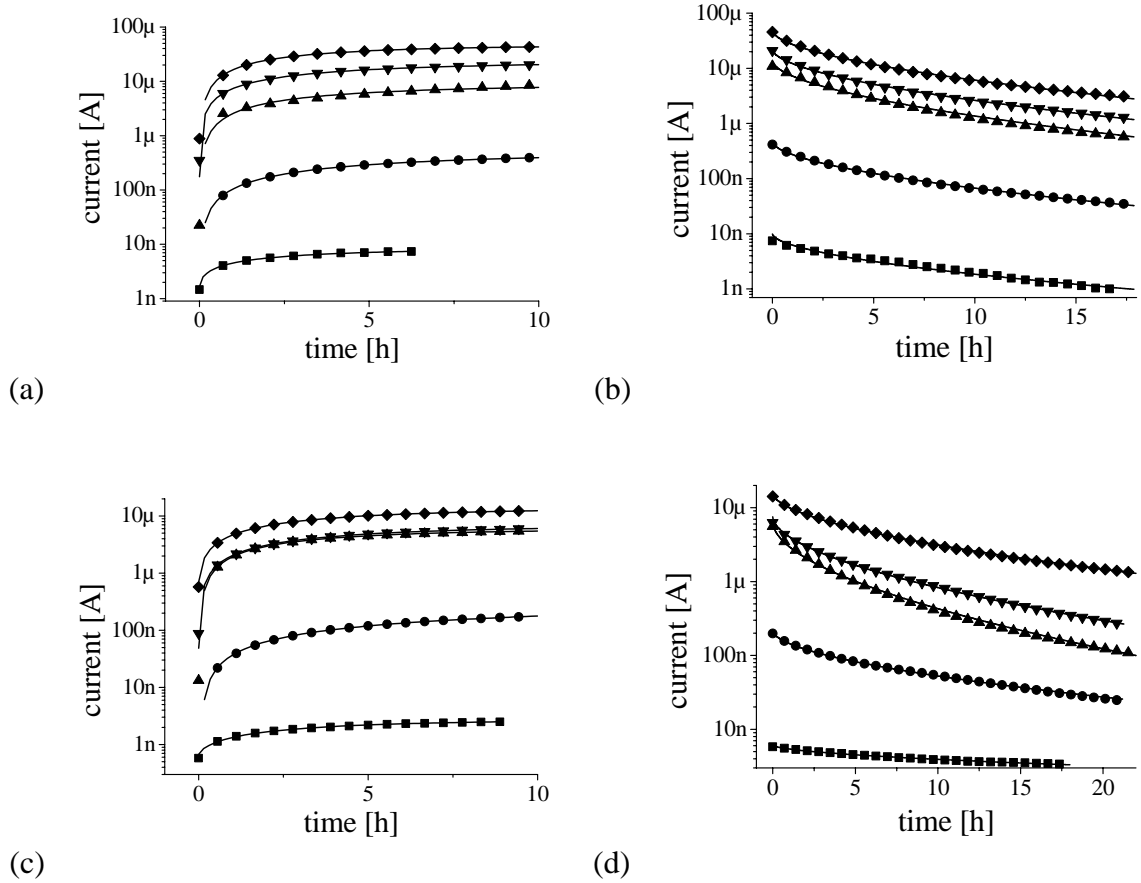


Fig. 2: Photocurrent versus time curves for (a) ZnO and (c) ZnO/EosinY after the illumination with five different excitation wavelengths (LEDs ■ 656nm, ● 594nm, ▲ 534nm, ▼ 474nm, ◆ 440nm) was switched on and for (b) ZnO and (d) ZnO/EosinY after illumination was switched off. The thin solid lines indicate the stretched exponential fits according to Eq. (1) and (2).

dependence. The rise and decay rates become continually slower as time progresses. A typical approach to describe such type of relaxation is a stretched exponential of the form

$$I = I_0 \left(1 - \exp\left(-t/\tau\right)^\gamma \right) \quad (1)$$

for the rise of the conductivity under illumination and

$$I = I_0 \exp\left(-t/\tau\right)^\gamma \quad (2)$$

for the decay transient when the illumination is switched off. The respective fits following Eq. (1) and Eq. (2) are indicated by solid lines in the plots of Fig. 2. The power turned out to be $\gamma_r = 0.76 \pm 3$ for all rising curves, indicating towards the same underlying process,

