

Beeinflussung der Morphologie von elektrochemisch abgeschiedenen, nanostrukturierten Zinkoxidfilmen durch organische Additive

Dissertation zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

dem Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften

der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

Stefan Frank

geboren in Kirchheimbolanden



JOHANNES GUTENBERG
UNIVERSITÄT MAINZ

Mainz, 2011

Dekan:

Erster Berichterstatter:

Zweiter Berichterstatter:

Datum der mündlichen Prüfung: 31.05.2011

Erklärung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2007 bis Februar 2011 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. XXX an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, Institut für anorganische und analytische Chemie angefertigt.

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Alle verwendeten Quellen und Hilfsmittel sind vollständig angegeben.

Mainz, im Mai 2011

Für meine Familie

Danksagungen

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	11
1.1. Einführung	11
1.2. Funktionsweise und Aufbau von Farbstoffsolarzellen	12
1.2.1. Wichtige Komponenten einer Farbstoffsolarzelle	14
1.2.2. Charakterisierung von Farbstoffsolarzellen	16
1.3. Eigenschaften von Zinkoxid	19
1.4. Elektroabscheidung dünner Filme	20
1.4.1. Stromeffektivität	22
1.5. Motivation	23
2. Elektroabscheidungen ohne den Einfluss von Additiven	25
2.1. Einleitung	25
2.2. Experimentelle Details	26
2.2.1. Beschreibung des experimentellen Aufbaus	26
2.2.2. Probenpräparation	27
2.2.3. Experimentelle Durchführung	27
2.3. Ergebnisse und Diskussion	28
2.4. Zusammenfassung	33
3. Elektroabscheidungen unter dem Einfluss von Xanthenfarbstoffen als Additive	35
3.1. Einleitung	35

3.2.	Experimentelle Details	37
3.3.	Ergebnisse und Diskussion	37
3.3.1.	Eosin Y als Additiv	37
3.3.2.	Merbromin als Additiv	41
3.3.3.	o-, m- und p- Dihydroxibenzol als Additiv	44
3.3.4.	Vergleich des Einflusses der in diesem Kapitel eingesetzten, aromatischen Additive auf die Morphologie des Zinkoxidfilms	54
3.4.	Zusammenfassung	57
4.	Elektroabscheidungen unter dem Einfluss von hydroxidfunktionalierten Additiven	59
4.1.	Einleitung	59
4.2.	Experimentelle Details	60
4.3.	Ergebnisse und Diskussion	60
4.4.	Zusammenfassung	63
5.	Elektroabscheidungen unter dem Einfluss von Carbonsäuren als Additive	65
5.1.	Einleitung und Zielsetzung	65
5.2.	Experimentelle Details	68
5.3.	Ergebnisse und Diskussion	68
5.3.1.	Asparaginsäure als Additiv	68
5.3.2.	4-Aminobuttersäure als Additiv	75
5.3.3.	2-Aminobuttersäure	78
5.3.4.	Maleinsäure als Additiv	81
5.3.5.	Acetylendicarbonsäure als Additiv	84
5.3.6.	Bernsteinsäure als Additiv	87
5.3.7.	Brombernsteinsäure als Additiv	92
5.3.8.	Methylbernsteinsäure als Additiv	95
5.3.9.	Zitronensäure als Additiv	98
5.3.10.	Ethylendiamintetraacetat als Additiv	101
5.3.11.	Vergleich des Einflusses der in diesem Kapitel eingesetzten Additive auf die Morphologie des Zinkoxidfilms	104
5.4.	Zusammenfassung	109

6. Elektroabscheidungen ohne Zinkpräkursor in Gegenwart von Additiven	111
6.1. Einleitung	111
6.2. Experimentelle Details	111
6.3. Ergebnisse und Diskussion	112
6.3.1. Elektroabscheidung ohne Zugabe eines Additivs	112
6.3.2. Elektroabscheidung nach Zugabe unterschiedlicher Additive	115
6.4. Zusammenfassung	118
7. Elektroabscheidungen auf Opalreplika Strukturen	121
7.1. Einleitung	121
7.2. Experimentelle Details	122
7.2.1. Synthese von PMMA Kugeln	122
7.2.2. Kristallisation eines Opalfilms	123
7.2.3. Herstellung einer Zinkoxid Replikastruktur mittels CVD Prozess	123
7.2.4. Entfernung der PMMA Kugeln	123
7.2.5. Elektroabscheidung	124
7.3. Ergebnisse und Diskussion	125
7.4. Zusammenfassung	128
8. Synthese von Zinkoxidnanopartikeln	129
8.1. Einleitung	129
8.2. Experimentelle Details	130
8.3. Ergebnisse und Diskussion	131
8.4. Zusammenfassung	137
9. Synthese von Kern-Schale Nanostrukturen	139
9.1. Einleitung	139
9.2. Synthese von Kern-Schale Nanostrukturen aus ZnO und ZnS	140
9.2.1. Experimentelle Details	140
9.2.2. Ergebnisse und Diskussion	141
9.3. Synthese von Kern-Schale Nanostrukturen aus ZnO und SiO ₂	143
9.3.1. Experimentelle Details	143
9.3.2. Ergebnisse und Diskussion	144
9.4. Zusammenfassung	145
10. Zusammenfassung	147

A. Messmethoden	I
A.1. Diffraktion	I
A.1.1. Röntgenbeugungsuntersuchungen	I
A.1.2. Phasenanalysen	II
A.1.3. Anpassungen	II
A.2. Transmissionselektronenmikroskopie	II
A.3. UV-Vis Spektroskopie	II
A.4. Schichtdickenbestimmung	II
A.5. Leitfähigkeits- Rasterkraftmikroskopie	II
A.6. Potentiostat	III
A.7. Lasermikroskopie	III
A.8. Rasterelektronenmikroskopie	III
B. Diffraktogramme der Nanopartikel	V
C. Solarzellen mit ZnO Nanopartikeln	XI

1.1. Einführung

In Zeiten, in denen die Rohstoffe zur Energiegewinnung, wie z.B. Erdöl, Erdgas oder Kohle immer knapper werden und somit deren Abbau mit immer steigenden Risiken verbunden ist, gilt es neue und für die Umwelt verträgliche Energiequellen zu erschließen. Somit gewinnen die sogenannten erneuerbaren Energiequellen wie beispielsweise Wasserkraft, Windenergie, Erdwärme und Solarenergie immer mehr an Bedeutung. Dabei lässt sich die Solarenergie v.a. mittels Solarthermie oder Photovoltaik nutzen. Bei der Solarthermie wird die Sonnenenergie zur Wärmeerzeugung genutzt, wohingegen bei der Photovoltaik eine Umwandlung in elektrischen Strom erfolgt. Die am weitest verbreiteten Solarzellen basieren auf drei unterschiedlichen Typen von Silizium: Einkristallin, polykristallin und amorph. Dabei wird durch gezielte Dotierung des Siliziums an einer Grenzschicht ein p-n Übergang erzeugt, an dem bei Photoneinfall eine Trennung von Ladungsträgern erfolgt. Ein angeschlossener Verbraucher kann so den Strom abgreifen. Einkristalline Solarzellen benötigen bei ihrer Herstellung viel Energie und sind somit erst nach langer Betriebszeit rentabel. Amorphe Solarzellen haben meist einen geringeren Wirkungsgrad und degradieren schnell. Bei polykristallinen Solarzellen sinkt zwar der Energieverbrauch im Vergleich zu einkristallinen Zellen, jedoch geht dies auf Kosten des Wirkungsgrades, da der Ladungstransport durch Korngrenzen gestört wird.

Eine Alternative zu den Silizium Solarzellen wurde v.a. durch ein Konzept von O'Regan und Grätzel [1] aus dem Jahr 1991 bekannt. Dabei handelt es sich um sogenannte Farbstoff-

solarzellen (engl. Dye Sensitized Solar Cells, DSSC), bestehend aus Titandioxid, einem Farbstoff, einem Elektrolyt und zwei Elektroden. Bei deren Herstellung wird weniger Energie verbraucht, als bei herkömmlichen Solarzellen. Neben Titandioxid wird immer häufiger auch Zinkoxid in DSSCs verwendet [2]. Wichtig bei solchen Farbstoffsolarzellen ist die Herstellung einer dünnen Schicht aus Zinkoxid. Eine schnelle und günstige Methode zur Herstellung solcher Zinkoxidschichten kann durch Elektroabscheidung realisiert werden. Die dabei entstehende Morphologie der Schicht kann durch Zugabe von Additiven so beeinflusst werden, dass die Filme eine möglichst große Oberfläche besitzen. Daher soll im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, welche Eigenschaften die Additive benötigen, um die Morphologie von elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxidfilmen zu beeinflussen.

1.2. Funktionsweise und Aufbau von Farbstoffsolarzellen

Der schematische Aufbau einer Farbstoffsolarzelle ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Es dienen ihr dabei zwei mit einer transparenten, leitfähigen Schicht (meist FTO, fluorine doped tin oxide oder ITO, indium tin oxide) versehene Glasträger als Elektroden. Das Anodenmaterial

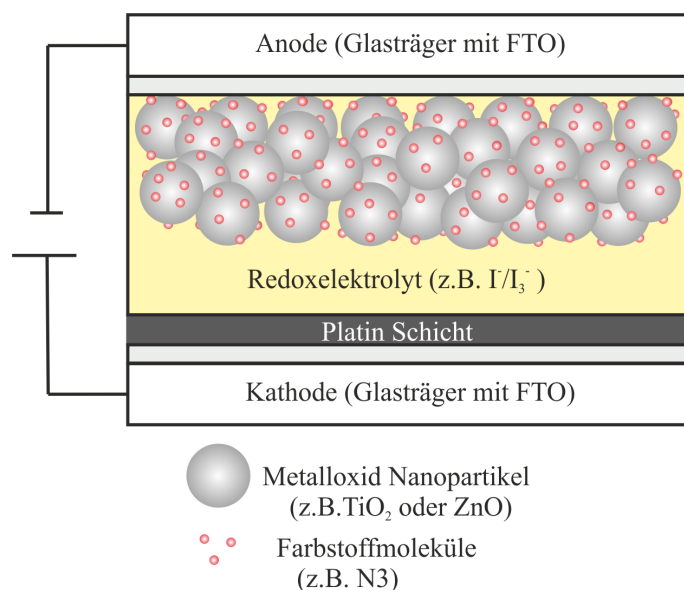


Abbildung 1.1.: Schematischer Aufbau einer Farbstoffsolarzelle.

besteht aus einer dünnen Schicht eines Halbleitermaterials, meist handelt es sich dabei um Metalloxide, deren energetischer Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband (Bandlücke) so groß ist, dass es ihnen nicht möglich ist selbst Photonen aus dem sichtbaren Bereich zu

absorbieren. Daher ist der Einsatz von Farbstoffen als Sensibilisatoren notwendig. Zur Verbesserung der Leitfähigkeit wird der FTO Träger, der als Kathode dient, mit einer dünnen Schicht aus Platin versehen. Um den Abstand zwischen den beiden Elektroden zu wahren und einen Kurzschluss der Zelle zu vermeiden, wird ein Kunststoffspacers zwischen den Elektroden eingesetzt und Hohlraum mit einem Redoxelektrolyten aufgefüllt [3]. Im folgenden sollen alle einzelnen Bestandteile ausführlich beschrieben werden.

Der Elektronenkreislauf unter Illumination lässt sich in mehrere Schritte, die in Abb. 1.2 dargestellt sind, unterteilen. Treffen ankommende Photonen auf Farbstoffmoleküle werden sie absorbiert (Schritt (1)), wodurch die Farbstoffmoleküle aus dem Grundzustand (S_0) in den ersten angeregten Zustand (S_1) überführt werden. Liegt der erste angeregte Zustand energetisch oberhalb des Halbleiter Leitungsbandes (LB) erfolgt ein Elektronentransfer seitens des Farbstoffes in das Leitungsband (2) und eine Oxidation des Farbstoffes.

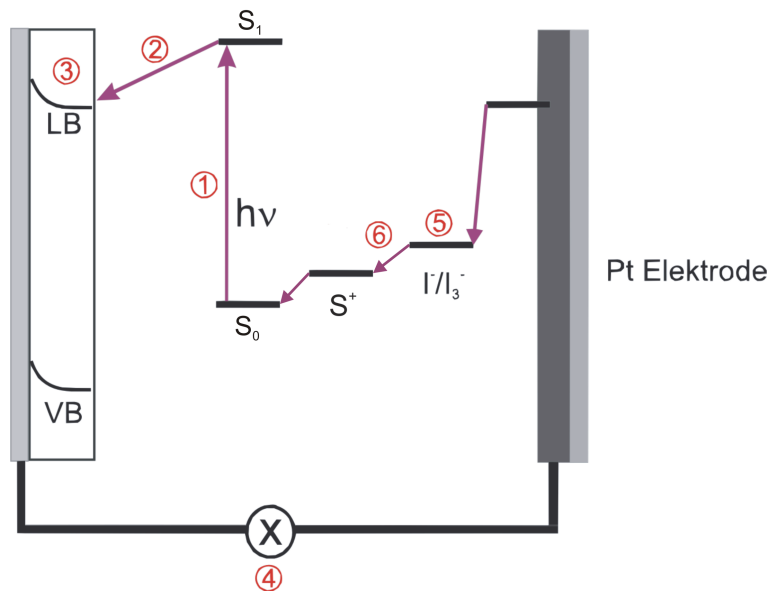


Abbildung 1.2.: Schematische Darstellung des Elektronentransfers innerhalb einer Farbstoffsolarzelle.

Dieser Prozess steht in Konkurrenz mit zwei unerwünschten Übergängen: Der erste ist ein Übergang in ein unbesetztes Orbital des Elektrolyten und der zweite ein Übergang zurück in den Grundzustand des Farbstoffmoleküls. Um eine gute Funktionalität der Zelle zu gewährleisten, muss die Übergangswahrscheinlichkeit für die Injektion in das Leitungsband deutlich größer sein als die der Konkurrenzprozesse. Durch das Halbleitermaterial müssen die Elektronen in einem dritten Schritt bis zur Elektrode gelangen (3), um von dort über einen Verbraucher (4) zur Kathode zu fließen. Dabei ist wiederum ein Konkurrenzprozess möglich, bei

dem Elektronen aus dem Leitungsband direkt an den Elektrolyten abgegeben werden. Dieser Prozess kann durch Auftragen einer Barrierschicht auf dem Halbleitermaterial minimiert werden [4]. Von der Kathode werden die Elektronen an den Redoxelektrolyten übertragen (5), der in einem letzten Schritt mittels Diffusion zu den oxidierten Farbstoffmolekülen gelangt und diese mittels Reduktion regeneriert (6).

1.2.1. Wichtige Komponenten einer Farbstoffsolarzelle

Material und Herstellung der Anode

Die am häufigsten verwendeten Materialien zur Anodenherstellung sind Metalloxide mit großer Bandlücke wie z.B. TiO_2 [5] (Bandlücke 3,2 eV [6]), SnO_2 [7] (3,6 eV [8]) oder ZnO [2] (3,2 eV [9]). Um einen FTO Glasträger mit dem gewünschten Halbleitermaterial zu beschichten, werden häufig Nanopartikel mit einem organischen Bindemittel zu einer Paste vermischt. Diese Paste wird im Anschluss mittels der sogenannten „doctorblading Methode“ auf einen FTO Glasträger aufgestrichen [1]. Zuletzt wird durch einen zwei- bis dreistündigen Calcinationsschritt (bei einigen hundert Grad Celsius) zum einen das organische Bindemittel herausgebrannt und zum anderen die Stabilität des Films erhöht. Die bisher größten Wirkungsgrade von bis zu $\eta = 11,2 \%$ konnten mit nanoporösen Filmen aus TiO_2 hergestellt werden [10]. An zweiter Stelle folgen nanoporöse Filme aus ZnO mit einem Bestwert von $\eta = 6,6 \%$ [11].

Material und Herstellung der Kathode

Um eine ausreichende Übertragung der Elektronen von der Kathode auf den Elektrolyt zu gewährleisten, muss die Leitfähigkeit der Elektrode erhöht werden. Dies wird meist durch Aufbringen einer dünnen Schicht aus Platin realisiert. Diese Platinschicht wird beispielsweise durch Gasphasen- oder Elektroabscheidung aufgebracht [12]. Die besten Ergebnisse wurden durch thermische Zersetzung von Platinchlorid unter Bildung von Nanoplatinclustern erzielt [13].

Farbstoffe

Die Farbstoffe sind eine sehr wichtige Komponente in Farbstoffsolarzellen. Sie müssen einige Voraussetzungen erfüllen, um für den Bau von Solarzellen eingesetzt werden zu können. So sollte die Absorption in einem möglichst breiten Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts stattfinden und im Idealfall sogar bis in den Infrarotbereich hineinragen. Des Weiteren müssen die Farbstoffe über eine geeignete Ankergruppe verfügen, mit der sie an das Halbleitermaterial in einem möglichst geringen Abstand anbinden können. Besonders geeignet sind hierfür Phosphon-, Sulfon- und Carbonsäuregruppen, wobei sich v.a. die letzte Gruppe besonders bewährt hat. Unumgänglich ist wie bereits erwähnt, dass der erste angeregte Zustand des Farbstoffs energetisch oberhalb des Leitungsbandes des Halbleitermaterials liegt, da sonst ein Elektronentransfer seitens des Farbstoffs auf das Metalloxid nicht möglich ist. Photo- sowie elektrochemische als auch thermische Stabilität sind nötig um eine möglichst lange Funktionsdauer der Zelle zu gewährleisten. Als Farbstoffe werden häufig Übergangsmetallkomplexe, aber auch rein organische Farbstoffe eingesetzt. Dabei hat sich v.a. ein Di-Thiocyanato-Bis-2,2'-Bipyridin-Ruthenium(II) Komplex unter dem Namen N3 (siehe Abbildung 1.3) durchgesetzt [1]. Als organische Farbstoffe sind beispielsweise Perrylen- [7], Indolin- [14] oder Xanthenfarbstoffe [15, 16] weit verbreitet.

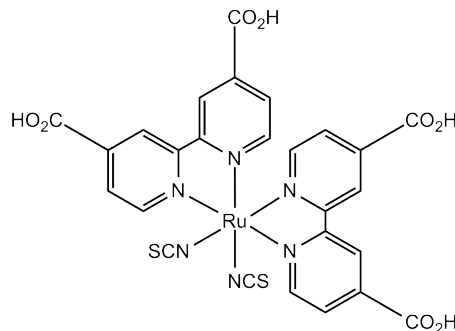


Abbildung 1.3.: Struktur des Bipyridinfarbstoff N3.

Redoxelektrolyt

Zwischen den beiden Elektroden wird ein Redoxelektrolyt eingebracht, meist bestehend aus einer Lösung von I^-/I_3^- in einem organischen Lösungsmittel. Es wurden aber auch alternative Redoxelektrolyten untersucht. Dabei ist wichtig, dass das Redoxpotential des Elektrolyten ausreicht um den Farbstoff wieder reduzieren zu können und dass die Viskosität nicht zu groß ist, um die Diffusion zwischen Kathode und Anode nicht zu stark zu verlangsamen. Daher wurden u.a. verschiedenste Mischungen aus organischen Lösungsmitteln [17] bis hin zu Gelen und Polymeren untersucht [18].

1.2.2. Charakterisierung von Farbstoffsolarzellen

Externe Quanteneffizienz

Die *Externe Quanteneffizienz* (EQE), im englischen *Incident monochromatic photon per electron conversion* (IPCE) genannt, beschreibt den Quotienten aus der Zahl der den Photostrom bestimmenden Elektronen und der Zahl an einfallenden Photonen [19].

$$EQE = \frac{\text{Zahl injizierter Elektronen}}{\text{Zahl einfallender Photonen}} = \frac{1250 \cdot \text{Photoelektrische Stromdichte } [\mu\text{A}/\text{cm}^2]}{\text{Wellenlänge [nm]} \cdot \text{Photonenstromdichte } [\text{W}/\text{m}^2]} \quad (1.1)$$

Der Faktor 1250 ergibt sich aus der Zusammenfassung mehrerer physikalischer Konstanten. Die Photonenstromdichte ergibt sich aus einer Messung einer bekannten Referenzzelle. Die Photoelektrische Stromdichte ist definiert als Quotient aus dem gemessenen Strom einer Zelle und der Zellfläche:

$$\text{Photoelektrische-Stromdichte} = \frac{\text{Strom } I}{\text{Zellfläche } A_{\text{Zelle}}} \quad (1.2)$$

Um die Externe Quanteneffizienz einer Zelle zu bestimmen wird bei konstanter Photonenstromdichte die Zelle mit monochromatischem Licht bestrahlt und die Photoelektrische Stromdichte in Abhängigkeit der Wellenlänge gemessen. Eine Auftragung der EQE gegen die Wellenlänge wird als EQE-Kurve bezeichnet.