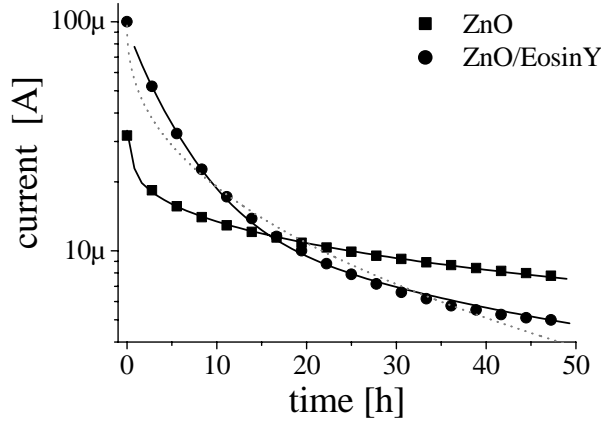


Fig. 3: Photocurrent versus time curves for ZnO and ZnO/EosinY after illumination by a xenon lamp with an intensity of 0.3mW/cm^2 was switched off. The solid lines indicate the fits according to Eq.(2).

see Fig. 2 (a) and (c). For the decay transients, the power γ spreads over a wider range. In order to make the fitted curves comparable, we set the value of the power to $\gamma_d = 0.55$, see Fig. 2 (b) and (d). The characteristic time constant τ describes the initial relaxation process, when the light is switched on or off. It spreads over a wide range between 5000s and 23500s. The smallest value is reached for the dye-loaded sample, when the illumination with green light is switched off. In general, the fitted curves coincide with the measured values.

Under illumination with a xenon lamp the light spectrum used for photoexcitation becomes broader. The decay transients developing after illumination for a time period of several hours are shown in Fig. 3. The transient for the pure ZnO sample can still be described by a stretched exponential decay of the form given in Eq. (2) with an exponent $\gamma = 0.31$. The EosinY loaded sample undergoes a different relaxation process. A stretched exponential decay can not be fitted to the measured data anymore (see dashed dotted line in Fig. 3). However, if we superpose the stretched exponential decay by a simply exponential decay of the form

$$I = I_0 \left(\exp\left(-t/\tau_1\right) + \exp\left(-t/\tau_2\right)^\gamma \right) \quad (3)$$

the measured data can be fitted. In order to decrease the number of fit parameters, we set the exponent γ to the value derived for the pure ZnO sample.

PPC cannot be observed, when the material is used in DSSCs, where an iodine electrolyte provides a faster electron transfer from the back electrode of the solar cell to the dye

sensitized surface of the ZnO film, i.e. the PPC is masked by the electron transfer from the electrolyte. In this situation the build-up and decay transients reach steady state values after a time span of some milliseconds. Thus, we propose the surface states of the ZnO thin film to be strongly involved in the mechanism of PPC described in our experiments. We have already observed two characteristic acceptor levels near the valence band edge of the ZnO in an earlier work [16]. The origin is some p-doping of ZnO by oxygen during the electrodeposition process of the ZnO. Since electrochemically deposited ZnO is known to be a highly disordered material with a large surface area [22], we suppose surface states that are distributed in energy between the conduction and valence band of the ZnO. A model of the band structure of the ZnO and the adsorbed dye molecules is shown in Fig. 4 illustrating the major charge transfer processes. After the adsorption of the dye molecules, electrons from the highest occupied molecular orbital (HOMO) partially compensate the acceptor levels of the ZnO. Only the remaining electrons at the HOMO of the dye can be excited to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of the dye by light and then be injected into the conduction band of the ZnO. Under sub-bandgap illumination the electrons in the vicinity of the surface are photoexcited from the valence band of the ZnO to the surface states. The remaining holes in the valence band give rise to the conductivity. Under illumination with shorter wavelengths the electrons are excited to surface states located at higher energies in the band gap. Thus, a higher concentration of surface states is accessible for the electrons, resulting in a higher photocurrent. The origin