Die Auftragung des gemessenen Stroms gegen die Spannung bei einer gegebenen Photonenstromdichte wird als Hell-Kennlinie (siehe Abb. 1.4) bezeichnet. Aus diesem Graphen lassen sich weitere wichtige physikalische Größen von Solarzellen bestimmen:

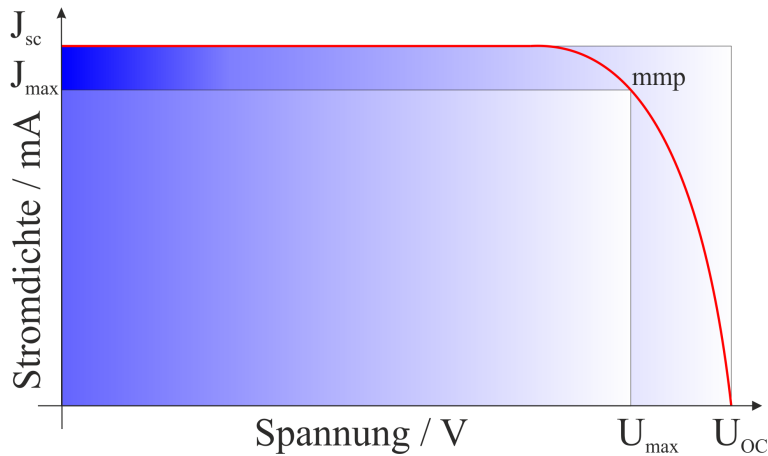


Abbildung 1.4.: Strom- Spannungscharakteristik einer Farbstoffsolarzelle (Hell - Kennlinie).

Leerlaufspannung (U_{OC}): Kann aus dem Abszissenabschnitt ($I=0$) abgelesen werden.

Kurzschlussstrom (I_{SC}): Kann aus dem Ordinatenabschnitt ($U=0$) abgelesen werden.

Maximaler Leistungspunkt, englisch maximum power point (*mmp*): An diesem Punkt im Diagramm ist die maximale Leistung der Zelle erreicht.

Füllfaktor

Aus den oberen Messgrößen lässt sich eine weitere Größe, der sogenannte *Füllfaktor* (ff), berechnen:

$$ff = \frac{mmp}{U_{OC} \cdot I_{SC}} \quad (1.3)$$

Für eine ideale Solarzelle würde der Strom bei steigender Spannung konstant bleiben, jedoch fällt in der Realität der Strom aufgrund von Verlusten durch den Innenwiderstand mit steigender Spannung ab. Nach Gl. 1.3 folgt, dass der Füllfaktor für eine ideale Zelle gleich eins beträgt, da der maximale Leistungspunkt bei $U_{OC} \cdot I_{SC}$ liegt. Somit ist der gemessene Füllfaktor ein Gütemaß für Solarzellen. Je kleiner die Differenz zu eins ist, desto idealer ist die Zelle.

Wirkungsgrad

Der Wirkungsgrad (η) einer Solarzelle ist definiert als:

$$\eta = \frac{m_{pp}}{P_{Lampe}} \quad (1.4)$$

In Gleichung 1.4 steht P_{Lampe} für die Leistung der Lampe, mit der die Zelle bestrahlt wurde.

Schwierigkeiten

Das größte Problem von Farbstoffsolarzellen ist die meist nur sehr kurze Lebensdauer. Ursache hierfür sind häufig unerwünschte chemische Reaktionen. Besonders wenn flüssige Elektrolyte eingesetzt werden, muss gewährleistet sein, dass die Lösung nicht austrocknen kann. Die Zellen werden meist mit einer Kunststoffisolierung versehen, die bei thermischer Behandlung die Elektroden miteinander verschmilzt. Diese kann jedoch von dem Elektrolyt angegriffen und zerstört werden. Um hohe Wirkungsgrade erzielen zu können, müssen die Farbstoffmoleküle möglichst monomolekular an das Halbleitermaterial gebunden sein. Farbstoffmoleküle, die nicht direkt oder nur über eine lange Ankergruppe an das Halbleitermaterial gebunden sind können zwar ankommende Photonen absorbieren, jedoch ist dann die Elektroneninjektion in das Leitungsband deutlich erschwert oder kommt sogar vollständig zum Erliegen. Weiterhin ist wichtig, dass die Kontaktfläche zwischen beiden Materialien groß ist, um möglichst viele Elektronen injizieren zu können. Daher werden häufig nanoporöse Filme, an deren großer Oberfläche sehr viele Farbstoffmoleküle gebunden werden können, als Anodenmaterial eingesetzt. Dies ist wiederum mit dem Nachteil verbunden, dass die Elektronen (Schritt (3), siehe Abb. 1.2) auf dem Weg zum FTO Substrat von einem Nanopartikel zum nächsten „springen“ müssen. Dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit, dass Elektronen in einer „Elektronenfalle“ landen stark an.

Wird Zinkoxid als Halbleitermaterial eingesetzt, ergibt sich ein zusätzlicher Nachteil, der zu einem weiteren Abfall des Wirkungsgrades führt. Dieser beruht auf der chemischen Instabilität des Zinkoxids sowohl im sauren als auch im alkalischen Milieu. Keis *et al.* konnten zeigen, dass sich in Abhängigkeit der Eintauchzeit der Anode in eine saure Farbstofflösung unterschiedliche Mengen an Agglomeraten bilden [20]. Diese bestehen aus Farbstoffmolekülen und aus dem ZnO-Film gelösten Zn^{2+} Ionen. Diese Agglomerate absorbieren ankommende Photonen, können aber keine Elektroden mehr in das Leitungsband des Zinkoxids injizieren. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde jedoch ausschließlich mit Zinkoxid als Anodenmaterial gearbeitet. Die Gründe hierfür werden im folgenden behandelt.

1.3. Eigenschaften von Zinkoxid

Zinkoxid, als Mineral Zinkit genannt, kristallisiert in der Wurtzitstruktur (siehe Abb. 1.5 (a)) mit der zugehörigen Raumgruppe $P6_3mc$. Die Gitterkonstanten betragen $a = 3,2501 \text{ \AA}$ und $c = 5,2071 \text{ \AA}$ [21]. Zinkoxid hat zwei polare Flächen (vgl. Abb. 1.5(b)), zum einen die (001)- und zum anderen die $(00\bar{1})$ Fläche, wobei eine der Flächen als zink- und die andere als sauerstoffterminiert bezeichnet werden kann. Die Wachstumsrate zwischen der $[001]$ und der $[00\bar{1}]$ Richtung ist anisotrop in einem Verhältnis von 3:1 [22]. Zinkoxid ist sowohl piezo- (Auftreten einer elektrischen Spannung durch elastische Verformung) als auch pyroelektrisch (Ladungsträgertrennung durch eine zeitliche Temperaturänderung).

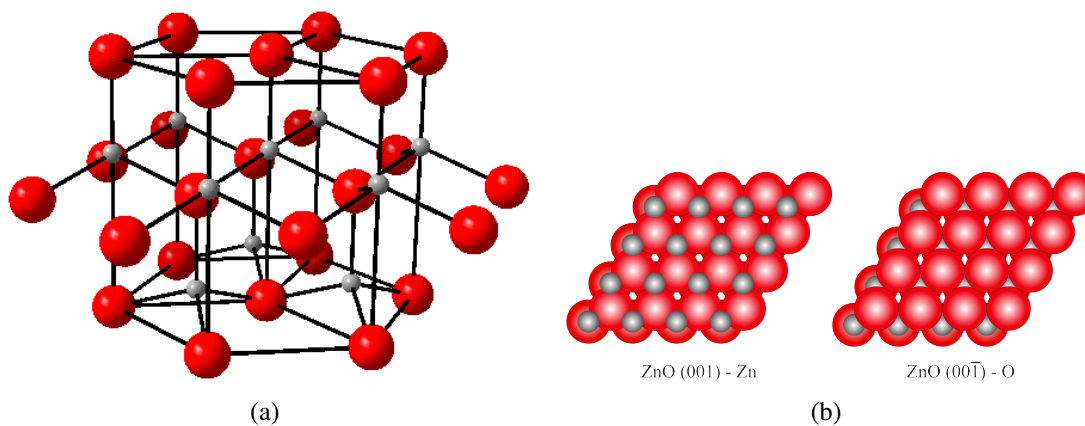


Abbildung 1.5.: Kristallstruktur, rot: Sauerstoff, grau: Zink (a) und zink- bzw. sauerstoffterminierte Flächen des Zinkits (b).

Die Tatsache, dass viele Eigenschaften von Zinkoxid bereits vor längerer Zeit bestimmt wurden, zeigt, dass es sich keinesfalls um ein „neues“ Material handelt [23]. So wurden beispielsweise die Gitterparameter bereits um 1935 untersucht [24]. Nachdem Zinkoxid länger nicht mehr im Fokus der Wissenschaft stand, ist das Interesse in den letzten Jahren wieder deutlich angestiegen. Neben den eher „klassischen Anwendungen“ wie z.B. als Weißpigment in der Farbstoffindustrie oder auf Grund der relativ hohen UV Absorption in der Sonnenschutzindustrie, gewinnt ZnO immer mehr Einzug in „neue“ Anwendungsgebiete, wie z.B. in Sensor- [25], Feldemitter- [26] oder Laserapplikationen [27].

Der wohl wichtigste Vorteil von Zinkoxid im Vergleich zu anderen Metalloxiden liegt in den mannigfaltigen Synthesemöglichkeiten, die es ermöglichen, Zinkoxid kostengünstig, mit hoher Reinheit und guter Kristallinität herzustellen. Klassisch kann Zinkoxid beispielsweise über den Röstprozess aus Zinksulfid gewonnen werden. Im Labor lässt sich aus wässrigen Zinksalzlösungen unter leicht basischen Bedingungen zunächst Zn(OH)_2 ausfällen, was bei

Temperaturen oberhalb von ca. 65 °C unter Dehydratisierung in Zinkoxid übergeht. Bei stark basischen pH-Werten erfolgt wiederum eine Auflösung unter Bildung von löslichen Zinkarten. Eine gut zu kontrollierende Fällung kann mittels Zugabe von Hexamethylentetraamin (HMTA) erzielt werden [28]. Weiter Syntheseverfahren sind beispielsweise chemische Transportreaktionen [29, 30], Hydrothermalsynthese [31], chemische Flüssigphasenabscheidung [32], chemische Gasphasenabscheidung (CVD) [33] u.v.m.

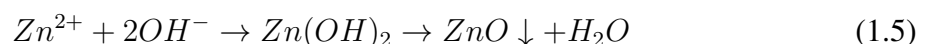
Eine weitere interessante Eigenschaft ist die mit bis zu $200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ vergleichsweise große Elektronenmobilität von Zinkoxid [34] (für TiO_2 beträgt die maximale Mobilität lediglich $4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), die beispielsweise bei der Anwendung in DSSCs für einen schnellen Ladungsträgertransport sorgt. Für einen einzelnen Nanostab wurde sogar eine Mobilität von bis zu $1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angenommen [35]. Auch in Bezug auf den Elektronendiffusionskoeffizient in einem nanostrukturierten Film zeigt sich Zinkoxid, mit $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [36] gegenüber Titandioxid, von $\approx 10^{-8}$ bis $\approx 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [37] überlegen.

1.4. Elektroabscheidung dünner Filme

Die elektrochemische Abscheidung von Filmen ist eine deutlich kostengünstigere Methode zur Herstellung dünner Schichten verglichen mit aufwendigen Hochtemperatur- oder Vakuumsynthesen. Verschiedene Metalloxide, wie z.B. SnO_2 [38] oder Fe_2O_3 [39] konnten in kristallisierter Form abgeschieden werden. Einige andere Metalloxide wie beispielsweise TiO_2 können zwar mittels Elektroabscheidung hergestellt werden, allerdings ist die Kristallinität dieser Filme nur sehr gering, da sie als Hydroxide mit amorpher Form vorliegen und erst durch einen Calcinerungsschritt in kristalline Oxide überführt werden [40, 41].

Elektroabscheidung von Zinkoxid

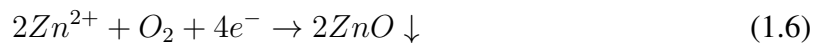
Die Abscheidung von Zinkoxid in guter Kristallinität und bei moderaten Temperaturen wurde erstmals 1996 von Izaki *et al.* beschrieben [42]. Ausgangspunkt für die Zinkoxid Abscheidung waren wässrige Zinknitratlösungen. Als Oxidationsmittel diente Nitrat, das überwiegend zu Nitrit und in geringen Mengen zu Ammoniak unter Bildung von Hydroxidionen reduziert wurde. Zusammen mit Zn^{2+} -Ionen bildet sich zunächst Zinkhydroxid, das bei Temperaturen oberhalb von 65 °C zu Zinkoxid dehydratisiert:



Die Reduktion von Nitrat hat den Nachteil, dass innerhalb der Lösung eine vorzeitige Zer-

setzung des Nitrats einsetzen kann, weshalb es notwendig ist die Lösungen möglichst direkt vor der Abscheidung frisch anzusetzen. Außerdem hat sich gezeigt, dass die Filme keine gute Reproduzierbarkeit aufweisen. Ein dritter Nachteil besteht darin, dass es sich bei der Reduktion von Nitrat um einen kinetisch limitierten Prozess handelt und sich die Reaktionsrate daher nicht durch Rühren des Elektrolyten beeinflussen [43] lässt.

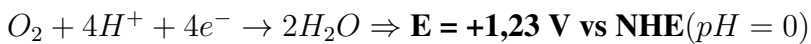
Um diese Probleme zu umgehen, wird in dieser Doktorarbeit ausschließlich mittels Reduktion von elementarem Sauerstoff gearbeitet. Dabei wird in eine Lösung aus Zink- und Kaliumchlorid ein Gasstrom aus Sauerstoff eingeleitet und dieser anschließend reduziert:



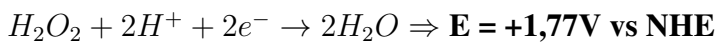
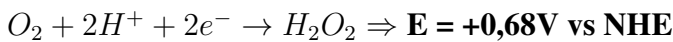
Die elektrochemische Sauerstoffreduktion ist ein sehr komplexer Vorgang, bei dem in Abhängigkeit des pH-Wertes sowohl eine direkte als auch eine indirekte Reduktion des Sauerstoffs stattfindet [44]:

saure Lösung

direkte Reduktion:

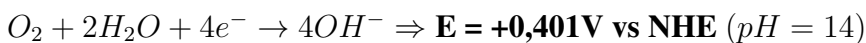


indirekte Reduktion:

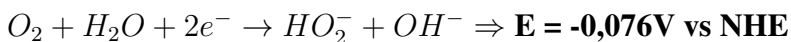


alkalische Lösung

direkte Reduktion:



indirekte Reduktion:



Es laufen also ein Vierelektronen- und eine Abfolge aus zwei Zweielektronenprozessen parallel zueinander ab.

Ionentransport

Der Ionentransport kann in drei unterschiedliche Prozesse aufgeteilt werden:

Migration: Beschreibt den Ionentransport aufgrund eines extern angelegten elektrischen Feldes.

Diffusion: Beschreibt den Ionentransport aufgrund der Brownschen Molekularbewegung.

Konvektion: Beschreibt den Ionentransport aufgrund eines Dichtegradienten.

Der Einfluss der Migration ist besonders bei geringen Elektrolyt- Konzentrationen groß und kann dann durch Zugabe eines Leitelektrolyten minimiert werden. Die Konvektion kann ebenfalls extern beeinflusst werden, beispielsweise durch Rühren der Elektrolytlösung oder durch den Einsatz einer rotierenden Scheibenelektrode. Die Diffusion lässt sich eine höhere Temperatur erhöhen.

1.4.1. Stromeffektivität

Während der Elektroabscheidung geht ein Teil der umgesetzten Ladungsmenge durch Zersetzung des Lösungsmittels verloren. Um die Stoffmenge die auf dem Substrat abgeschieden wurde mittels dem 1. Faradayschen Gesetz berechnen zu können muss daher die sogenannte Stromeffektivität bekannt sein. Diese ist definiert als der Quotient aus der tatsächlichen chemischen Umwandlung und der theoretisch maximal möglichen Umwandlung. Weiterhin kommt es wie im Abschnitt 1.4 beschrieben bei der Abscheidung von Zinkoxid zu parallel ablaufenden Reaktionen mit unterschiedlicher Anzahl an übertragenen Elektronen, wodurch eine Bestimmung der Masse an Zinkoxid, die auf dem Substrat abgeschieden wurde, aus der Ladungsmenge weiter erschwert wird.

1.5. Motivation

Die Beeinflussung der Morphologie des Anodenmaterials ist bei Farbstoffsolarzellen von wesentlicher Bedeutung für deren Optimierung. So gilt es, Halbleitermaterialien mit einerseits sehr großen Oberflächen und andererseits jedoch wenig Korngrenzen zu verwenden. Ersteres ist die Voraussetzung für eine hohe Oberflächenbelegung des Halbleiters mit dem eingesetzten Farbstoff. Letzteres soll Streuverluste vermeiden, um damit die Rücktransferrate der Elektronen vom Halbleiter auf den Farbstoff gering zu halten. Aus der Literatur ist bereits bekannt, dass mit Eosin Y eine Beeinflussung der Morphologie erzielt werden kann [45]. Im Rahmen dieser Arbeit soll der Einfluss weiterer organischer Additive auf die Morphologie elektrochemisch abgeschiedener Zinkoxidfilme systematisch untersucht werden. Aufgrund der in [001] Richtung höheren elektrischen Leitfähigkeit ist es von Interesse, dass die Zinkoxidfilme eine entsprechende Vorzugsorientierung aufweisen, um einen möglichst schnellen Elektronentransport zum FTO Glasträger zu ermöglichen. Darüber hinaus hat die Morphologie auch bei Nanopartikeln, welche bei der „klassischen doctorblading Methode“ eingesetzt werden, einen deutlichen Einfluss auf den Ladungstransport. Auch hier gilt es Synthesefaktoren zu finden, mit denen die Morphologie von Zinkoxidnanopartikeln beeinflusst werden kann.

Elektroabscheidungen ohne den Einfluss von Additiven

2.1. Einleitung

Um in den folgenden Kapiteln den Einfluss verschiedener Additive auf die Morphologie des Zinkoxidfilms zu untersuchen gilt es eine Standardprobe zu definieren. Dazu werden die Bedingungen vorgestellt, unter denen die zukünftigen Abscheidungen durchgeführt werden sollen. Daher soll die elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid, auf Basis der Sauerstoffreduktion (vgl. Kap. 1.4), ohne Zugabe von Additiven verifiziert werden. Die hier durchgeführten Untersuchungen stützen sich auf die Arbeiten von D. Lincot *et al.* [46].

2.2. Experimentelle Details

2.2.1. Beschreibung des experimentellen Aufbaus

Standardmäßig werden die im folgenden beschriebenen elektrochemischen Experimente mit dem in Abb. 2.1 schematisch dargestellten Aufbau durchgeführt (Abweichungen werden an entsprechender Stelle vermerkt). Dabei wurde mit einer verschließbaren, doppelwandigen

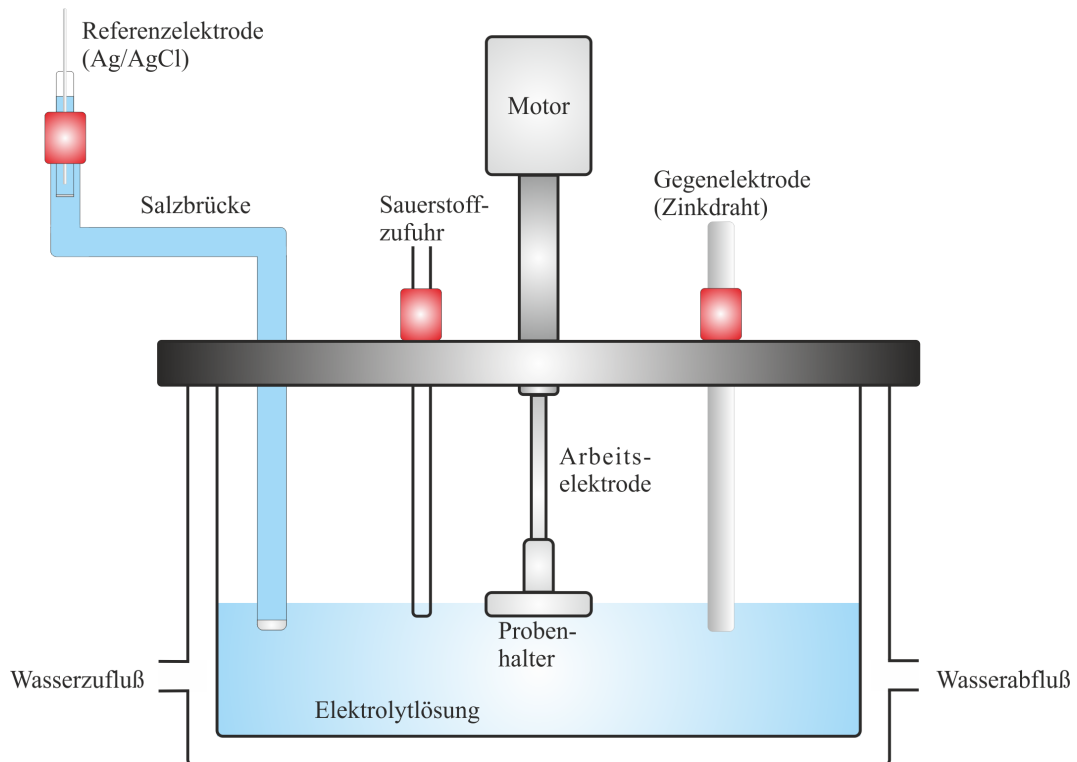


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung einer Zelle für Abscheidungen mittels einer rotierenden Scheibenelektrode.

Glaskzelle gearbeitet, deren Verschlusskappe insgesamt vier Zugänge, drei für Elektroden und eine für die Sauerstoffzufuhr, aufweist. Als Arbeitselektrode diente ein FTO Glasträger (Hartford glass, TEC-15, 2,5 cm · 2,5 cm), der mittels eines Motors (rotierende Scheibenelektrode (RDE), Autolab) rotiert wurde. Als Gegenelektrode wurde ein Zinkdraht verwendet und als Referenz eine Silber/Silberchloridelektrode (Ag/AgCl in 0,1 M KCl Lösung, $\Delta E_{NHE} = +0,289$ V), die über eine Salzbrücke, gefüllt mit 0,1 M KCl, mit der Abscheidungszone über eine Glasfritte (Porengröße 3, 16 - 40 μm) verbunden wurde. Wird keine andere Angabe gemacht, sind alle angegebenen Potentiale auf diese Referenz bezogen. Zur Temperaturregulierung wurde die Glaskzelle an einen Thermostaten (M3 LAUDA) angeschlossen.

2.2.2. Probenpräparation

Um die als Substrat eingesetzten FTO-Glasträger mit der RDE zu kombinieren ist ein spezieller Probenhalter nötig. Dieser ist in Abb. 2.2 (a) schematisch dargestellt. Er besteht aus einem leitfähigen Stahlstempel mit Schraubgewinde und ist von einer Kunststoffumantelung zur elektrischen Isolation umgeben. In der Mitte des Stempels befindet sich eine Vertiefung, in welche ein FTO Glasträger mit leitender Seite nach oben, eingesetzt werden kann (siehe Abb. 2.2 (b) - Schritt I). Zur Kontaktierung des Substrats wird dieses an allen vier Ecken mit Kupferklebeband (3M) fixiert (Schritt II). Um eine definierte Fläche für die Abscheidung zu erhalten wird der Probenhalter mit einer aus Isolierband (3M) bestehenden Lochmaske abgedeckt (Schritt III - IV). Der Radius der freien Fläche beträgt 1 cm und die Fläche somit ca. $3,14 \text{ cm}^2$.

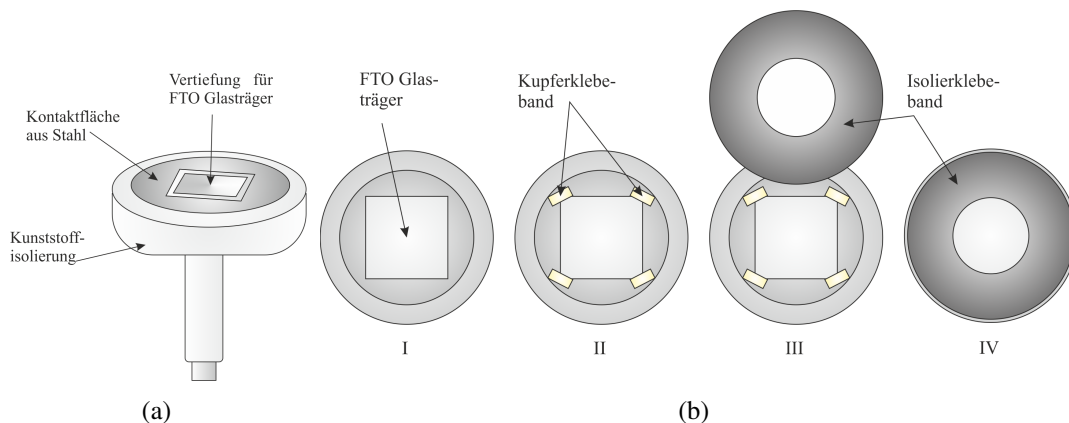


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung des Probenhalters (a) der Probenpräparation (b) für die Abscheidung mit einer rotierenden Scheibenelektrode.

2.2.3. Experimentelle Durchführung

In allen durchgeführten Experimenten wurde mit Millipore Wasser ($18,2 \text{ M } \Omega$) gearbeitet. Der verwendete FTO-Glasträger wurde zunächst mit Wasser und Aceton gereinigt, anschließend zwei Minuten lang in halbkonzentrierter Salpetersäure (Carl Roth GmbH) geätzt, erneut mit Wasser gereinigt und zuletzt in den Probenhalter eingesetzt. Die Abscheidungslösung (170 ml Lösung mit 5 mM ZnCl_2 und $0,1 \text{ M KCl}$, (beide C. Roth), $\text{pH} = 6,84$), wurde auf $70 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und anschließend wurden 15 min lang Sauerstoff durch die Lösung geleitet.

Die Abscheidung erfolgte unter potentiostatischen Bedingungen bei einem Potential von -1 V . Zur Spannungsregulation wurde mit einem Multikanalpotentiostaten (VMP 2, Perkin Elmer Instruments) und einem zugehörigen Verstärker (1 Ampere Amplifier, Perkin Elmer

Instruments) gearbeitet. Als Umdrehungsgeschwindigkeit der rotierenden Scheibenelektrode wurden eine Geschwindigkeit von 500 rpm gewählt, welche sich als optimal erwiesen hat [47]. Die Abscheidungszeit wurde zwischen 0,5 min und 30 min variiert.

2.3. Ergebnisse und Diskussion

Während der elektrochemischen Abscheidung der Zinkoxidfilme wurde der zeitliche Verlauf der Stromstärke und der Ladungsmenge gemessen. Diese Verläufe sind in Abb. 2.3 (a) und (b) dargestellt. Zu Beginn ist ein großer Sprung zu erkennen, jedoch trat zu diesem Zeitpunkt keine Änderung in der geflossenen Ladungsmenge auf. Dies spricht dafür, dass sich das System erst relaxieren musste. Im Anschluss sank die Stromstärke schnell ab, dies kann auf die Ausbildung der ersten Keime (Inselbildung, s. unten und vgl. Volmer Weber Wachstum [48]) auf dem FTO Glasträger zurückgeführt werden. Danach begannen die Inseln zu wachsen bis das komplette Substrat bedeckt war und der Film nur noch vom Substrat weg wachsen konnte. Durch die Bildung des Zinkoxidfilms stieg der elektrische Widerstand an und infolgedessen sank die Stromstärke bis zu einem Plateau ab. Dies kann darauf zurück geführt werden, dass Zinkoxid eine geringe elektrische Leitfähigkeit besitzt und somit durch dessen Abscheidung der elektrische Widerstand ansteigt. Entsprechend verhielt sich der zeitliche Verlauf der Ladungsmenge (siehe Abb. 2.3 (b)). In dem Zeitraum von 0 s bis 100 s floss eine Ladungsmenge von ca. 140 mC, in den folgenden 100 s ca. 110 mC. In den nächsten vier 100 s Intervallen fiel die Ladungsmenge weiter ab, ca. bis 76 mC. Nach 600 s blieb die Ladungsmenge pro 100 s bis zum Ende mit ca. 64 mC weitestgehend konstant.

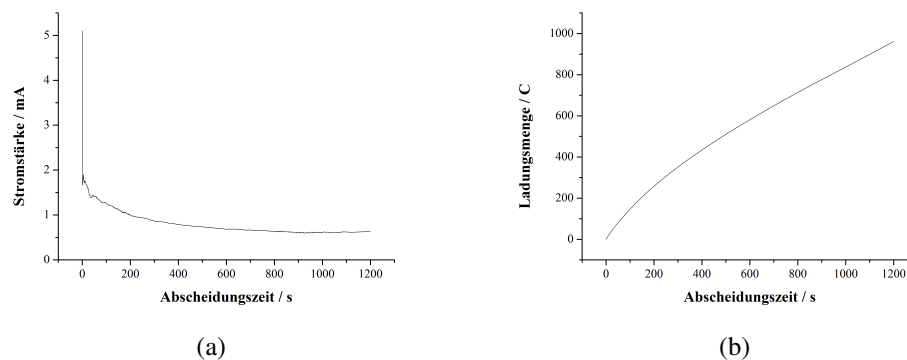


Abbildung 2.3.: Auftragung Stromstärke I (a) bzw. Ladungsmenge Q (b) gegen die Abscheidungszeit t einer Abscheidung ohne Additiv (Abscheidungszeit 20min).

Um die Morphologie der Zinkoxidfilme zu untersuchen wurden rasterelektronenmikrosko-

pische Untersuchungen durchgeführt. In Abb. 2.4 (a und b) ist die Morphologie eines Zinkoxidfilms nach einer Abscheidungsdauer von 30 min zu erkennen. Dabei ist zu erkennen, dass der abgeschiedene Film das Substrat vollständig bedeckt. Abb. 2.4 (c) zeigt, dass die Zinkoxidkristalle stäbchenförmig, teilweise isoliert und teilweise miteinander verwachsen sind. Anhand der Form der Stäbchen ist die hexagonale Symmetrie der Kristallstruktur des Zinkits wiederzuerkennen. Die Durchmesser der Stäbe wurden aus den Aufnahmen bestimmt und liegen zwischen 300 und 550 nm. Die bevorzugte Wachstumsrichtung von Zinkoxid ist die [001] Richtung, entlang der c-Achse.

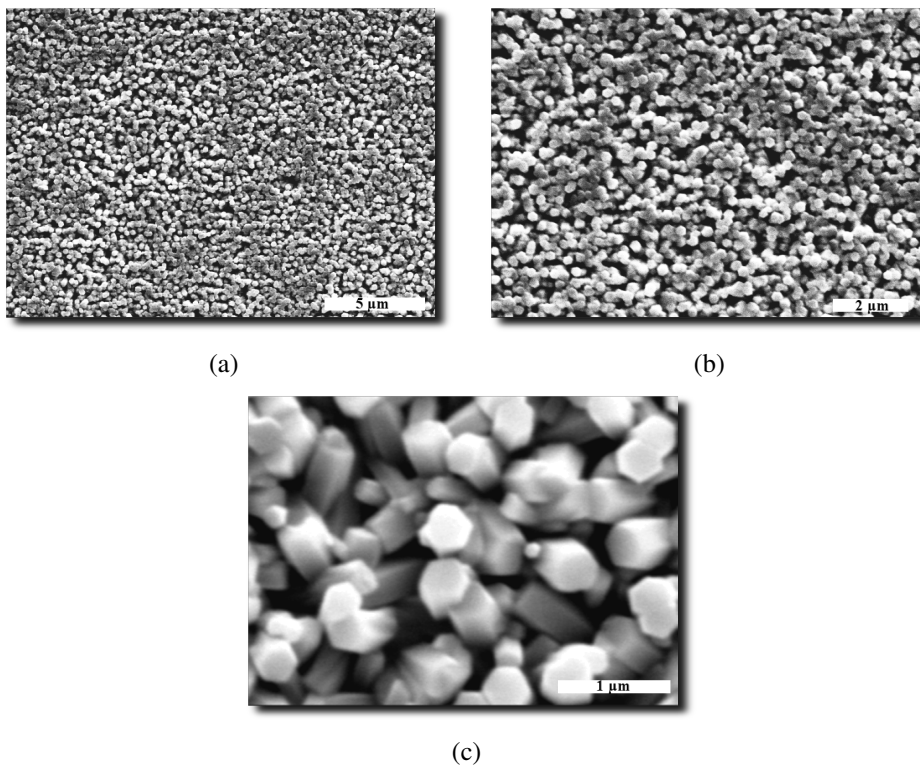


Abbildung 2.4.: REM Aufnahmen eines elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxid Films ohne Zusatz eines Additive (Abscheidungszeit 30 min).

Die bei einem Volmer-Weber Wachstum auf dem Substrat gebildeten Keime, die als Inseln bezeichnet werden, wachsen zunächst bevorzugt parallel zum Substrat. Dieser Prozess dauert so lange, bis alle Inseln miteinander verwachsen sind. Erst danach verläuft das Wachstum orthogonal zum Substrat. Sind die (001) Flächen parallel zum Substrat ausgerichtet, verlaufen die Vorzugswachstumsrichtungen von Zinkoxid und Volmer-Weber Wachstum genau orthogonal zueinander. Diese beiden Wachstumsmodelle sind allgemein für Kristallisation von Zinkoxid gültig. Im Fall der Elektroabscheidung kommt hinzu, dass mit steigendem Wachstum des Zinkoxidfilms die Leitfähigkeit sinkt. Dieser Prozess begünstigt wiederum das Wachs-

tum parallel zum Substrat. Somit stehen während der Elektroabscheidung von Zinkoxid drei Wachstumsprozesse miteinander in Konkurrenz.

Zur Bestimmung der Phase des abgeschiedenen Films wurde dieser mittels Röntgenbeugungsmessungen (XRD) charakterisiert. Das gemessene Diffraktogramm ist in Abb. 2.5 (a) schwarz wieder gegeben. Neben dem gemessenen Diffraktogramm ist auch eine Vollprofilanpassung nach Rietveld (rot) und die zugehörige Differenzkurve zwischen beiden (blau) dargestellt. Die vorhandenen Reflexe können Kassiterit und Zinkit zugeordnet werden, wobei die Reflexe des Kassiterits auf den FTO Glasträger zurückzuführen sind. Der Zinkoxidfilm zeigt eine deutliche Textur (s. Abb. 2.5 (b)) entlang der c-Achse. Dies steht in Einklang mit den leicht schräg gewachsenen Stäbchen, die in Abb. 2.4 (c) zu erkennen sind. Die Kristallitgröße des Zinkoxidfilms wurde auf 40,2 nm, die des Kassiterits auf 27,8 nm bestimmt. Damit liegt die Kristallitgröße des Zinkoxids unterhalb dem Durchmesser eines einzelnen Stäbchens (300 bis 550 nm).

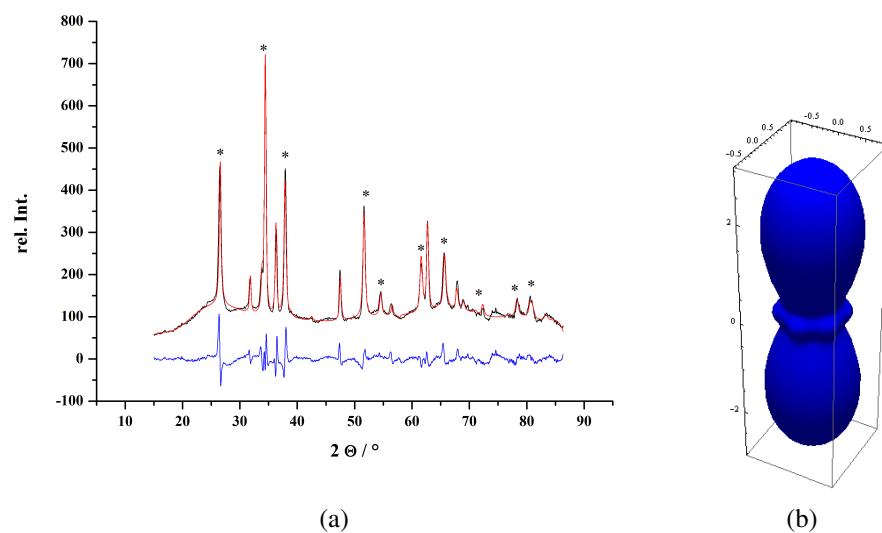


Abbildung 2.5.: Diffraktogramm und Vollprofilanpassung (nach Rietveld) eines FTO Trägers (Reflexe mit * markiert) nach 30 min. Abscheidung von Zinkoxid ohne Additiv (a), schwarz: Messung, rot :Rechnung blau: Differenz, und graphische Darstellung der Textur (b).

Die bisher in diesem Kapitel vorgestellten Charakterisierung sollen in den folgenden Kapiteln wiederholt werden, um den Einfluss der Additive auf die Morphologie der abgeschiedenen Filme zu untersuchen. Daher wird die hier beschriebene Probe, mit einer Abscheidungszeit von 30 min, im folgenden als Standardprobe oder Referenzprobe bezeichnet.

Um die Einblicke in das Wachstum der Referenzprobe zu vertiefen, wurde die Schichtdicke nach unterschiedlichen Abscheidungszeiten untersucht. Einen Überblick über die Abhängigkeit der Schichtdicke der abgeschiedenen Filme von der Abscheidungszeit gibt Abb. 2.6. Es ist deutlich zu erkennen, dass v.a. innerhalb der ersten 5 min die Schichtdicke am stärksten ansteigt. Danach wird der Verlauf deutlich flacher und nach einer Abscheidungszeit von 25 min verläuft das Schichtwachstum nur noch sehr langsam. Diese Messungen können als Momentaufnahmen während eines 30 minütigen Filmwachstums angesehen werden.

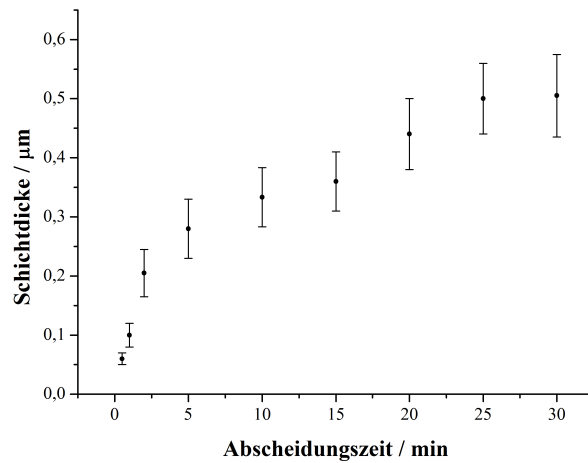


Abbildung 2.6.: Auftragung der Schichtdicke gegen die Abscheidungszeit t .

Um einen besseren Eindruck von der Frühphase der Elektroabscheidung zu bekommen wurden SEM Aufnahmen nach einer Abscheidungszeit von 1 min durchgeführt. Dabei lässt sich aus Abb. 2.7 (a) erkennen, dass die Substratoberfläche bereits nach einer Abscheidungsdauer von 1 min recht homogen bedeckt ist. In Bild (b) sind jedoch noch unbedeckte Stellen des Substrats deutlich erkennbar. Aus Bild (c) lässt sich erkennen, dass die Morphologie der Inseln bereits eine Anisotropie ausweist, das bevorzugte Wachstum des Zinkoxids in Richtung der [001] Richtung spiegeln sich also bereits nach einer Minute in der Morphologie wieder.

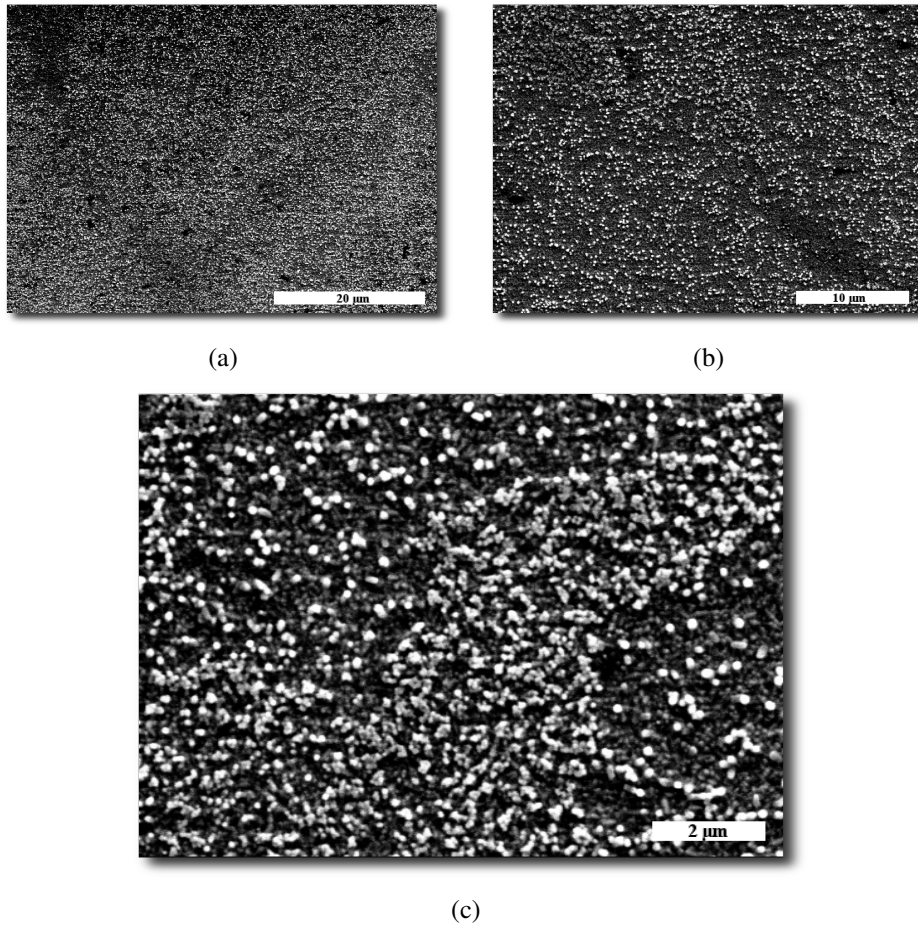


Abbildung 2.7.: REM Aufnahmen eines elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxid Films ohne Zusatz eines Additives (Abscheidungszeit 1 min).