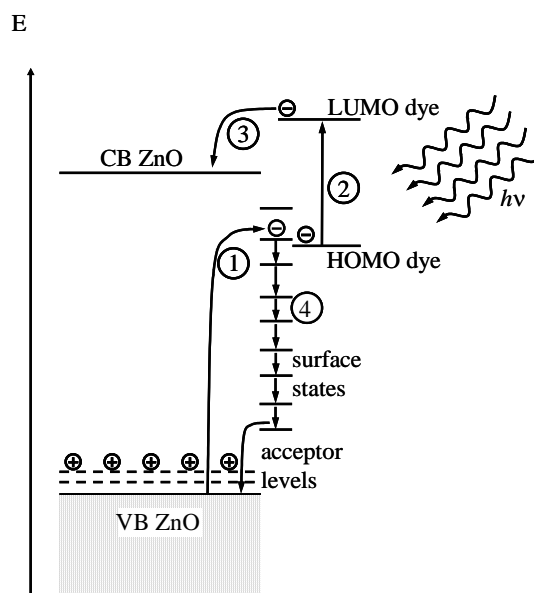


Fig.4: Schematic representation of energy levels of ZnO/dye hybrid material with acceptor levels near the valence band which result from the preparation process. The arrows indicate the important processes: (1) Recombination of holes at the acceptor levels with electrons, (2) photoexcitation of electrons from the HOMO to the LUMO of the dye molecule, (3) charge injection from the LUMO of the dye into the conduction band of the ZnO, (4) photoexcitation of electrons into surface states and recombination of electrons from surface states to the valence band.

of the slow photocurrent rise under illumination can be explained by a surface state relaxation process comparable with the DX-centers introduced above. The photoexcited states exhibit a short lifetime, but we assume a finite probability for a lattice relaxation at the surface if the surface state is doped with a photoexcited electron. After the relaxation the potential energy of the lattice is lowered and the electron is in a metastable state with a long lifetime. The surface state relaxation probability has to decrease when time progresses, since the photocurrent rise follows a non-exponential behavior. Initially, the surface states with the highest relaxation probability undergo the relaxation process, if they get occupied by photoexcited electrons. The time constant τ_r describes the initial probability of the surface state relaxation. Later, only those surface states with a low relaxation probability are accessible for photoexcited electrons, thus the effective relaxation time “constant” shifts with time towards longer times. The distribution of the surface state relaxation probability may originate from a distribution of the activation energies for the lattice relaxation processes. The decay of the photocurrent can be explained by the reverse process. Electrons have to overcome an energetic barrier in order to recombine with holes in the valence band. The initial recombination probability is again described by a characteristic time constant τ_d . Relaxed surface states with a higher energetic barrier will be emptied with a lower probability resulting in a slower recombination process.

Under illumination with sufficiently high photon energy ($\lambda < 365nm$), the electrons are excited to the conduction band of the ZnO, where they can partially recombine with holes in the HOMO of the dye molecules. Thus, the superposed simple exponential decay curve in the experiments with the broad light spectrum can be explained by the recombination of electrons from the HOMO of the dye with holes at the acceptor levels near the valence band of the ZnO. The charge transfer mechanism between the dye molecule and the ZnO surface is still under investigation. This recombination process is also reducing the dark conductivity in dye sensitized ZnO films [16].

CONCLUSIONS

We have observed PPC in electrodeposited ZnO/dye hybrid films. The rise and decay transients of the photoconductivity show relaxation times in the range of several hours. The photoconductivity can already be observed under subbandgap illumination, due to distributed surface states located within the band gap of the ZnO film. The transients can be fitted by stretched exponential decay curves. We propose a model which relies on the capture of electrons by a relaxation of surface states of the ZnO as the origin of PPC. This model is supported by the observed influence of adsorbed dye molecules. Temperature dependent characterization of PPC can give access to activation energies of the surface state relaxation and electron recombination processes.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank Esther Michaelis for the preparation of the samples as well as Katharina Al-Shamery, Peter Kunze, Esther Michaelis, Kazutera Nonomura, Derck Schlettwein, Dieter Wöhrle, and Tsukasa Yoshida for continuous discussions. We acknowledge financial support by the Volkswagenstiftung.