2.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid mittels Reduktion von Sauerstoff ohne Zugabe von Additiven behandelt. Dabei wurde eine Standardprobe, mit einer Abscheidungszeit von 30 min, als Vergleich für die späteren Abscheidungen in Gegenwart von Additiven definiert und charakterisiert. Es konnte gezeigt werden, dass diese aus einzelnen bzw. verwachsenen, leicht schräg orientierten Nanostäbchen mit einem Durchmesser zwischen ca. 300 bis 550nm besteht. Mittels XRD Messungen konnte bestätigt werden, dass der abgeschiedene Film aus Zinkoxid besteht. Die aus den XRD Messungen bestimmte Textur entlang der c-Achse ist mit der in dem REM Aufnahmen dargestellten Morphologie konform.

Elektroabscheidungen unter dem Einfluss von Xanthenfarbstoffen als Additive

3.1. Einleitung

Die elektrochemische Abscheidung von ZnO in Gegenwart von Eosin Y (s. Abb. 3.1 (a)) als Struktur dirigierendes Additiv nimmt eine Ausnahmestellung ein und wurde bereits ausgiebig untersucht [45, 47]. So konnten H. Minoura und T. Yoshida zeigen, dass es möglich ist einen Farbstoff direkt in die Abscheidungslösung zu geben und diesen während der Elektroabscheidung in den Film einzubauen [49]. Aus diesen mittels der sogenannten „Eintopfsynthese“ hergestellten Anoden wurden Farbstoffsolarzellen hergestellt und charakterisiert.

Es zeigte sich, dass die Methode für den Zellenbau durchaus geeignet war, der Wirkungsgrad jedoch die Erwartungen nicht erfüllen konnte. Dies konnte auf die große Menge an Eosin Y Molekülen zurückgeführt werden, die zwar in den Zinkoxidfilm eingebaut wurden, jedoch aggregiert und nicht in direktem Kontakt zu dem Halbleitermaterial vorlagen. Dadurch fand keine Übertragung von Elektronen des Farbstoffes auf das Zinkoxid statt. Zusätzlich wurde eine deutliche Einflussnahme seitens des Eosin Y auf die Morphologie der abgeschiedenen Zinkoxidfilme festgestellt. Die dabei entstandenen Strukturen zeigten eine hohe Porosität und boten damit eine sehr gute Grundlage für den Einsatz in Farbstoffsolarzellen. Um die Effektivität der Farbstoffsolarzellen zu verbessern wurde die sogenannte „Desorptions- Readsorptionsmethode“ entwickelt [50]. Dabei wurde der Film nach der Abscheidung in eine verdünnte

KOH Lösung eingelegt, um so den eingebauten Farbstoff weitestgehend wieder aus dem Film herauszulösen. Die zurückgebliebenen porösen Filme wurden im Anschluss in eine Farbstofflösung eingetaucht und wieder neu eingefärbt. Dabei bildete sich im Idealfall nur eine Monoschicht der Farbstoffmoleküle auf dem Halbleitermaterial aus, wodurch der Wirkungsgrad deutlich verbessert werden konnte (IPCE stieg auf über 90 % an). Zudem war es mit dieser Methode möglich auch andere Farbstoffe als Eosin Y mit der porösen Struktur zu kombinieren.

Um den Einfluss ähnlicher Additive auf die Morphologie von Zinkoxid bei der Elektroabscheidung einordnen zu können und möglicherweise ein tiefer greifendes Verständnis dafür zu bekommen welche Eigenschaften der Additive nötig sind um eine Beeinflussung der Morphologie zu erhalten oder gar kontrollieren zu können, soll neben Eosin Y ein weiterer Xanthenfarbstoff, Merbromin (s. Abb. 3.1 (b)), eingesetzt werden. Daher gilt es zunächst die beschriebenen Eosin-Y Experimente mit der eigenen Apparatur zu verifizieren und danach die Additive Merbromin sowie, *ortho*-, *meta*- und *para*- Dihydroxibenzol (s. Abb. 3.1 (c-e)) auf deren Einfluss auf die Morphologie zu untersuchen.

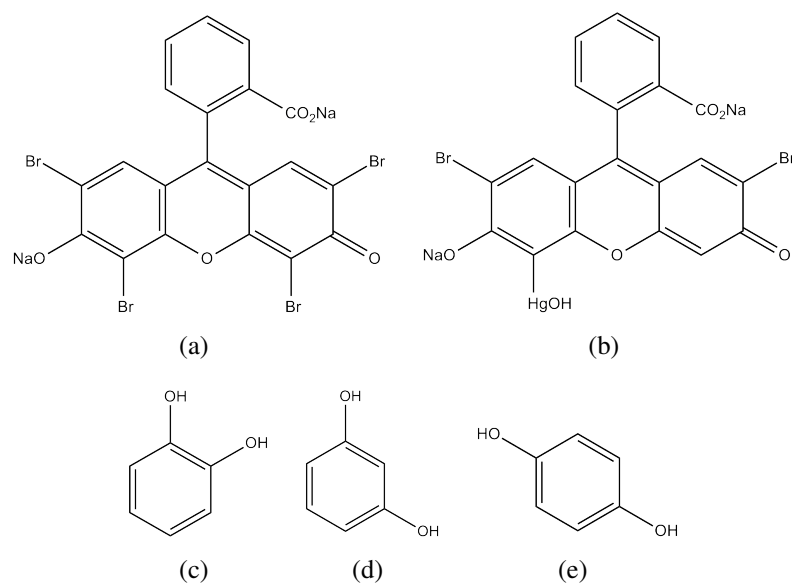


Abbildung 3.1.: Strukturformel der Xanthenfarbstoffe Eosin Y (a) und Merbromin (b), sowie von Brenzkatechin (c), Resorcin (d) und Hydrochinon (e).

3.2. Experimentelle Details

Die Elektroabscheidung erfolgte weitestgehend unter den in Abschnitt 2.2 beschriebenen Standardbedingungen. Das angelegte Potential betrug bei der Abscheidung von Eosin Y $-1,1$ V und bei Merbromin sowie bei den Dihydroxibenzolderivaten -1 V. Die Konzentrationen der Additive in der Abscheidungslösung betragen $50 \mu\text{M}$ für Eosin Y, $20 \mu\text{M}$ für Merbromin und jeweils $150 \mu\text{M}$ für die Dihydroxibenzolderivate. Alle eingesetzten Additive wurden von Sigma Aldrich bezogen.

3.3. Ergebnisse und Diskussion

3.3.1. Eosin Y als Additiv

Analog zur elektrochemischen Abscheidung der Referenzprobe in Kap. 2 wurden Abscheidungen in Gegenwart von Eosin Y durchgeführt. Dabei wurde neben dem zeitlichen Verlauf der Stromstärke und der Ladungsmenge wiederum REM und XRD Untersuchungen durchgeführt. Der zeitliche Verlauf der Stromstärke ist in Abb. 3.2 (a) dargestellt. Zu Beginn ist analog der Abscheidung der Referenzprobe ein Sprung zu erkennen (s. Abb 2.3).

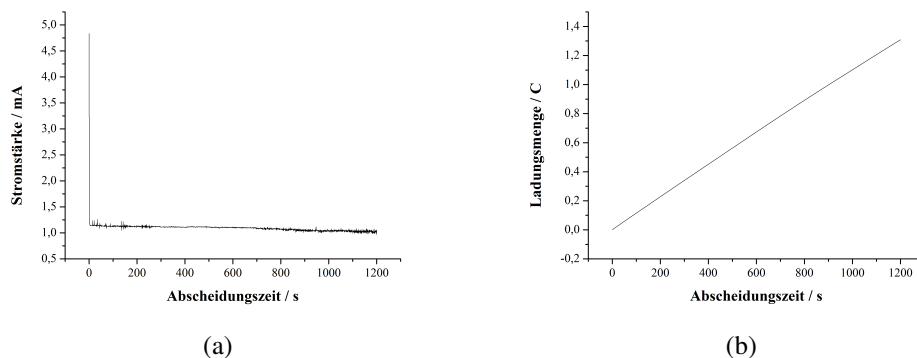


Abbildung 3.2.: Auftragung Stromstärke I (a) bzw. Ladungsmenge Q (b) gegen die Abscheidungszeit t , mit Eosin Y als Additiv.

Danach fiel die Stromstärke nur sehr langsam ab, erreicht nahezu direkt ein Plateau. Entsprechend verhielt sich der zeitliche Verlauf der Ladungsmenge (s. Abb. 3.2 (b)) über die komplette Abscheidungsdauer linear. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass in Gegenwart von Eosin Y die Sauerstoffreduktion katalysiert wird und somit eine höhere Reaktionsraten erzielt werden konnte. [47]. Dieser Effekt konnte daher die aufgrund der schlechten Leitfähigkeit des Zinkoxidfilms absinkende Reduktionsrate kompensieren.

Unter dem gewählten Abscheidungspotential von $-1,1\text{ V}$ war der abgeschiedene Film zunächst komplett farblos. Erst nach einigen Stunden wies der Film eine intensive Rotfärbung auf, was auf die Oxidation des Farbstoffs durch Sauerstoff zurückgeführt werden kann. Im reduzierten Zustand ist Eosin Y farblos, wird er oxidiert, erscheint er intensiv rot (siehe Abb. 3.3 (a)) [47]. Nach Behandlung mit verdünnter KOH $\text{pH} = 10,2$ wird der Farbstoff vollständig desorbiert und der Film zeigt wieder eine weiße Färbung auf (b). Damit konnte die von Yoshida *et al.* beschriebene Desorption verifiziert werden.

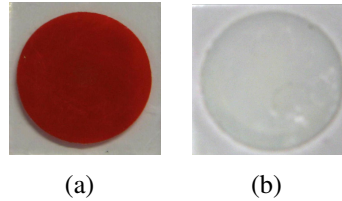


Abbildung 3.3.: Fotografie eines mit Eosin Y abgeschiedenen Films nach Oxidation durch Luftsauerstoff (a) und nach Desorption von Eosin Y mit KOH (b).

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 3.4 (a) zeigen, eine homogene Bedeckung des Substrats. Aus Bild (b) ist eine deutlich andere Morphologie des Zinkoxidfilms im Vergleich zur Referenzprobe (vgl. Abb. 2.4) zu erkennen, da es aufgrund der Adsorption von Eosin Y an der Oberfläche eine Beeinflussung des Wachstums auftritt [45]. Es sind keine einzelnen Zinkoxidstäbe mehr vorhanden, stattdessen ist ein recht gleichmäßig gewachsener Film zu erkennen. In Abb. 3.4 (c) ist zu erkennen, dass der Film das Substrat nicht vollständig abdichtet, sondern einzelne Platten vorhanden sind, die nicht zusammen gewachsen sind. Deren Durchmesser ist mit einigen Mikrometern deutlich größer als der Durchmesser eines einzelnen Stäbchens in der Referenzprobe (bis 550 nm), obwohl die Abscheidungszeit um ein Drittel kürzer war. Somit wurde das Wachstum orthogonal zum Substrat deutlich stärker inhibiert, als das Wachstum parallel zum Substrat, wodurch die einzelnen Inseln bereits nach 20 min zu großen Platten zusammen gewachsen waren.

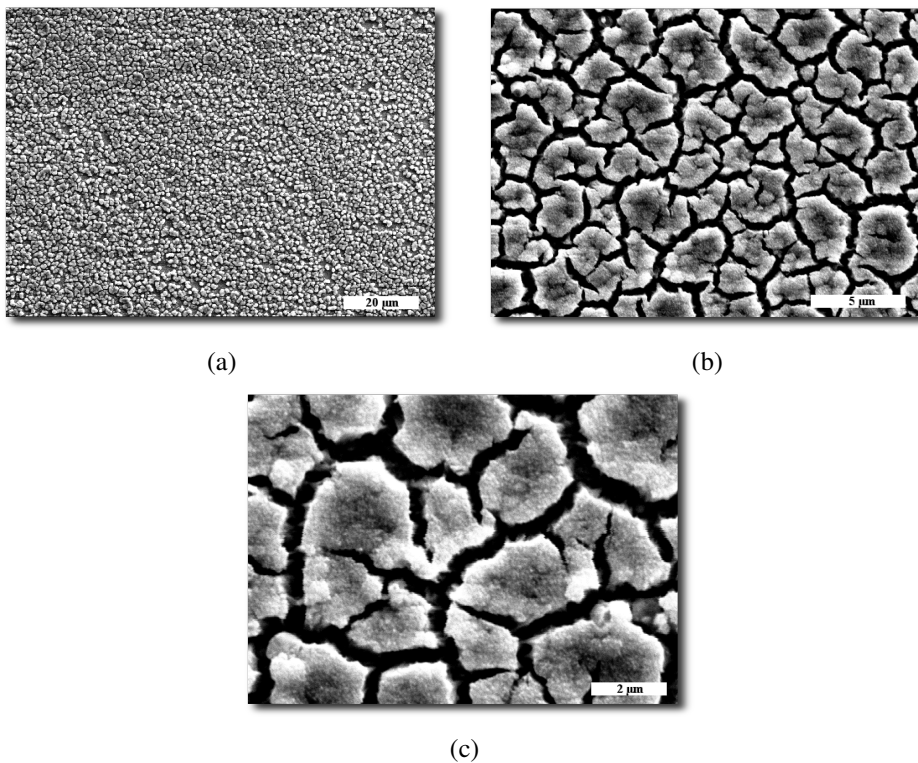


Abbildung 3.4.: REM Aufnahmen eines elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxid Films mit einer Eosin Y Konzentration von $50 \mu\text{M}$ (Abscheidungszeit 20 min, $E_{We} = -1,1 \text{ V}$) in unterschiedlichen Vergrößerungen.

Aus dem in Abb. 3.5 (a) dargestellten Diffraktogramm lassen sich die Reflexe von Kassiterit (mit * markiert) und Zinkit identifizieren. Die Kristallitgröße des Zinkoxidfilms wurde auf ca. $5,0\text{ nm}$ bestimmt und liegt damit deutlich unterhalb der Kristallitgröße der Referenzprobe (mit ca. $40,2\text{ nm}$). Der Zinkoxidfilm zeigt eine deutliche Textur (b) entlang der c-Achse, die jedoch weniger stark als bei der Referenzprobe ausgeprägt ist (s. Abb. 2.5).

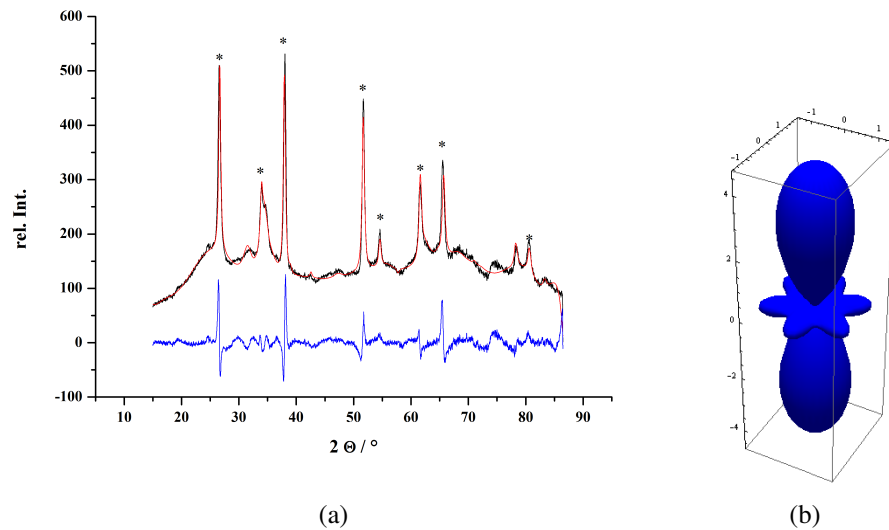


Abbildung 3.5.: Diffraktogramm und Vollprofilanpassung (nach Rietveld) eines FTO Trägers (Reflexe mit * markiert) mit Zinkoxidfilm mit Eosin Y als Additiv (a), schwarz: Messung, rot: Rechnung blau: Differenz und graphische Darstellung der Textur (b).

3.3.2. Merbromin als Additiv

Merbromin (auch Mercurchrom genannt) gilt als einer der besten Farbstoffe für Farbstoffso-larzellen basierend auf Zinkoxid [15]. Es ist daher von Interesse zu prüfen, ob mit Merbromin ähnliche poröse Filme wie in Gegenwart von Eosin Y abgeschieden werden können. Obwohl die Wasserlöslichkeit von Merbromin deutlich größer ist als von Eosin Y, bleibt letzteres in der Abscheidungslösung mit einer Konzentration von $50 \mu\text{M}$ vollständig gelöst. Merbromin hingegen bildet bei einer entsprechenden Konzentration nach einigen Stunden unlösliche Agglomerate zusammen mit den Zinkionen. Somit wurde die Konzentration auf $20 \mu\text{M}$ herab gesetzt. Im Falle von Merbromin als Additiv ähnelt der zeitliche Verlauf der Stromstärke (s.

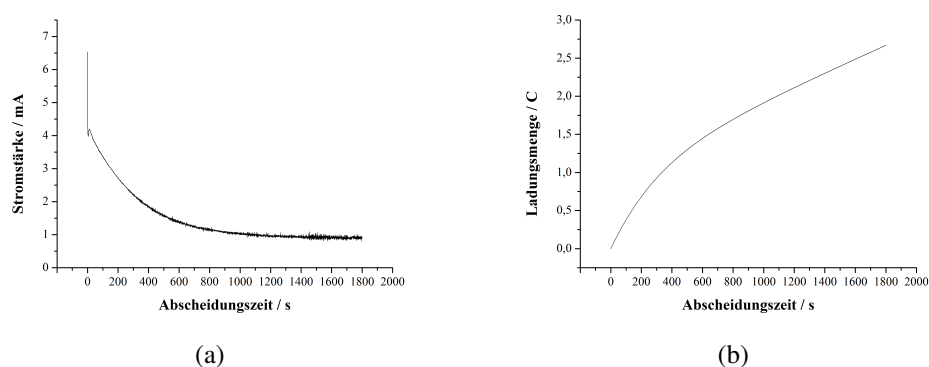


Abbildung 3.6.: Auftragung Stromstärke I (a) bzw. Ladungsmenge Q (b) gegen die Abscheidungszeit t und Merbromin als Additiv.

Abb. 3.6 (a)) der Referenzprobe (s. Abb. 2.3) mehr als im Falle des Eosin Y (Abb. 3.2). Zu Beginn ist ein Sprung im Verlauf der Stromstärke aufgrund der Relaxation zu erkennen. Die Stromstärke nimmt bis zu einer Abscheidungsdauer von etwa 800 s deutlich ab und erreicht dann ein Plateau. Über eine katalytische Wirkung von Merbromin auf die elektrochemische Sauerstoffreduktion ist bisher nichts in der Literatur bekannt. Daher verhält sich auch die Ladungsmenge analog dem Verlauf der Referenzprobe (s. Abb. 2.3). Merbromin wird unter dem gewählten Abscheidungspotential von -1 V ebenso reduziert (Entfärbung) wie Eosin Y und im Anschluss durch Luftsauerstoff oxidiert (s. Abb. 3.7).



Abbildung 3.7.: Fotografie eines mit Merbromin abgeschiedenen Films nach Oxidation durch Luftsauerstoff.

Wird die Morphologie der Probe (s. Abb. 3.8) mit der Referenzprobe (s. Abb. 2.4) oder der Probe in Gegenwart von Eosin Y (s. Abb. 3.4) verglichen, ist ein deutlicher Unterschied festzustellen. Es sind keine Stäbchen vorhanden, dafür ist das Substrat lückenlos mit einem knollenförmigen Film bedeckt (a). Die Vergrößerungen (b und c) zeigen, dass die einzelnen Knollen kugelförmig und erkennbar miteinander verwachsen sind. Das Filmwachstum parallel zum Substrat scheint aber verglichen mit dem Wachstum in Gegenwart von Eosin Y besser zu verlaufen, da selbst bei kürzeren Abscheidungszeiten keine Lücken mehr vorhanden sind. Dies könnte allerdings auch auf die geringere Additivkonzentration zurückgeführt werden.

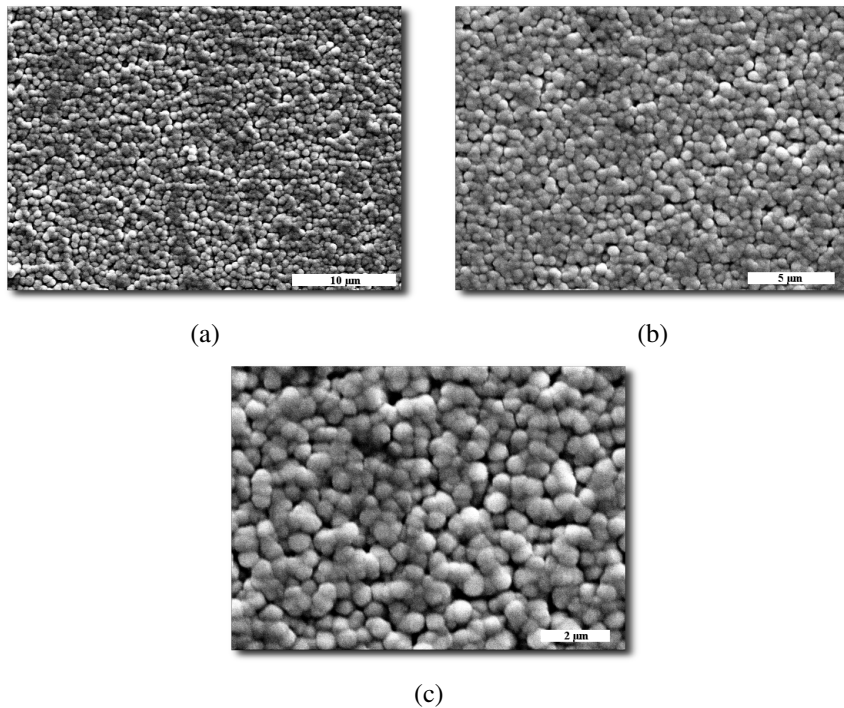


Abbildung 3.8.: REM Aufnahmen eines elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxid Films und einer Merbromin Konzentration von $20 \mu\text{M}$ (Abscheidungszeit 30 min, $E_{We} = -1 \text{ V}$) in unterschiedlichen Vergrößerungen.

Mittels dem in Abb. 3.9 (a) dargestellten Diffraktogramm konnten die Reflexe von Kassiterit (mit * markiert) und Zinkit identifiziert werden. Die Kristallitgröße des Zinkoxidfilms wurde auf ca. 27,0 nm bestimmt. Auch die Textur des Zinkoxidfilms verläuft in Richtung der c-Achse.

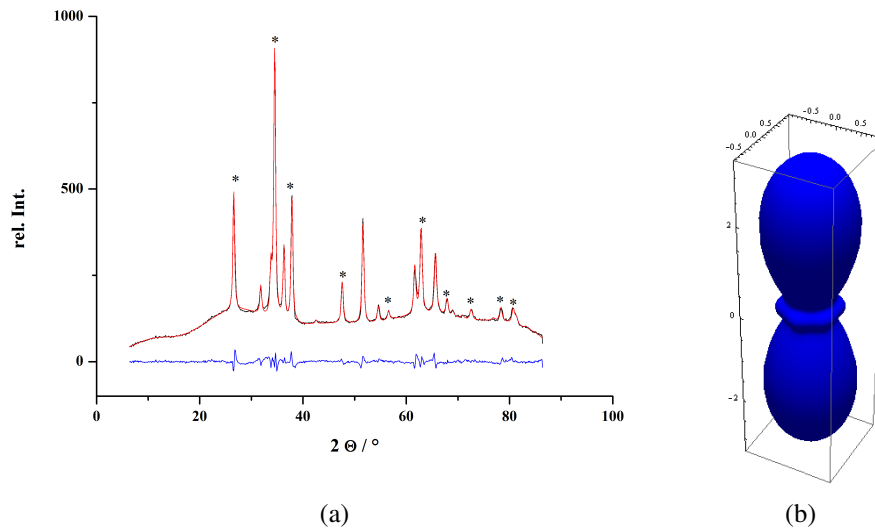


Abbildung 3.9.: Diffraktogramm und Vollprofilanpassung (nach Rietveld) eines FTO Trägers (Reflexe mit * markiert) mit Zinkoxidfilm mit Merbromin als Additiv (a), schwarz: Messung, rot: Rechnung blau: Differenz und graphische Darstellung der Textur (b).

3.3.3. o-, m- und p- Dihydroxibenzol als Additiv

Die Morphologie von Zinkoxid konnte durch Zugabe von Xanthenfarbstoffen deutlich beeinflusst werden (s. Abb. 3.4 und 3.7). Trotz der Ähnlichkeit der beiden eingesetzten Xanthenfarbstoffe wurden unterschiedliche Ergebnisse erzielt. Um ein besseres Verständnis dafür zu bekommen, welche Faktoren einen Einfluss auf die Morphologie des Zinkoxids haben könnten, sollen nun „einfachere“ Moleküle als Additive getestet werden. Aufgrund der Tatsache, dass die Additive alle ein aromatisches Grundgerüst aufweisen, ist es sinnvoll auf das einfachste aromatische Gruppe, dem Phenylring zurückzugreifen. Um sowohl eine Wechselwirkung mit Zinkionen als auch eine Redoxaktivität und Wasserlöslichkeit zu gewährleisten sind geeignete funktionelle Gruppen nötig. Im Fall von Dihydroxibenzolderivaten (s. Abb. 3.1 (c-e)) sind diese Bedingungen erfüllt.

Brenzcatechin als Additiv

Wurde Brenzcatechin zur Abscheidungslösung gegeben, war diese zunächst völlig transparent. Während der Sauerstoffeinleitung vor der Abscheidung begann sich diese mit der Zeit deutlich dunkel grün zu färben. Dies konnte auf Oxidation des Brenzcatechins durch Sauerstoff zurückgeführt werden. Entsprechend weist der abgeschiedene Filme eine blass grüne Färbung auf.

Der Verlauf der Stromstärke einer Abscheidung in Gegenwart von Brenzcatechin (s. Abb. 3.10) (a) zeigt wieder zu Beginn eine Relaxierungssprung und anschließend einen langsam absinkenden zeitlichen Verlauf der Stromstärke, wie bereits bei vorherigen Abscheidungen beobachtet werden konnte. Ein Plateau wird nach ca. 800 s erreicht. Zwischen 300 s und 400 s ist ein kleiner Einbruch zu erkennen, der auf eine externe Störung des Stromkreises zurückzuführen war. Entsprechend verläuft die zeitliche Änderung der Ladungsmenge (b) zu Beginn mit einer größeren Steigung als zum Ende und nach Erreichen des Plateaus linear.

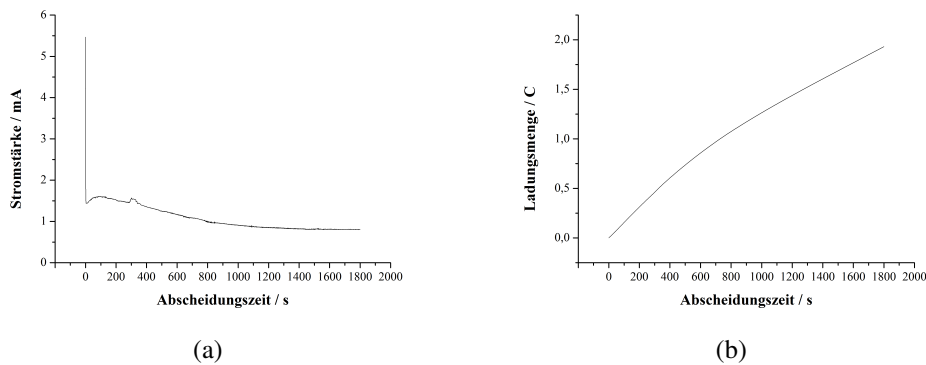


Abbildung 3.10.: Auftragung der Stromstärke I (a) bzw. Ladungsmenge Q (b) gegen die Abscheidungszeit t , mit Brenzcatechin als Additiv.

Aus dem Übersichtsbild der REM Aufnahmen eines in Gegenwart von Brenzcatechin abgeschiedenen Zinkoxidfilms (s. Abb. 3.11 (a)) ist zu erkennen, dass das Substrat weitestgehend dicht bedeckt ist. Die Vergrößerung in Bilder (b) zeigt eine Knollenform des Films, die der Morphologie von Zinkoxidfilmen mit Merbromin als Additiv ähnlich ist (s. Abb. 3.8). In einer weiteren Vergrößerung in Bild (c) ist deutlich zu erkennen, dass die Knollen miteinander verwachsen sind. Daher scheint in Gegenwart vom Brenzcatechin ein ähnliches Zinkoxidwachstum wie in Gegenwart von Merbromin stattzufinden.

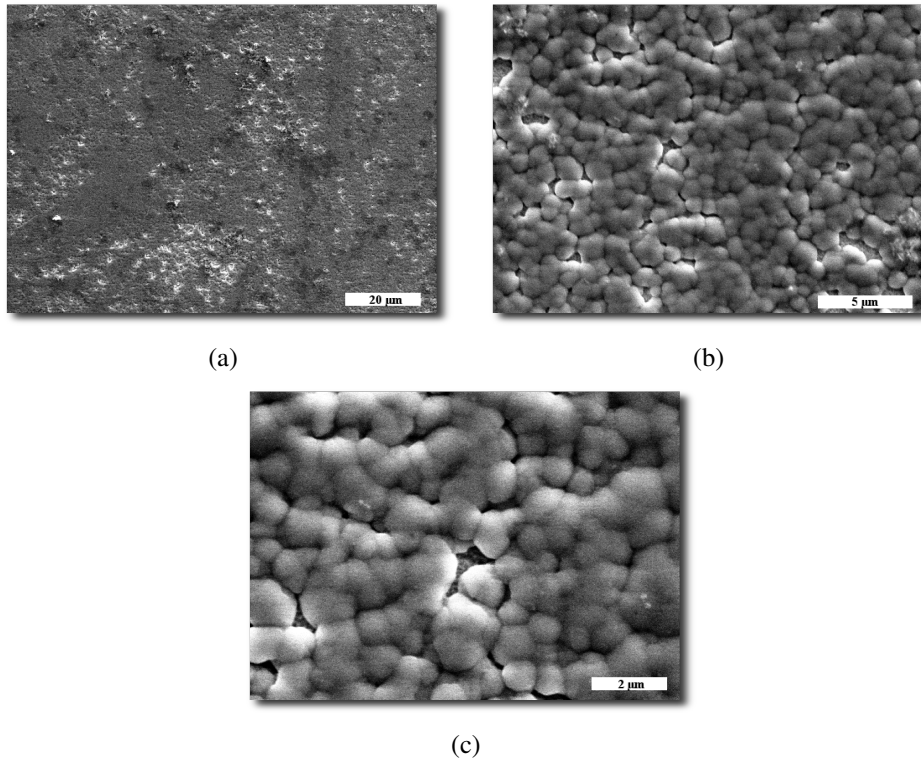


Abbildung 3.11.: REM Aufnahmen eines elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxid Films mit einer Brenzcatechin Konzentration von $150 \mu\text{M}$ (Abscheidungszeit 30 min, $E_{We} = -1 \text{ V}$) in unterschiedlichen Vergrößerungen.

Aus dem in Abb. 3.12 dargestellten Diffraktogramm lassen sich die Reflexe von Kassiterit (mit * markiert) und Zinkit erkennen. Die Kristallitgröße des Zinkoxidfilms beträgt $28,0\text{nm}$, die Textur ist in Richtung der c-Achse ausgeprägt.

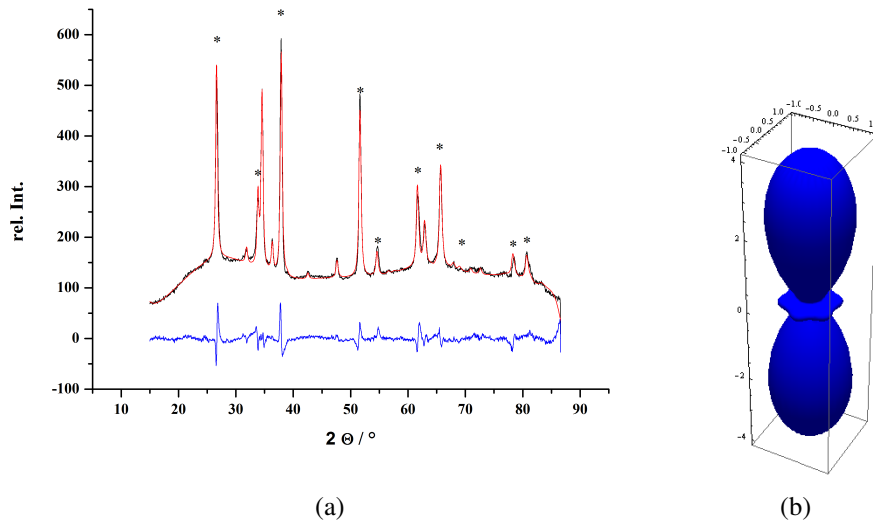


Abbildung 3.12.: Diffraktogramm und Vollprofilanpassung (nach Rietveld) eines FTO Trägers (Reflexe mit * markiert) und Zinkoxidfilm mit Brenzcatechin als Additiv (a), schwarz: Messung, rot: Rechnung blau: Differenz und graphische Darstellung der Textur (b).

Resorcin als Additiv

Im Gegensatz zur Abscheidungslösung mit Brenzcarchin als Additiv, war die Resorcinlösung auch nach der Sauerstoffeinleitung farblos.

Der in Abb. 3.13 dargestellte zeitliche Verlauf der Stromstärke bzw. Ladungsmenge zeigt im Vergleich zu den bisherigen Verläufen keinerlei Besonderheiten auf. Zu Beginn gibt es einen kleinen Einbruch im Verlauf der Stromstärke, der auf externe Störungen zurückzuführen ist. Ein Plateau ist etwa nach einer Abscheidungszeit von 800 s erreicht, ab diesem Zeitpunkt verläuft die zeitliche Änderung der Ladungsmenge linear.

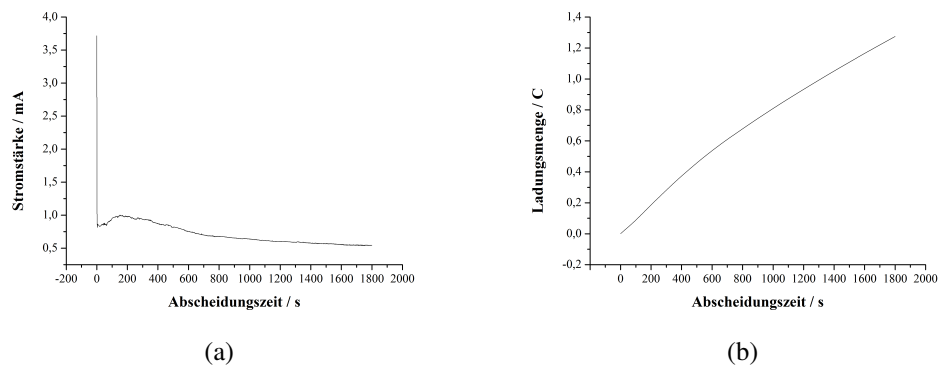


Abbildung 3.13.: Auftragung Stromstärke I (a) bzw. Ladungsmenge Q (b) gegen die Abscheidungszeit t , mit Resorcin als Additiv.

Aus den REM Bildern (s. Abb. 3.14) ist zu erkennen, dass die Morphologie des Zinkoxidfilms aus einzelnen, teilweise miteinander verwachsenen Stäbchen besteht und sich daher nicht signifikant von der Morphologie der Referenzprobe (vgl. Abb. 2.4) unterscheidet. Daraus kann geschlossen werden, dass die Zugabe von Rescorin als Additiv keinen Einfluss auf die Morphologie ausübt. Ein mögliche Erklärung dafür ist die meta Position der zweiten Hydroxidgruppe, die es nicht mehr ermöglicht, einen Chelatkomplex mit Zinkionen zu bilden. Zudem scheint auch keine Wechselwirkung mit der Oberfläche während des Wachstums stattzufinden.

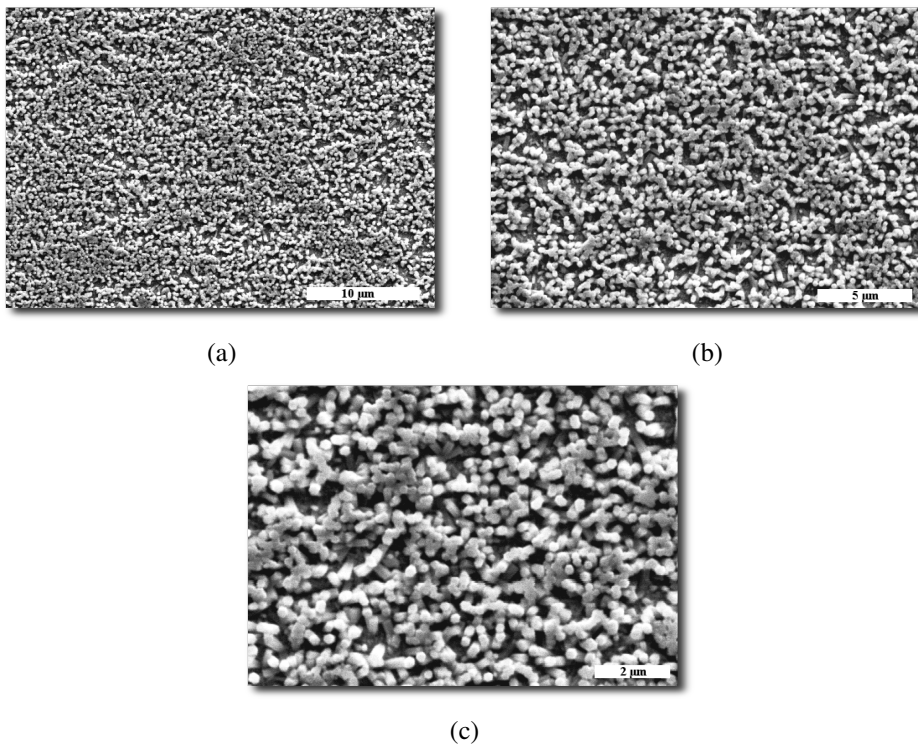


Abbildung 3.14.: REM Aufnahmen eines elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxid Films mit einer Resorcin Konzentration von $150 \mu\text{M}$ (Abscheidungszeit 30 min, $E_{We} = -1 \text{ V}$) in unterschiedlichen Vergrößerungen.

Das Diffraktogramm in Abb. 3.14 zeigt die Reflexe von Kassiterit (mit * markiert) und Zinkit. Die Kristallitgröße liegt bei 44, 6nm und die Textur verläuft entlang der c-Achse. Die Werte stimmen weitestgehend mit der Referenzprobe (s. Abb. 2.5) überein.

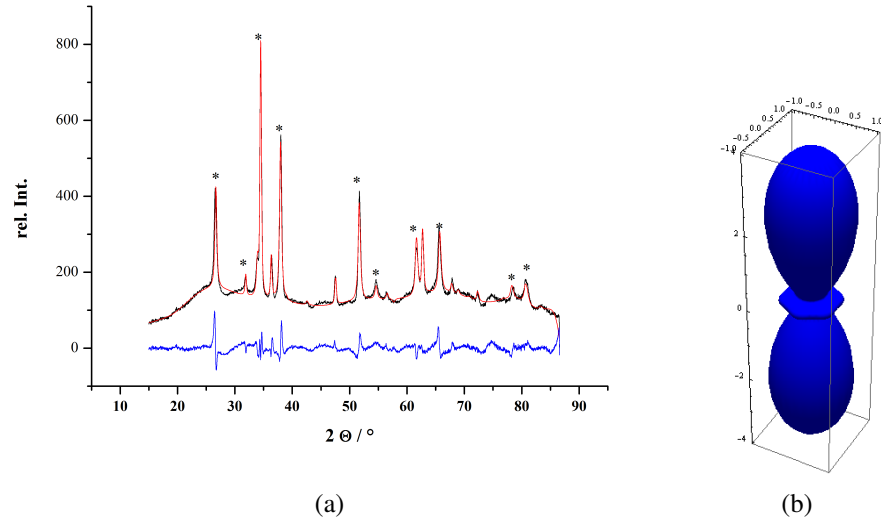


Abbildung 3.15.: Diffraktogramm und Vollprofilanpassung (nach Rietveld) eines FTO Trägers (Reflexe mit * markiert) mit Zinkoxidfilm mit Resorcin als Additiv (a), schwarz: Messung, rot: Rechnung blau: Differenz und graphische Darstellung der Textur (b).