REFERENCES

- [1] D. C. Look, *Mater. Sci. Engineer. B* 80, 383 (2001)
- [2] T. Yamamoto, T. Shiosaki, and A. Kawabata, *J. Appl. Phys.* 51, 3113 (1980)
- [3] T. H. Aeugle, H. Bialas, K. Heneka, and W. Pleyer, *Thin Solid films* 201, 293 (1991)
- [4] A. P. Chatterjee, P. Mitra, and A. K. Mukhopadhyay, *J. Mater. Sci.* 34, 4225 (1999)
- [5] F. H. Nicoll, *Appl. Phys. Lett.* 9, 13 (1966)
- [6] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, T. Goto, S. Koyama, M. Y. Shen, T. Yao, and Z. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* 70, 2230 (1997)
- [7] D. Wiersma, *Nature* 406, 132 (2000)
- [8] H. Nanto, T. Minami, S. Shooji, and S. Takata, *J. Appl. Phys.* 55, 1029 (1984)
- [9] Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama, and H. Yanagida, *J. Appl. Phys.* 72, 4203 (1992)
- [10] T. Okamura, Y. Seki, S. Nagakary, and H. Okushi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, L762 (1992)
- [11] M. Izaki and T. Omi, *Appl. Phys. Lett.* 68, 2439 (1996)
- [12] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature* 353, 737 (1991)
- [13] C.J. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, and M. Grätzel, *J. Am. Ceram. Soc.* 80, 3157 (1997)

- [14] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 6382 (1993)
- [15] T. Yoshida and D. Schlettwein, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific, New York, 2004, vol. 2, p. 819
- [16] J. Reemts, E. Michaelis, D. Wöhrle, J. Parisi, and A. Kittel, *Phys. Rev. B*, in preparation
- [17] S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, *J. Appl. Phys.* 87, 2413 (2000)
- [18] P. Sharma and K. Sreenivas, *J. Appl. Phys.* 93, 3963 (2003)
- [19] H. X. Jiang and J. Y. Lin, *Phys. Rev. Lett.* 64, 2547 (1990)
- [20] D. J. Chadi and K. J. Chang, *Phys. Rev. Lett.* 61, 873 (1988)
- [21] M. K. Sheinkman and A. Y. Shik, *Sov. Phys. Semicond.* 10, 128 (1976)
- [22] E. Michaelis, D. Wöhrle, J. Rathousky, and M. Wark, *Thin Solid Films*, submitted (2005)

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Elektrochemisch abgeschiedenes Zinkoxid zeigt bei geeigneten Abscheidungsparametern eine sehr hohe Porosität und hat damit verbunden eine große interne Oberfläche. Diese Materialeigenschaft eines Halbleiters ist äußerst interessant für diverse chemische, optische und elektrische Anwendungen. Durch die Zugabe von geeigneten Farbstoffen während der elektrochemischen Abscheidung von ZnO kann einerseits die Morphologie der erhaltenen Elektroden gesteuert werden, andererseits aber auch eine Photosensibilisierung erreicht werden. Dabei gilt die Herstellung der Materialien in einem einzigen Arbeitsschritt bei 70°C als besonders vorteilhaft gegenüber anderen Herstellungsmethoden. Das Hauptziel dieses Kooperationsprojektes war die elektrochemischen Abscheidungsparameter dahingehend zu optimieren, dass Elektroden entstehen, die für eine Solarenergiekonversion in photoelektrochemischen Solarzellen besonders geeignet sind. Als viel versprechendes Photosensibilisierungsmolekül galt der Xanthen-Farbstoff EosinY, da dieser in Versuchen der Kooperationspartner interne Quantenausbeute von bis zu 90% lieferte.

In dieser Arbeit wurden die Morphologien und die Ladungstransporteigenschaften farbstoffsensibilisierter ZnO-Filme charakterisiert. Da die ZnO-Elektroden, die direkt unter Einfluss von EosinY abgeschieden wurden, Trocknungsrisse aufwiesen, gestaltete sich die elektrische Charakterisierung dieser Materialien äußerst schwierig. Thermisch aufgedampfte Goldkontakte führten zu Kurzschlüssen mit der leitfähigen Rückelektrode und direktes Aufsetzen eines federgelagerten Goldstifts lieferte völlig undefinierte Messergebnisse. Der Grund dafür konnte durch Zerschneiden einer Probe in einem fokussierten Ionenstrahl gezeigt werden. Der Film zeigte nicht nur Risse durch das Material, sondern hatte sich stellenweise vollständig von der Rückelektrode abgelöst. Diese Ausbildung von Trocknungsrissen ließ außerdem auf einen kompakten Film ohne größere Poren schließen, was eine erfolgreiche Verwendung des Materials in photoelektrochemischen Solarzellen in Frage stellte.

Deutlich verbesserte Eigenschaften zeigten Materialien, die in einem Zwei-Schritt-Verfahren hergestellt wurden. Dabei wurde das ZnO in einem ersten Arbeitsschritt mittels einer strukturdirigierenden Detergenz (SDS) in einer hochporösen Form abgeschieden und diese Detergenz anschließend aus dem Elektrodenmaterial herausgelöst. Diese Filme konnten in reproduzierbarer Qualität hergestellt werden und wiesen ein deutlich

schnelleres Filmwachstum auf. Erst in einem zweiten Arbeitsschritt wurden die gewünschten Photosensibilisierungsmoleküle in den porösen Film eingebaut.

Die Vermessung der Strom-Spannungscharakteristik und der temperaturabhängigen Leitfähigkeit dieser Materialien lässt auf einen Ladungstransportmechanismus schließen, der mit dem Modell der raumladungsbegrenzten Ströme beschrieben werden kann. Dieses Ladungstransportmodell wird für viele Widebandgap-Halbleiter und Isolatoren gefunden. Die Abscheidung aus einer sauerstoffgesättigten Lösung führt jedoch zu einer p-Dotierung des Materials. Der Einfluss der eingelagerten Farbstoffe in den Film auf die Ladungstransporteigenschaften ist äußerst gering, was auf eine physikalische Anlagerung der Farbstoffe an das Zinkoxid schließen lässt. Aus demselben Grund lassen sich die Farbstoffe sehr leicht in einer wässrigen KOH-Lösung aus dem Zinkoxid herauslösen. Allerdings findet bei der Anlagerung der Farbstoffmoleküle ein Elektronentransfer vom HOMO-Level des Farbstoffs zum Zinkoxid statt, was zu einer teilweisen Kompensation der Löcher in Valenzbandnähe führt.

Die Materialien mit und ohne Farbstoff zeigen eine persistente Photoleitfähigkeit mit Relaxationszeiten im Bereich von mehreren Stunden. Dieser Effekt kann sowohl beim Anstieg der Leitfähigkeit unter Beleuchtung, als auch beim Abklingen der Leitfähigkeit nach Ausschalten der Beleuchtung beobachtet werden. Die Ursache dafür ist ähnlich wie beim Modell der großen Gitterrelaxation in der Umordnung von Oberflächenzuständen zu finden. Nach der optischen Anregung von Elektronen in die Oberflächenzustände, die energetisch innerhalb der Bandlücke liegen, relaxieren diese Zustände in eine energetisch günstigere Gitterkonfiguration. Dadurch wird das angeregte Elektron in diesem Zustand eingefangen und das zurückbleibende Loch sorgt für eine Erhöhung der Leitfähigkeit. Die langen Relaxationszeiten können durch energetische Barrieren erklärt werden, die zur Relaxation der Oberflächenzustände überwunden werden müssen. Für den Rückprozess nach der Beleuchtung gilt etwas Ähnliches. Die Elektronen müssen eine energetische Barriere überwinden, um mit den Löchern im Valenzband rekombinieren zu können. Durch energetisch verteilte Barrierenhöhen sind die nichtexponentiellen Transienten der Leitfähigkeit sowohl während als auch nach der Beleuchtung zu erklären.

Durch Rastertunnelspektroskopie Experimente sollte die energetische Verteilung der Störstellen mit einer alternativen Messmethode bestimmt werden. Diese Methode besteht darin, dass eine äußerst feine metallische Spitze so nah an die zu vermessende Probe gebracht wird, dass bei angelegter Spannung ein Tunnelstrom zu messen ist. Eine negative Spannung an der Spitze bewirkt, dass Elektronen in unbesetzte energetische Zustände der Probe tunneln. Eine positive Spannung bewirkt, dass Elektronen aus besetzten energetischen Zuständen der Probe in die Spitze des Mikroskops tunneln. Da die metallische Spitze keine Bandlücke besitzt, sondern alle Zustände kontinuierlich mit Elektronen besetzt sind, gibt eine Auswertung der Strom-Spannungskennlinie Aufschluss über die Verteilung der elektronischen Zustände in der Probe. Leider war die Qualität der Proben für diese Art von Experimenten im gesamten Verlauf dieses Projekts nicht

ausreichend. Dennoch halte ich diese Experimente in zukünftigen Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet mit besser geeigneten Probenmaterialien für viel versprechend. Dasselbe gilt für Hall-Effekt Messungen, die aufgrund der Rissausbildung in den meisten Proben und des parasitären Einflusses der leitfähigen Rückelektrode im Verlauf dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnten. Es muss dazu ein geeignetes Verfahren gefunden werden, den ZnO Film von der leitfähigen Rückelektrode zu entfernen und zu kontaktieren.