Hydrochinon als Additiv

Die Abscheidungslösung mit Hydrochinon als Additiv war zunächst farblos, wurde jedoch nach einigen Stunden an Luftsauerstoff blass gelblich. Auch hier war eine Oxidation des Additivs durch Sauerstoff mit dem Auge erkennbar.

Der zeitliche Verlauf von Stromstärke und Ladungsmenge (s. Abb. 3.16) zeigt keinerlei Anomalien auf. Ein Plateau ist bei etwa 1000s erreicht, ab diesem Zeitpunkt verläuft die Änderung der Ladungsmenge weitestgehend konstant.

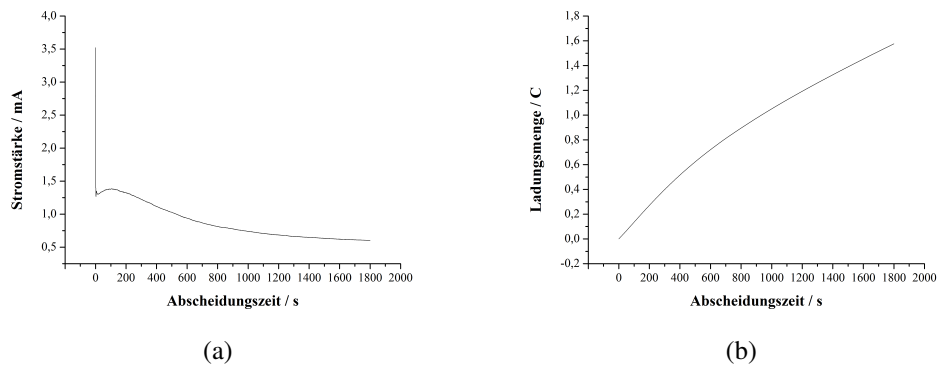


Abbildung 3.16.: Auftragung Stromstärke I (a) bzw. Ladungsmenge Q (b) gegen die Abscheidungszeit t , mit Hydrochinon als Additiv.

Auch bei den REM Bildern (s. Abb. 3.17) ist zu erkennen, dass sich die Morphologie nicht signifikant von der Referenzprobe (s. Abb. 2.4) unterscheidet. Das Substrat ist weitestgehend vollständig mit einem Film bedeckt (a). Aus der Vergrößerung in Bildern (b) lässt sich erkennen, dass die hexagonale Grundstruktur des Zinkoxids erhalten geblieben ist. Bei der größten gewählten Vergrößerung (c) ist zu erkennen, dass die Stäbchen größtenteils miteinander verwachsen sind. Auch hier zeigt sich, dass bei *para*- Position der beiden Hydroxidgruppen kein Chelateffekt und keine Wechselwirkung mit der Oberfläche während des Wachstums stattfindet.

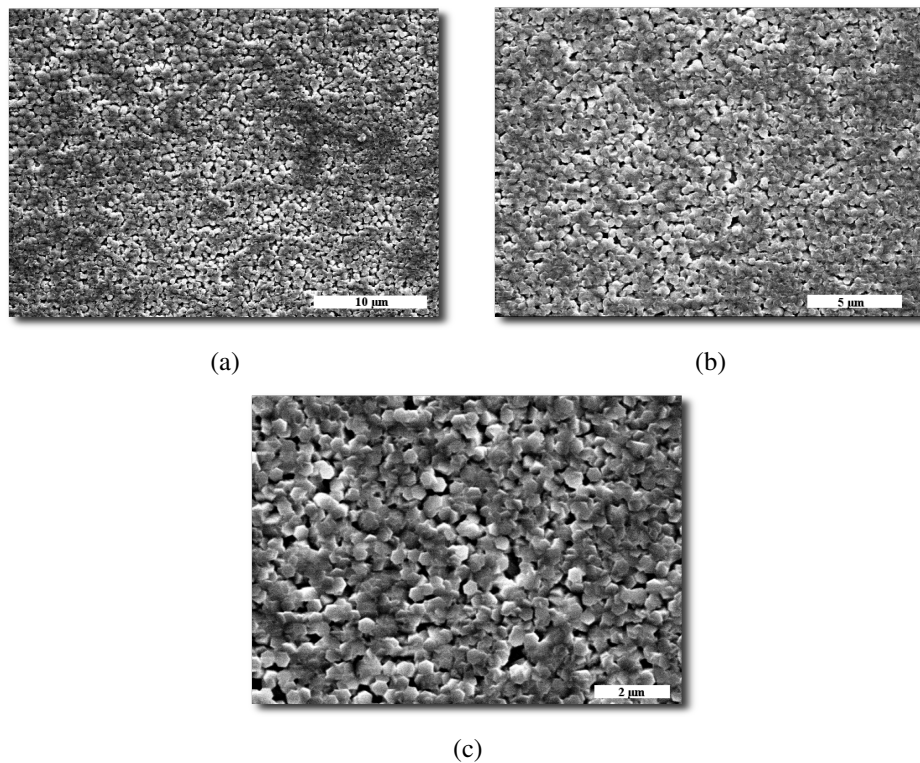


Abbildung 3.17.: REM Aufnahmen eines elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxid Films mit einer Hydrochinon Konzentration von $150 \mu\text{M}$ (Abscheidungszeit 30 min, $E_{We} = -1 \text{ V}$) in unterschiedlichen Vergrößerungen.

Das Diffraktogramm in Abb. 3.17 zeigt die Reflexe von Kassiterit (mit * markiert) und Zinkit. Die Kristallitgröße liegt bei 39,6 nm und die Textur verläuft entlang der c-Achse.

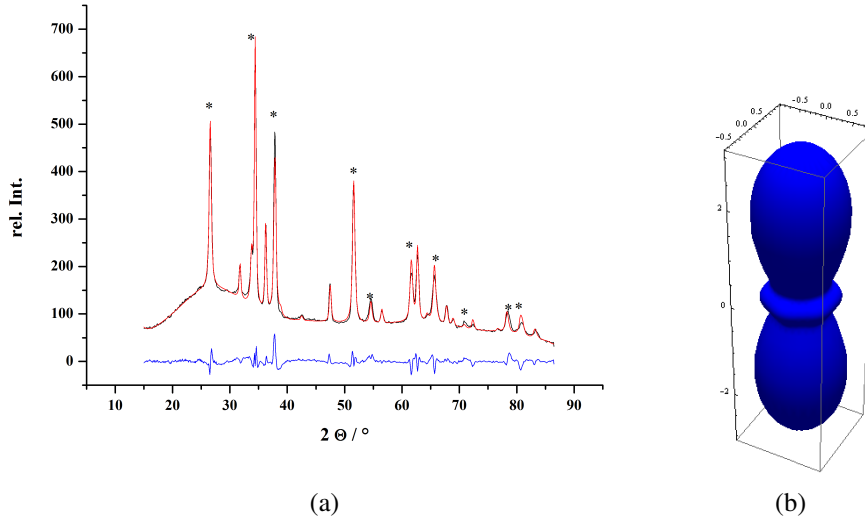


Abbildung 3.18.: Diffraktogramm und Vollprofilanpassung (nach Rietveld) eines FTO Trägers (Reflexe mit * markiert) mit Zinkoxidfilm mit Hydrochinon als Additiv (a), schwarz: Messung , rot: Rechnung blau: Differenz und graphische Darstellung der Textur (b).

3.3.4. Vergleich des Einflusses der in diesem Kapitel eingesetzten, aromatischen Additive auf die Morphologie des Zinkoxidfilms

Um die einzelnen Morphologien untereinander besser vergleichen zu können, sind diese nochmal in Abb. 3.19 dargestellt.

Zunächst fällt auf, dass die Beeinflussung der Morphologie in Gegenwart von Eosin Y, Merbromin und Brenzcatechin am stärksten ausgeprägt ist. Der deutliche Unterschied zwischen den Morphologien, die in Gegenwart von Eosin Y und Merbromin gebildet wurden war aufgrund der ähnlichen Strukturformeln nicht zu erwarten. Beide Additive verfügen mit einer Carboxylgruppe über eine identische Ankergruppe, auch werden beide unter den gewählten Abscheidungsbedingungen reduziert. Ein Vergleich der beiden Verläufe der Stromstärken zeigt, dass nur in Gegenwart von Eosin Y ein nahezu konstanter Strom fließt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass Merbromin möglicherweise nicht in der Lage ist die Reaktionsraten der Sauerstoffreduktion durch Katalyse zu erhöhen. Die Textur entlang der c-Achse ist in Gegenwart von Merbromin deutlich stärker ausgeprägt, was für eine unterschiedliche Vorzugsorientierung der beiden Filme spricht. Einen deutlichen Einfluss auf die Morphologie bei den drei Dihydroxibenzolderivaten ist nur in Gegenwart von Brenzcatechin zu erkennen. Bei diesen Additiven dienen keine Carboxylgruppen als Liganden, sondern Hydroxidgruppen. Daher tritt nur bei Brenzcatechin, mit *ortho* Substituenten, ein Chelateffekt auf. Die Wechselwirkungen der beiden anderen Additive mit den Zinkionen in der Lösung bzw. im Film selbst ist daher deutlich schwächer. Mit Hydrochinon konnte im Vergleich zu Resorcin zumindest eine geringfügige Beeinflussung der Morphologie erzielt werden, da keine einzelnen Stäbchen mehr vorhanden sind. Diese beiden Additive unterscheiden die Oxidation durch den Luftsauerstoff, der nur bei Hydrochinon beobachtet werden konnte. Die bei der Oxidation freiwerdenden Elektronen können daher für die Reduktion des Sauerstoffs genutzt werden und dadurch das Filmwachstum beschleunigen. Die Morphologien, die unter dem Einfluss von Brenzcatechin und Merbromin entstehen, können nicht voneinander unterschieden werden.

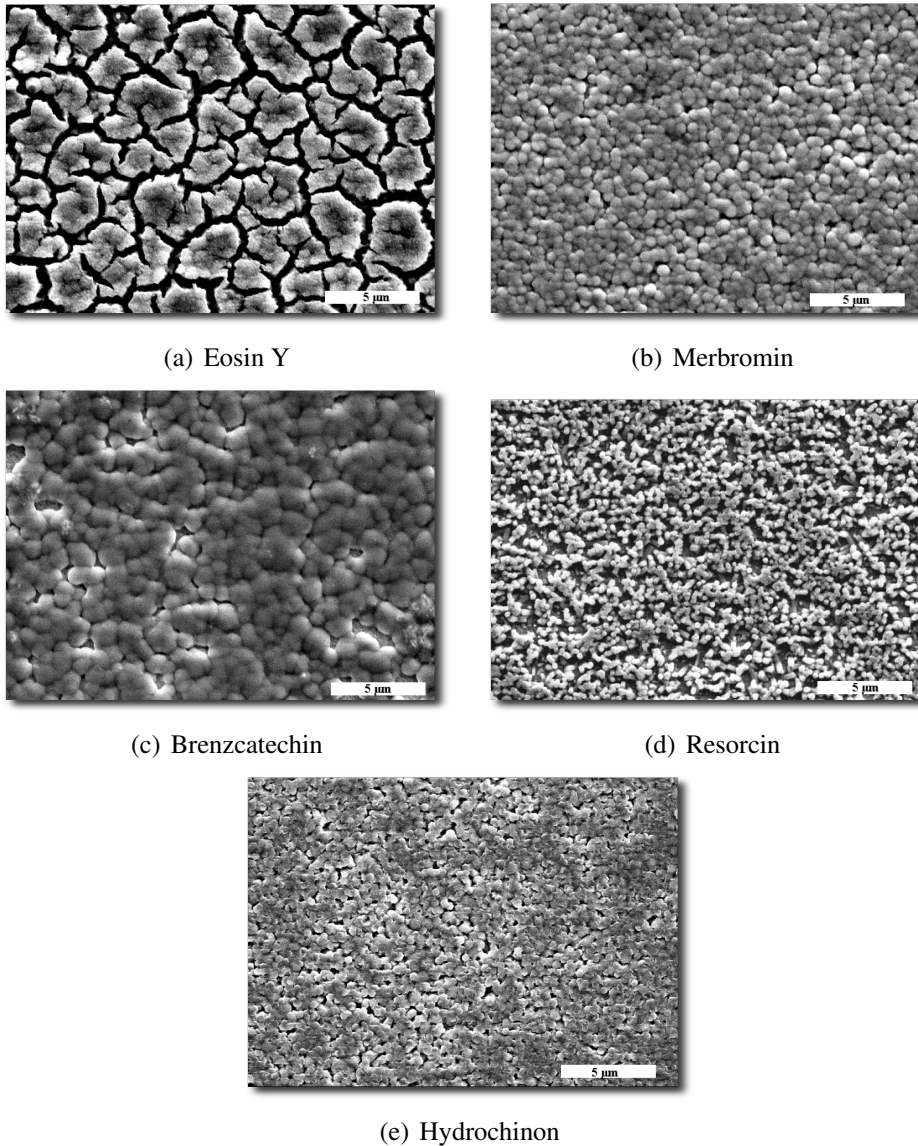


Abbildung 3.19.: Vergleich der REM Aufnahmen elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxidfilme und Zugabe unterschiedlicher Additive. Eosin Y (a), Merbromin (b), Brenzcatechin (c), Resorcin (d) und Hydrochinon (e).

In Tabelle 3.1 sind die Kristallitgrößen, die Partikelgrößen und die entstandene Zinkoxid Morphologie dargestellt. Besonders auffällig ist die Kristallitgröße, die in Gegenwart von Eosin Y mit 5,0 nm deutlich geringer ist als in Gegenwart von Merbromin (27,0 nm). Ein Grund für den Unterschied ist möglicherweise die geringere Konzentration von Merbromin in der Lösung, wodurch eine geringere Menge an eingebauten Farbstoffmolekülen zu erwarten ist. Die Kristallitgrößen von Merbromin und Brenzcatechin beiden Filme sind nahezu gleich groß. Bei den Zinkoxid Morphologien, die durch die Anwesenheit von Resorcin bzw. Hydrochinon nicht beeinflusst wurden, ist die Kristallitgröße mit 44,6 nm und 39,6 nm am größten und ähnlich groß wie bei der Referenzprobe (40,2 nm). Aufgrund der großen Unterschiede in der Morphologie ist ein Vergleich der aus den REM Aufnahmen bestimmten „Partikelgrößen“ nur zwischen den Knollen bzw. den Stäbchen Morphologien möglich. Dabei zeigt sich, dass die „Partikelgrößen“ bei diesen beiden Paaren jeweils in der selben Größenordnung liegen.

Tabelle 3.1.: Kristallitgrößen, Partikelgrößen und Morphologien elektrochemisch abgeschiedener Zinkoxidfilme ohne bzw. unter dem Einfluss unterschiedlicher aromatischer Additive.

Additiv	Kristallitgr. (nm)	„Partikelgr.“ (nm)	Morphologie
ohne (Referenz)	40,2	200 - 400	Stäbchen
Eosin Y	5,0	1000 - 2000	gr. Platten
Merbromin	27,8	400 - 700	Knollen
Brenzcatechin	28,1	700 - 1500	Knollen
Resorcin	44,6	100 - 300	Stäbchen
Hydrochinon	39,6	100 - 300	Stäbchen

Die Übereinstimmungen in Kristallitgröße und Morphologie zeigen, dass durch den Einsatz von Brenzcatechin Merbromin als Additiv ersetzt werden kann. Dies ist vorteilhaft, wenn nach der Desorptions- Readsorptionsmethode gearbeitet werden soll, da mit Brenzcatechin als Additive eine günstigere Verbindung durch die Desorption verloren geht.

3.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einfluss von aromatischen Molekülen als Additive während der Elektroabscheidung von Zinkoxidfilmen untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die beiden eingesetzten Xanthenfarbstoffe die Morphologie des Zinkoxids maßgeblich beeinflussen. Die abgeschiedenen Filme bestehen nicht mehr aus einzelnen Stäbchen, sondern aus horizontal zusammengewachsenen Filmen. Obwohl die Struktur der Xanthenfarbstoffe sehr ähnlich ist, ergaben sich auch Unterschiede in der Morphologie der abgeschiedenen Filme. Es zeigte sich weiterhin, dass im Fall von Eosin Y Filme mit einer schlechteren Kristallinität entstehen als in Fall von Merbromin als Additiv. Durch den Einsatz von o-, m- und p- Dihydroxibenzol konnte gezeigt werden, dass es nur dann einen Einfluss auf die Morphologie gibt, wenn sich die Hydroxidgruppen in *ortho* Stellung befinden. Die dabei entstandene Zinkoxid Morphologie ist nicht von der mit Merbromin als Additiv zu unterscheiden. Daher kann Merbromin durch Brenzcatechin ersetzt werden.

Elektroabscheidungen unter dem Einfluss von hydroxidfunktionalisierten Additiven

4.1. Einleitung

In Kapitel 3 wurde beschrieben, dass durch Zugabe von Eosin Y während der Elektroabscheidung eine Beeinflussung der Morphologie der Zinkoxidfilme stattfindet. Loewenstein *et al.* haben Zinkoxidfilme, die in Gegenwart von Eosin Y abgechieden wurden auch deren Porosität untersucht. Sie stellten fest, dass die dabei entstandenen Poren sich in einer Größenordnung von etwa 10 nm bewegen [51, 52].

Durch die geeignete Wahl von Additiven bei der Elektroabscheidung sollte es möglich sein die Porengröße zu variieren. Werden größere Additivmolekülen als Eosin Y in den Zinkoxidfilm eingebaut, ist nach deren Desorption eine Zunahme der Porendurchmesser zu erwarten. Um eine Kontrolle über die Porengröße zu erhalten, ist es sinnvoll Additive einzusetzen, die möglichst selbst genau definierte Größen haben. Im folgenden ist daher zu prüfen, ob sich hyperverzweigte Polyglycerole (PG, s. Abb. 4.1) als solche Additive mit leicht zu varrierenden Molekülgrößen eignen. Die große Anzahl an Hydroxidgruppen der PG, ermöglicht ein Wechselwirken sowohl mit den Zinkionen in Lösung, als auch mit der Oberfläche des Zinkoxids. Das Hauptaugenmerk beruht auf der Fragestellung, ob die Morphologie des Zinkoxidfilms durch Anwesenheit der PG signifikant beeinflusst werden kann.

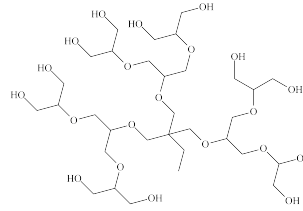


Abbildung 4.1.: Beispielstruktur für ein hyperverzweigtes Polyglycerin.

4.2. Experimentelle Details

Die Elektroabscheidung erfolgte unter den in Abschnitt 2.2 beschriebenen Standardbedingungen. Als Additive wurden hyperverzweigte Polyglycerine in unterschiedlichen Molmassen und Konzentrationen eingesetzt für PG630: 630 g/mol und 50 μM , für PG5800: 5800 g/mol und 19 μM , sowie für PG23k: 23000 g/mol und 7 μM .

4.3. Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 4.2 ist ein repräsentativer zeitlicher Verlauf der Stromstärke (a) und der Ladungsmenge (b) dargestellt. Zu Beginn der Abscheidung tritt ein großer Sprung der Stromstärke über einen Bereich von ca. 2 mA auf, der auf die Relaxierung des Systems zurückgeführt werden kann. Danach erreicht der Verlauf direkt ein Plateau in dem sich die Stromstärke nur noch sehr wenig verändert. Entsprechend verläuft die Ladungsmengenkurve weitestgehend über den kompletten Bereich linear. Es scheint also über den gesamten zeitlichen Verlauf der Abscheidung eine gleichmäßige Reduktion stattzufinden.

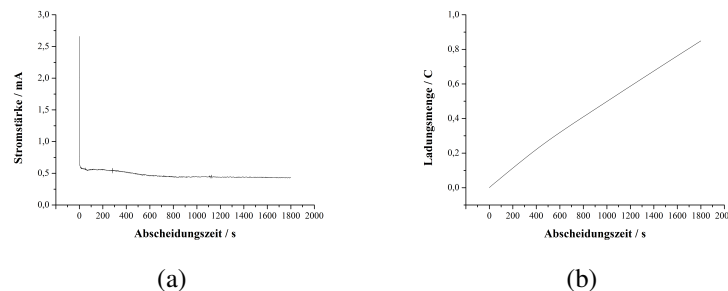


Abbildung 4.2.: Exemplarisch für den zeitlichen Verlauf der Stromstärke I (a) bzw. Ladungsmenge Q (b) gegen die Abscheidungszeit t , am Beispiel von 150 μM PG630 als Additiv.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 4.3 zeigen die Zinkoxidfilme, die in Gegenwart von PG630 mit Konzentrationen von 50 μM (a,b) und 150 μM (c,d) abgeschieden wurden. Es sind ähnlich wie im Fall der Referenzprobe (s. Abb. 2.4) Stäbchen zu erkennen, allerdings sind diese teilweise stark miteinander verwachsen. Zudem sind bei beiden eingesetzten Additivkonzentrationen auch einzelne Stäbchen eine deutlichen Vorzugsorientierung zu erkennen. Ein ähnliches Bild ergibt sich, wenn PG5800 (e,f) oder PG23K (g,h) als Additive eingesetzt werden. Stellenweise tritt eine stärkere Agglomeration der Stäbchen auf, die aber lokal ausgeprägt ist. An anderen Stellen des Substrats sind auch isolierte, nicht orientierte Stäbchen vorhanden. Die Abscheidungen sind also deutlich weniger homogen als bei der Referenzprobe.