Literaturverzeichnis

- [1] D.C. Look, *Mater. Sci. Engineer. B* 80, 383 (2001)
- [2] A. P. Chatterjee, P. Mitra, and A. K. Mukhopadhyay, *J. Mater. Sci.* 34, 4225 (1999)
- [3] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, T. Goto, S. Koyama, M. Y. Shen, T. Yao, and Z. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* 70, 2230 (1997)
- [4] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature* 353, 737 (1991)
- [5] M. Grätzel, *Nature* 414, 338 (2001)
- [6] T. Yoshida and D. Schlettwein, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers, New York, 2004, vol. 2, p. 819
- [7] D. Schlettwein, T. Oekermann, T. Yoshida, M. Tochimoto, and H. Minoura, *J. Electroanal. Chem.* 481, 42 (2000)
- [8] T. Yoshida, K. Miyamoto, N. Hibi, T. Sugiura, H. Minoura, D. Schlettwein, T. Oekermann, G. Schneider, and D. Wöhrle, *Chem. Lett.* 599 (1998)
- [9] M. Izaki and T. Omi, *Appl. Phys. Lett.* 68, 2439 (1996)
- [10] S. Peulon and D. Lincot, *J. Electrochem. Soc.* 145, 864 (1998)
- [11] E. Michaelis, Darstellung von Photosensibilisatoren und elektrochemische Abscheidung von sensibilisierten nanostrukturierten Zinkoxidelektroden, Dissertation, Universität Bremen (2005)
- [12] D. Meschede: *Gerthsen Physik*, Springer, Berlin (2001)
- [13] C. Weißmantel und C. Hamann, *Grundlagen der Festkörperphysik*, Dt. Verl. d. Wiss., Berlin (1989)

- [14] S. Sze, *Semiconductor Devices : Physics and Technology*, 2. edition, New York (2002)
- [15] S.B. Zhang, S.-H. Wie, and A. Zunger, *Phys. Rev B* 63, 075205 (2001)
- [16] K. Minegishi, Y. Koiwai, Y. Kikuchi, K. Yano, M. Kasuga, and A. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, L1453 (1997)
- [17] M. Joseph, H. Tabata, and T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, L1205 (1999)
- [18] J. C. Simpson and J. F. Cordaro, *J. Appl. Phys.* 67, 6760 (1990)
- [19] R. H. Bube, *J. Appl. Phys.* 31, 2239 (1960)
- [20] L. Aukerman, P. Davis, R. Graft, and T. Shilliday, *J. Appl. Phys.* 34, 3590 (1963)
- [21] C. Johnson, J. Y. Lin, H. X. Jiang, M. A. Khan, and C. J. Sun, *Appl. Phys. Lett.* 68, 1808 (1996)
- [22] M. T. Hirsch, J. A. Wolk, W. Walukiewicz, and E. E. Haller, *Appl. Phys. Lett.* 71, 1098 (1997)
- [23] U. Rau, M. Schmitt, J. Parisi, W. Riedl, and F. Karg, *Appl. Phys. Lett.* 73, 223 (1998)
- [24] F. Engelhardt, M. Schmidt, Th. Meyer, O. Seifert, U. Rau, and J. Parisi, *Phys. Lett. A* 245, 489 (1998)
- [25] D. V. Lang and R. A. Logan, *Phys. Rev. Lett.* 39, 635 (1977)
- [26] G. Binnig, C. F. Quate and C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* 56, 930 (1986)
- [27] R. Wiesendanger: *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy - Methods and Applications*. Cambridge University Press, Cambridge (1994)
- [28] M. Munzel, *Temperatur- und intensitätsabhängige elektrische Charakterisierung von Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichtsolarzellen*, Diplomarbeit, Universität Oldenburg (2001)
- [29] T. Yoshida, M. Iwaya, D. Komatsu, T. Oekermann, K. Nonomura, D. Schlettwein, D. Wöhrle, and H. Minoura, *Chem. Commun.* 4, 400 (2004)
- [30] J. Reemts, D. Schlettwein, and J. Parisi, *Thin Solid Films* 466, 320 (2004)

- [31] J. Reemts, Elektrochemische Herstellung und Charakterisierung von elektrisch leitfähigen Polyanilinschichten mit potentieller Anwendung als Gassensor, Diplomarbeit, Universität Oldenburg (2002)

Danksagung

Mein Dank gebührt all denen, die mir diese Arbeit ermöglicht haben. Ich möchte Prof. Dr. Jürgen Parisi dafür danken, dass er mir die Möglichkeit eröffnete, diese Arbeit in der Abteilung Energie- und Halbleiterforschung an der Universität Oldenburg zu schreiben. Achim Kittel danke ich insbesondere für die sehr angenehme Betreuung und die vielen Diskussionen, nicht nur fachlicher Natur. Die unkomplizierte Zusammenarbeit hat zu jeder Zeit Spaß gemacht. Ich möchte die gemeinsam angebotenen Robotik-Praktika in dieser Hinsicht besonders betonen. Dank gilt auch den kooperierenden Arbeitsgruppen für die Zusammenarbeit in einem angenehmen Arbeitsklima und die fruchtbaren Diskussion während der regelmäßigen Projekttreffen. Für die bereitwillige Versorgung mit den nötigen Proben für diese Arbeit möchte ich mich bei den Präparatoren Kazutera Nonomura und Tsukasa Yoshida bedanken. Besonders möchte ich die Mühe von Esther Michaelis hervorheben, die viel Zeit dafür verwendet hat, Proben mit speziellen Anforderungen für mich zu präparieren. Den technischen Assistenten danke ich für die Mühe, die sie sich für die Bewältigung diverser technischer Probleme während meiner Experimente machten. Die Zusammenarbeit fand immer auf sehr angenehmer Basis statt. Meinem Mitsstreiter Marco Munzel sowie allen anderen Doktoranden der EHF möchte ich sehr herzlich für die fachliche und tatkräftige Unterstützung bei meiner Arbeit danken. Mein größter Dank gehört meiner Familie, die mir mein Studium und die Promotion großzügig finanziert und mich genau wie meine Partnerin Petra in schwierigen Phasen moralisch unterstützt und motiviert haben.

TAGUNGSTEILNAHMEN

März 2003, *DPG Frühjahrstagung*, Dresden

Vortrag: „Morphological and electrical characterization of dye sensitized ZnO as an electrode for photoelectrochemical cells“

Dezember 2003, *1st International Symposium on Complex Materials*, Bremen

Posterpräsentation: „Electrodeposition of ZnO in the presence of porphyrins and structure directing agents“

April 2004, *MRS Spring Meeting*, San Francisco

Posterpräsentation: „Electrical und morphological characterization of electrochemically deposited ZnO/dye hybrid films“

Juli 2004, *15th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Paris

Vortrag: „Electrical and morphological characterization of electrochemically deposited ZnO/dye absorber materials“

April 2005, *DPG Frühjahrstagung*, Berlin

Posterpräsentation: „Elektrische und optische Charakterisierung elektrochemisch abgeschiedener Zinkoxid/Farbstoff-Absorbermaterialien“

Juli 2005, *2nd International Symposium on Complex Materials*, Stuttgart

Posterpräsentation: „Photoconduction in dye-sensitized porous ZnO“

LEBENS LAUF

Jens Reemts

geboren am 04.01.1974 in Rhaderfehn

➤ Schulbildung

1980 – 1984 Konke Oltmanns Grundschule Rhaderfehn, LK Leer
1984 – 1986 Orientierungsstufe Rhaderfehn
1986 – 1993 Gymnasium Papenburg, LK Emsland
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife (Note 2,5)

➤ Wehrdienst

1993 – 1994 Fallschirmpanzerabwehrbatallion 272, Wildeshausen

➤ Studium

10/1994 – 01/2002 Physik an der Universität Oldenburg
Thema der Diplomarbeit: „*Elektrochemische Herstellung und Charakterisierung von elektrisch leitfähigen Polyanilinschichten mit potentieller Anwendung als Gassensor*“
Abschluss: Dipl.-Phys. (Note: sehr gut)

➤ Promotion

03/2002 – 05/2006 an der Universität Oldenburg bei Prof. Dr. Jürgen Parisi und PD Dr. Achim Kittel), Thema der Dissertation: „*Ladungstransport in farbstoffsensibilisierten porösen Zinkoxidfilmen*“
Abschlussnote: sehr gut (magna cum laude)

Erklärung gemäß §10 der Promotionsordnung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und nur die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Die Dissertation wurde in Teilen bereits veröffentlicht.

Reutlingen, den 12. Dezember 2005

(Jens Reemts)