Eine ähnlich signifikante Beeinflussung der Morphologie, wie sie in Kap. 3 erzielt wurde, konnte durch Zugabe von PG nicht erzielt werden. Es zeigt sich, dass der Chelateffekt, den Brenzcatechin ausüben kann, nicht durch eine erhöhte Anzahl an Hydroxidgruppen im Fall der PG kompensiert werden kann.

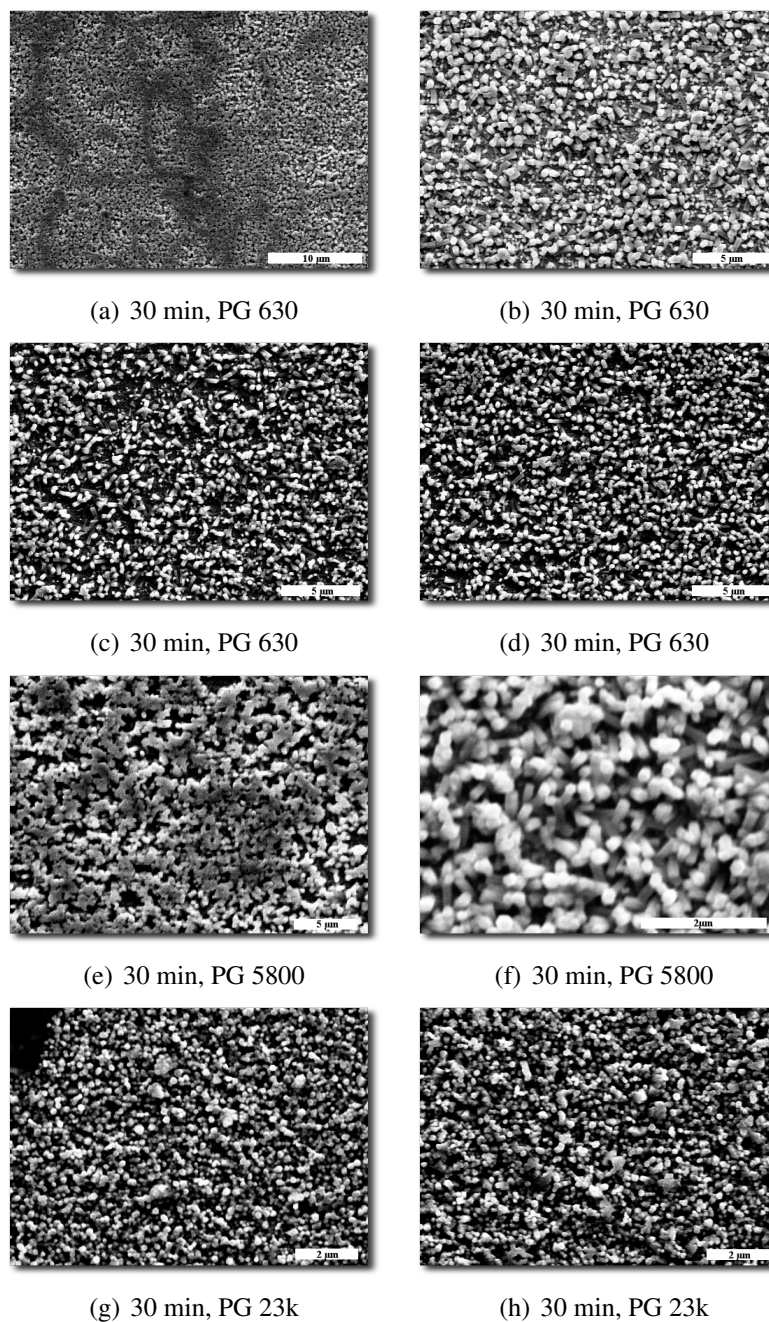


Abbildung 4.3.: REM Aufnahmen eines elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxid Films mit einer PG630 Konzentration von $50 \mu\text{M}$ (a,b) und $150 \mu\text{M}$ (c,d), sowie mit einer PG5800 Konzentration von $19 \mu\text{M}$ (e,f) und einer PG23K Konzentration von $7 \mu\text{M}$ (g,h) in unterschiedlichen Vergrößerungen.

4.4. Zusammenfassung

Der Einfluss von hyperverzweigten Polyglycerinen auf die Morphologie während der Elektroabscheidung von Zinkoxidfilmen wurde untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass es keine signifikanten Unterschiede zur Referenzprobe gibt und der gewünschte Effekt einer Beeinflussung der Morphologie hin zu porösen Filmen nicht erzielt werden konnte. Es konnte in Kapitel 3 bereits gezeigt werden, dass im Falle von Dihydroxibenzolderivaten die Position der Substituenten ausschlaggebend ist für die Beeinflussung der Morphologie. Brenzkatechin kann als Chelatligand fungieren, dieser Effekt konnte nicht durch eine deutlich erhöhte Anzahl an Hydroxidgruppen, wie im Fall von PG, kompensiert werden. Damit sind PG für den Einsatz als Additive während der Elektroabscheidung von Zinkoxid ungeeignet.

Elektroabscheidungen unter dem Einfluss von Carbonsäuren als Additive

5.1. Einleitung und Zielsetzung

In Kapitel 3.3.3 konnte bereits gezeigt werden, dass die Komplexierungseigenschaften der Additive einen deutlichen Einfluss auf die Morphologie der abgeschiedenen Zinkitfilme haben. Ausschließlich Brenzkatechin kann als Chelatligand fungieren und die Morphologie beeinflussen. In diesem Fall dienen Hydroxidgruppen als funktionelle Gruppen, jedoch zeigte der Einsatz von hyperverzweigten Polyglycerinen keinen Einfluss auf die Morphologie des Zinkits (s. Kap. 4) weshalb diese ungeeignet sind. Ein ähnliche Beobachtung wurde bereits von C. Boeckler *et al.* beschrieben: Hier wurde der Einfluss von Monosacchariden auf die Morphologie von Zinkoxid untersucht und festgestellt, dass mit Glucose als Additiv keine Veränderung erzielt werden konnte. Wurde jedoch Glucuronsäure zugefügt, konnte die Morphologie beeinflusst werden [53]. Der einzige Unterschied zwischen Glucose und Glucuronsäure besteht in dem Austausch einer Hydroxidgruppe gegen eine Carboxylgruppe. Auch im Fall der Xanthenfarbstoffe fungieren Carboxylgruppen als Ankergruppen. Bereits eine einzelne Carboxylgruppe kann als Chelatligand fungieren (s. Abb. 5.1), was zu deutlich stärkeren Komplexen als mit Hydroxidgruppen führt und dadurch auch ein anderer Einfluss auf die Morphologie zu erwarten ist. Dieser Effekt sollte durch mehrere geeignete funktionelle Gruppen verstärkt werden können. Eine, neben den Sacchariden, weitere in der Natur verbreitete Stoffklasse sind

die Aminosäuren (AS).

Von den aus der Natur bekannten Aminosäuren eignen sich v.a. saure Aminosäuren, da sich unpolare AS nicht im wässrigen Medium lösen und basische Aminosäuren dazu führen, dass Zinkhydroxid aus der Lösung ausfällt und die Abscheidung auf dem Substrat erschwert. Aminosäuren haben neben den bereits diskutierten Carboxylgruppen eine Aminogruppe, die ebenfalls mit Zinkionen in Wechselwirkung treten kann. Als Aminosäure wird im folgenden Asparaginsäure (Asp) als Additiv eingesetzt. Im Folgenden soll daher der Einfluss von Asparaginsäure und, zum näheren Verständnis, von strukturell ähnlichen Molekülen auf die Morphologie von Zinkoxid untersucht werden.

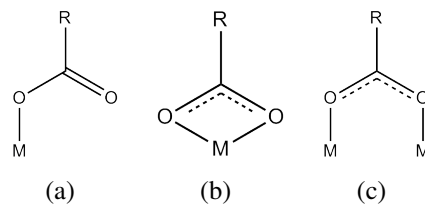


Abbildung 5.1.: Unterschiedliche Bindungsmodelle von Carbonsäuren an Metallionen: Ein-zähnig an ein Metallion (a), zwei-zähnig (b) an ein Metallion oder zwei-zähnig an zwei Metallionen (c).

Ausgehend von Asparaginsäure soll der Einfluss ein die Morphologie von vier wichtige Faktoren untersucht werden (s. Abb. 5.2):

Zuerst soll der Einfluss der Position der Aminogruppe variiert werden, um die Komplexeigenschaften zu ändern. Dazu soll der Einfluss von 4-Aminobuttersäure untersucht und mit 2-Aminobuttersäure verglichen werden (I). Des Weiteren soll die Komplexeierungsgeometrie bei der Ausbildung eines „Kopf-Schwanz“ Komplexes variiert werden. Durch Einführung einer Doppel- bzw. Dreifachbindung wird die Ausbildung eines ringförmigen Komplexes erschwert, da sich der Winkel zwischen beiden Ankergruppen vergrößert (II). Dazu sollen Maleinsäure und Acetylendicarbonsäure als Additive eingesetzt werden. In einem dritten Block soll die Säurestärke mittels Austausch des α Substituenten variiert werden (III). Daher soll die Aminogruppe von Asparaginsäure wegfallen, bzw. durch einen Methyl- oder einen Bromsubstituenten ersetzt und ein daraus folgender Einfluss auf die Morphologie des Zinkits untersucht werden. In einem letzten Block soll dann die Komplexbildungskonstante durch zusätzliche Carboxylgruppen erhöht werden (IV).

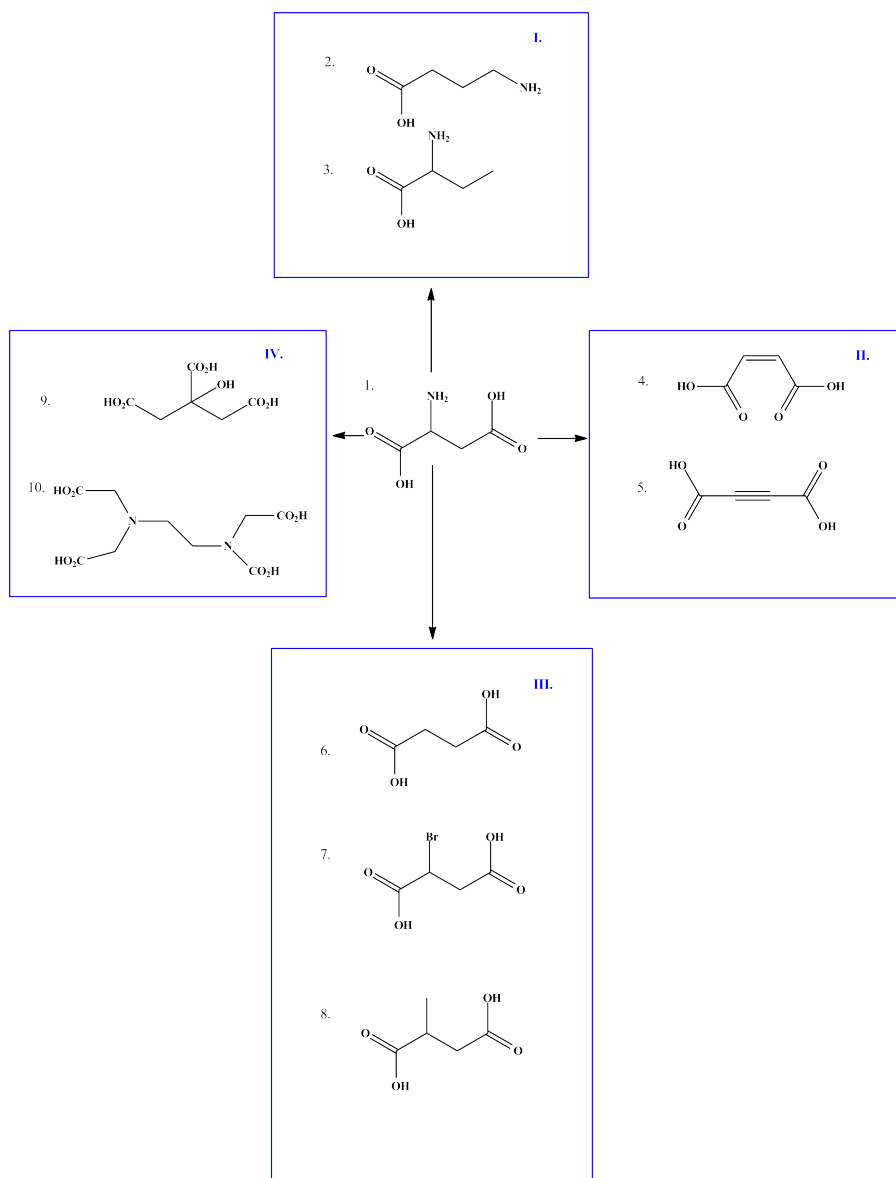


Abbildung 5.2.: Schematische Darstellung der einzelnen Additivgruppen.

5.2. Experimentelle Details

Die Elektroabscheidung erfolgte weitestgehend unter den in Abschnitt 2.2 beschriebenen Standardbedingungen. Die Konzentrationen der Additive in der Abscheidungslösung betragen in den meisten Fällen 150 μM . In einigen Fällen wurde die Konzentration jedoch variiert, dies wird an der entsprechenden Stelle diskutiert. Alle eingesetzten Additive wurden von Sigma Aldrich bezogen.

5.3. Ergebnisse und Diskussion

5.3.1. Asparaginsäure als Additiv

In Abb. 5.3 ist die Strukturformel von Asparaginsäure (Asp) dargestellt. Es wurde bereits in Kapitel 5.1 diskutiert, dass Asp zwei Carboxyl- und eine Aminogruppe besitzt und daher in der Lage ist stabile Zinkkomplexe zu bilden. Die pK_S -Werte liegen bei $\text{pK}_{S1} = 1,99$, $\text{pK}_{S2} = 3,9$ und $\text{pK}_{S3} = 9,9$. Neben dem Einfluss auf die Morphologie ganz im Allgemeinen, soll auch der Einfluss beider Stereoisomere und der Einfluss der eingesetzten Konzentrationen untersucht werden.

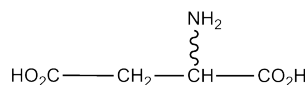


Abbildung 5.3.: Strukturformel von (D,L)- Asparaginsäure.

Abb. 5.4 zeigt den zeitlichen Verlauf der Stromstärke und der Ladungsmenge während der Abscheidung. Zu Beginn ist der bereits diskutierte Sprung aufgrund der Relaxierung des Systems zu erkennen. Im Anschluss bleibt die Stromstärke nahezu konstant und steigt nach ca. 300 s sogar leicht an, ab 800 s bleibt der Verlauf konstant. Dementsprechend nimmt die zeitliche Änderung der Ladungsmenge pro Intervall zwischenzeitlich zu (Steigung wird größer). Ab dem Plateau verläuft die Kurve linear.

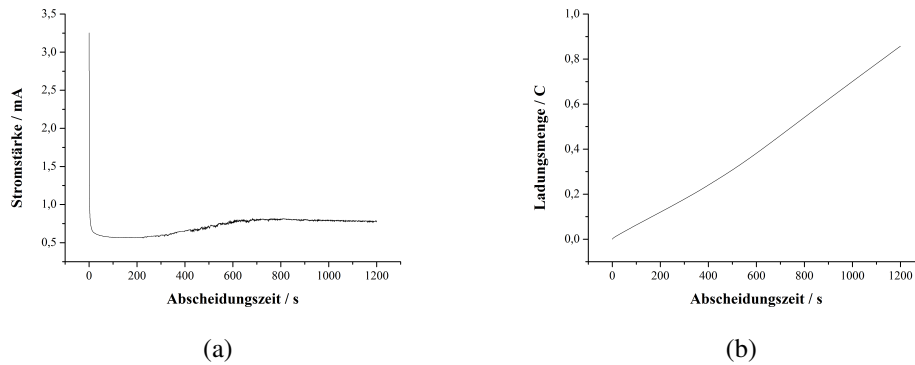


Abbildung 5.4.: Auftragung Stromstärke I (a) bzw. Ladungsmenge Q (b) gegen die Abscheidungszeit t , mit $150 \mu\text{M}$ Asparaginsäure als Additiv.

Aus den REM Aufnahmen (s. Abb. 5.5) ist zu erkennen, dass sich die Morphologie des Zinkoxidfilms deutlich von der Referenzprobe (s. Abb. 2.4) unterscheidet. Abb. 5.5 (a) zeigt, dass das Substrat zu einem großen Teil bedeckt ist. In den Vergrößerungen ist keine ausgeprägte stäbchen- oder knollenförmige Morphologie erkennbar, sondern eine Vielzahl an kleinen Würfeln und Ansätze von Stäbchen mit einer hexagonalen Grundstruktur. Allerdings ist deren Wachstum senkrecht zu dem Substrat nur sehr schwach ausgeprägt und scheint daher gehemmt zu sein. Bereits mit bloßem Auge ist zu erkennen, dass die abgeschiedenen Filme deutlich dünner sind als die der Referenzproben. Die Schichtdicke ist für eine genaue Bestimmung mittels des Lasermikroskops zu gering.

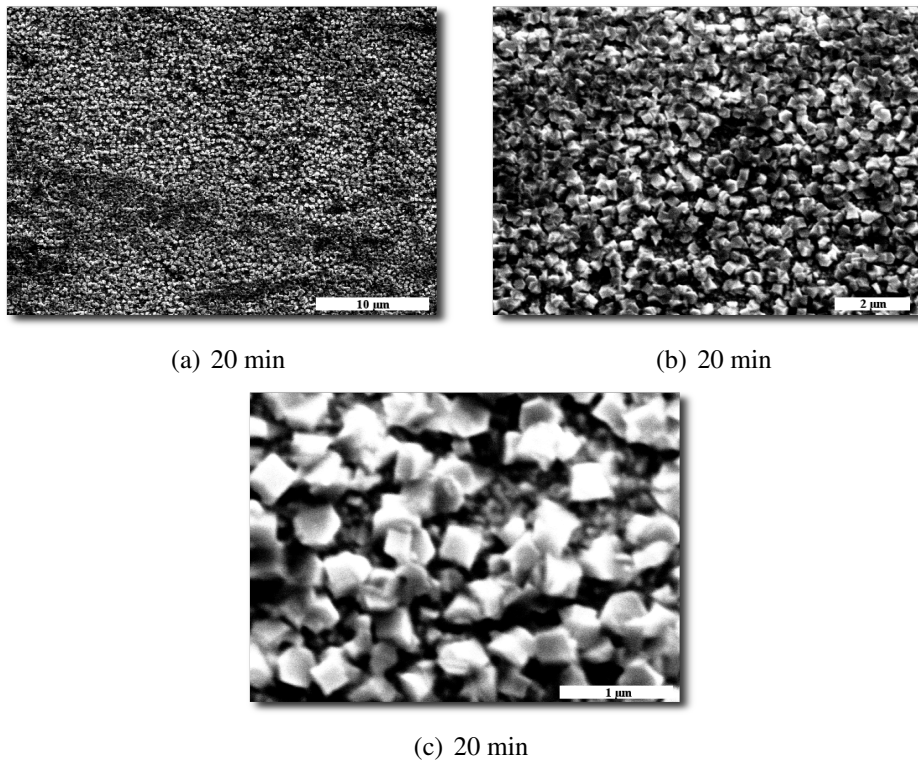


Abbildung 5.5.: REM Aufnahmen eines für 20 min elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxid Films mit einer (D,L)- Asparaginsäure Konzentration von $150 \mu\text{M}$ in verschiedenen Vergrößerungen.

Das Diffraktogramm in Abb. 5.6 (a) zeigt die gemessenen Reflexe von Kassiterit (mit * markiert) und Zinkit (schwarz), die berechneten Reflexe (rot) und die zugehörige Differenzkurve (blau). Der Zinkitfilm hat eine Kristallitgröße von ca. 24,2 nm und zeigt einer Textur in Richtung der c-Achse (b).

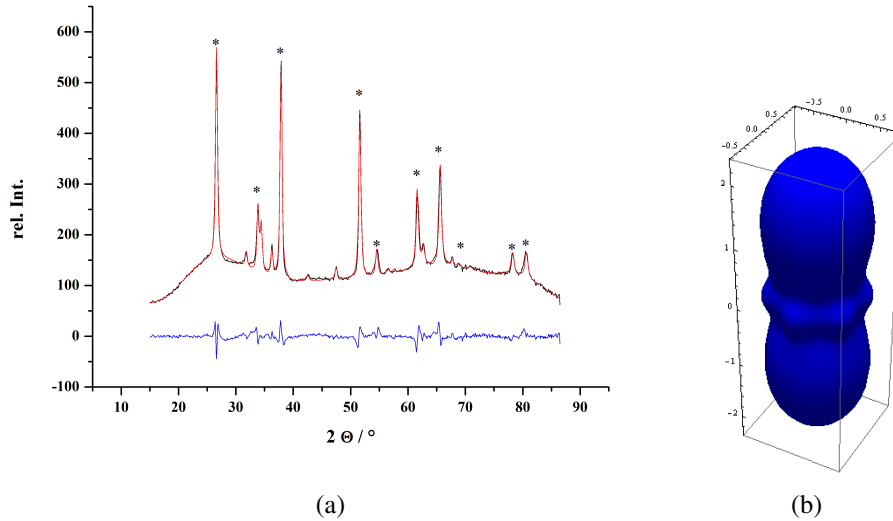


Abbildung 5.6.: Diffraktogramm und Vollprofilanpassung (nach Rietveld) eines FTO Trägers (Reflexe mit * markiert) mit Zinkoxidfilm mit Asparaginsäure als Additiv (a), schwarz: Messung, rot: Rechnung blau: Differenz und graphische Darstellung der Textur (b).

Ein Vergleich der gebildeten Zinkoxid Morphologien, jeweils mit den einzelnen Stereoisomeren der Asparaginsäure als Additiv, ist in Abb. 5.7 dargestellt. Es ist kein Unterschied im Einfluss der Enantiomere auf die Morphologie zu erkennen. Alle Bilder zeigen überwiegend würfelförmig abgeschiedenes Zinkoxid. Die dichtere Bedeckung des Substrats bei diesen Proben (im Vergleich zu Abb. 5.5) ist auf die längeren Abscheidungszeiten zurückzuführen (30 min und 60 min).

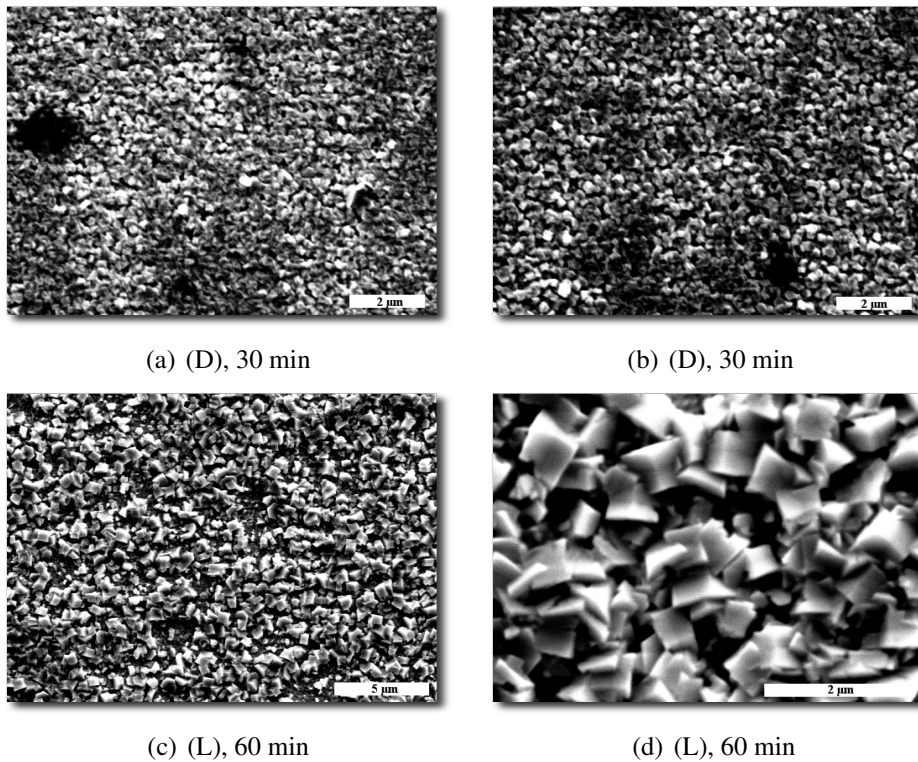


Abbildung 5.7.: REM Aufnahmen eines elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxid Films mit einer (D) (a,b) bzw. (L) (c,d) - Asparaginsäure Konzentration von $150 \mu\text{M}$ in unterschiedlichen Vergrößerungen.

Wird die Konzentration auf $100 \mu\text{M}$ reduziert, sind bei einer Abscheidungsdauer von 20 bzw. 30 min keine Würfel vorhanden. Stattdessen ist eine dichte Schicht aus Plättchen (s. Abb. 5.8 (a-d)) vorhanden, bei deren hexagonalen Morphologie die Grundstruktur des Zinkits gut zu erkennen ist. Die Plättchen zeigen keinerlei Vorzugsorientierung auf. Bei einer Abscheidungsdauer von nur jeweils 10 min sind keine Plättchen zu erkennen, sondern wiederum würfelförmige Abscheidungen bis hin zu verkürzten Stäbchen (e und f). Dies deutet darauf hin, dass zu Beginn der Abscheidung noch einzelne würfelförmige Zinkitkristalle wachsen, die nach längerer Abscheidungsdauer zu Plättchen zusammen wachsen.

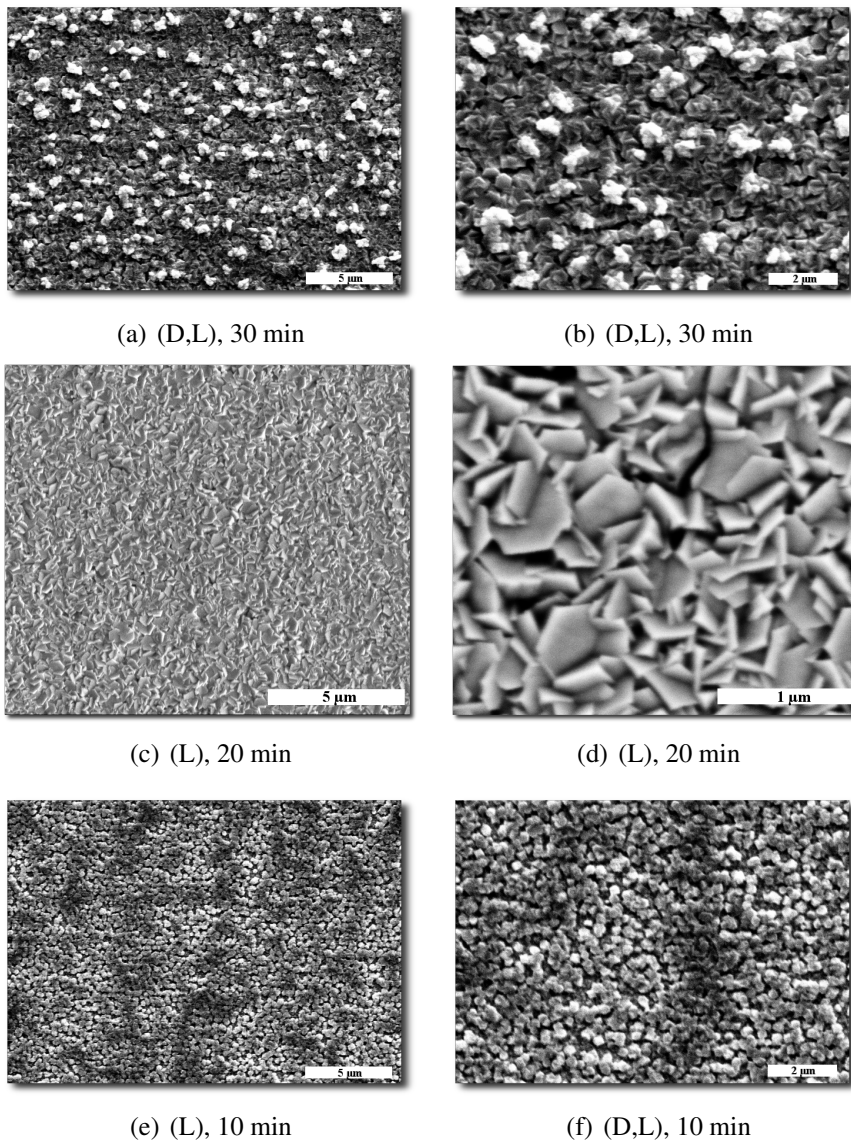
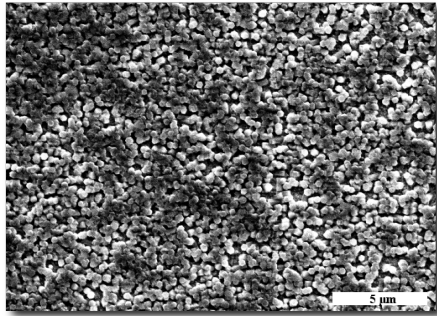
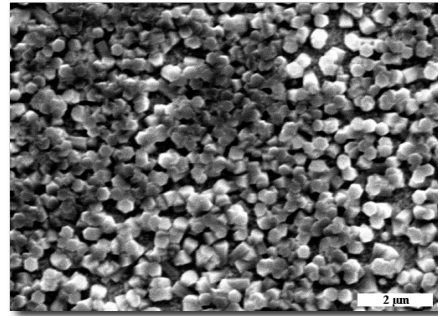


Abbildung 5.8.: REM Aufnahmen eines elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxid Films mit einer Konzentration von $100 \mu\text{M}$ an (L)- (c-,e) bzw. (D,L)- (a,b,f) Asparaginsäure und unterschiedlichen Abscheidungszeiten in unterschiedlichen Vergrößerungen.

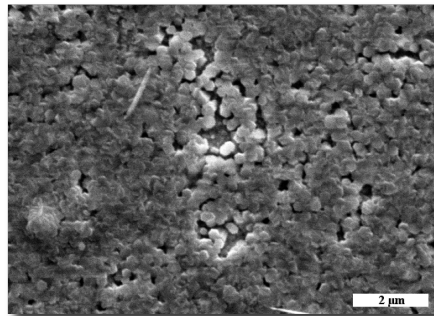
Eine erneute Verringerung der Konzentration auf $50 \mu\text{M}$ führt zu den in Abb. 5.9 dargestellten Morphologien. Diese haben eine stärkere Ähnlichkeit mit der Referenzprobe, die hexagonale Grundstruktur ist gut erkennbar, die einzelnen Stäbchen sind teilweise miteinander verwachsen (a und b). Das Additiv zeigt bei dieser Konzentration somit keinen Einfluss mehr auf die Morphologie. In Abb. 5.9 (c) ist in der Mitte eine unbedeckte Stelle des Substrats zu erkennen, an deren Rand sich einzelne Stäbe befinden. Je größer der Abstand zu diesem Defekt wird, desto besser sind die verwachsenen Plättchen zu erkennen.



(a) (L), 10 min



(b) (L), 10 min



(c) (L), 20 min

Abbildung 5.9.: REM Aufnahmen eines elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxid Films mit einer (L) Asparaginsäure Konzentration von $50 \mu\text{M}$ nach unterschiedlichen Abscheidungszeiten in unterschiedlichen Vergrößerungen.

5.3.2. 4-Aminobuttersäure als Additiv

Die Strukturformel der 4-Aminobuttersäure (4ABS) ist Abb. 5.10 zu entnehmen. Mit einem pK_{S1} Wert von 4,03 handelt es sich um eine schwache Säure bei der die Aminogruppe nicht vollständig protoniert vorliegt und sich an einem Zinkkomplex beteiligen kann.

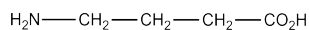
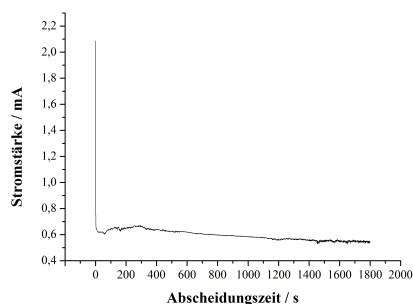
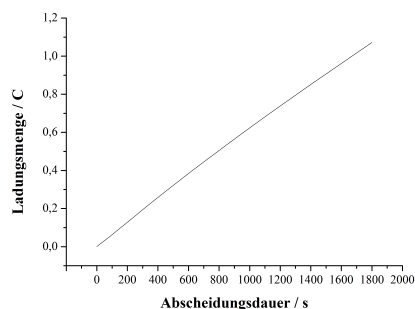


Abbildung 5.10.: Strukturformel von 4-Aminobuttersäure.

Weder der zeitliche Verlauf der Stromstärke (s. Abb. 5.11) noch der der Ladungsmenge zeigen Auffälligkeiten. Der leicht schwankende Verlauf der Stromstärke zu Beginn ist auf externe Störungen des Stromkreises zurückzuführen. Dadurch ist der Beginn des Plateaus nicht eindeutig zuzuordnen. Der zeitliche Verlauf der Ladungsmenge verläuft nahezu über den kompletten Bereich linear.



(a)



(b)

Abbildung 5.11.: Auftragung Stromstärke I (a) bzw. Ladungsmenge Q (b) gegen die Abscheidungszeit t , mit $150 \mu\text{M}$ 4-Aminobuttersäure als Additiv.

Die REM Aufnahmen (s. Abb. 5.12) lassen eine stäbchenförmige Morphologie erkennen. Die Orientierung der Stäbchen verläuft weitestgehend senkrecht bis leicht schräg bezogen auf die Substratoberfläche. An manchen Stellen sind die Stäbchen miteinander verwachsen und daher ist die Morphologie des Films der der Referenzprobe (s. Abb. 2.4) sehr ähnlich.

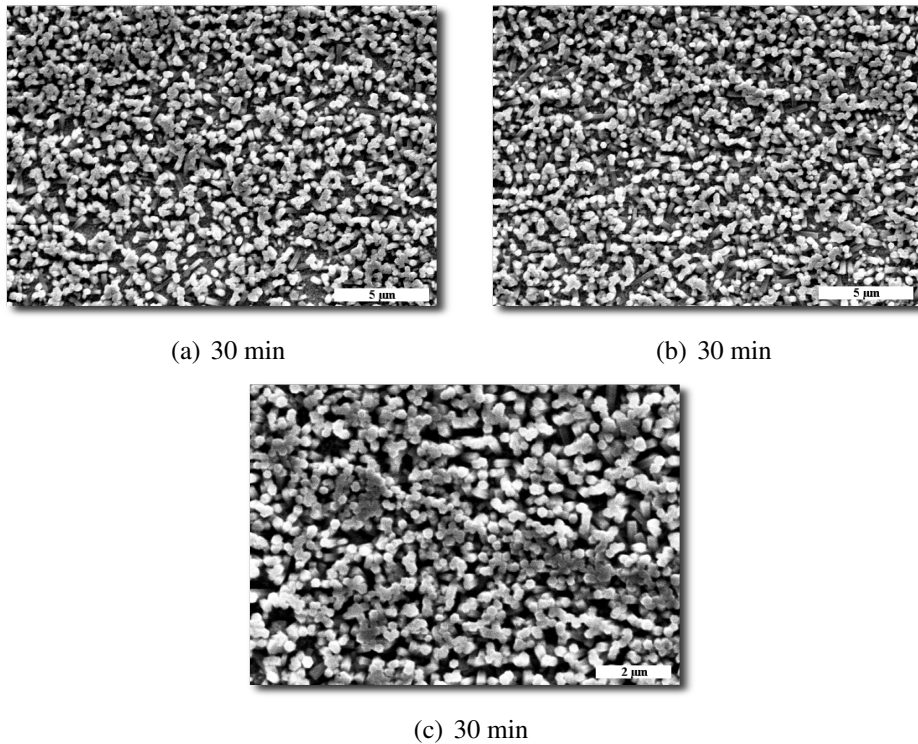


Abbildung 5.12.: REM Aufnahmen eines elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxid Films mit einer 4-Aminobuttersäure Konzentration von $150 \mu\text{M}$ in unterschiedlichen Vergrößerungen.

Das in Abb. 5.13 dargestellte Diffraktogramm zeigt die Reflexe von Kassiterit (mit * markiert) und Zinkit. Eine Beeinflussung der Morphologie oder der Phase des Films durch 4-Aminobuttersäure als Additiv tritt nicht auf. Die Kristallitgröße des Zinkits liegt bei 46,8 nm und ist damit genau wie die Textur in Richtung der c-Achse ähnlich wie bei der Referenzprobe (s. Abb. 2.5).

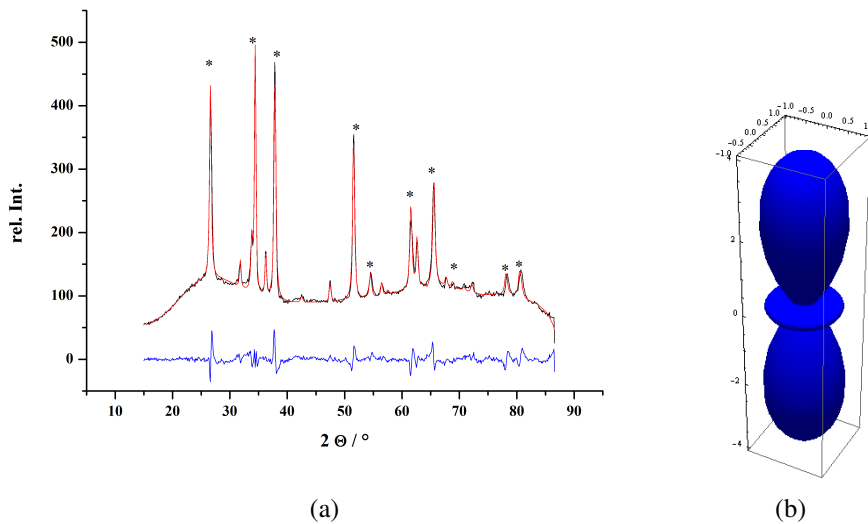


Abbildung 5.13.: Diffraktogramm und Vollprofilanpassung (nach Rietveld) eines FTO Trägers (Reflexe mit * markiert) mit Zinkoxidfilm und 4-Aminobuttersäure als Additiv (a), schwarz: Messung, rot: Rechnung blau: Differenz und graphische Darstellung der Textur (b).

5.3.3. 2-Aminobuttersäure

2-Aminobuttersäure (2ABS) (s. Abb. 5.14) hat im Vergleich zur isomeren 4-Aminobuttersäure einen geringeren pK_{S1} Wert von 2,28 und ist somit eine stärkere Säure. Ihre Struktur ist der der Asparaginsäure ähnlicher als die der 4-Aminobuttersäure, bei der nicht nur eine Carboxylgruppe fehlt, sondern auch die Position der Aminogruppe verändert ist. Eine Ausbildung eines ringförmigen Zinkkomplexes ist allerdings nicht möglich.

Der zeitliche Verlauf der Stromstärke in Abb. 5.15 zeigt zu Beginn einen Sprung durch eine Relaxierung, steigt danach kurzzeitig an und sinkt anschließend langsam ab, bis nach einer Abscheidungsdauer von ca. 600 s ein Plateau erreicht wird. Entsprechend ist ab diesem Zeitpunkt der zeitliche Verlauf der Ladungsmenge linear.

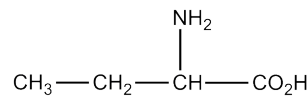


Abbildung 5.14.: Strukturformel von 2-Aminobuttersäure.

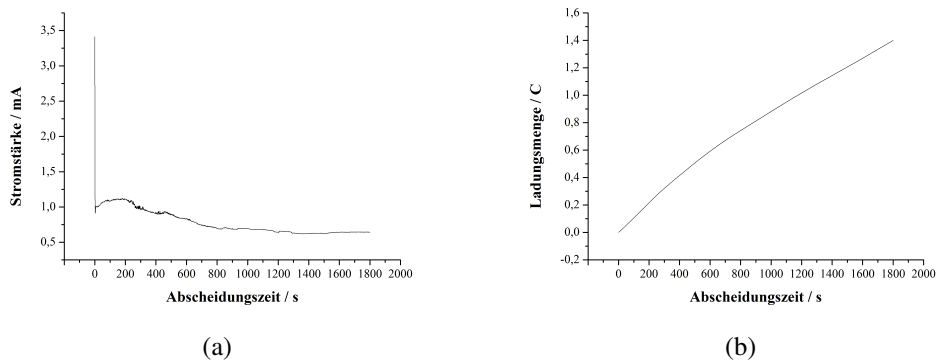


Abbildung 5.15.: Auftragung Stromstärke I (a) bzw. Ladungsmenge Q (b) gegen die Abscheidungszeit t , mit $150 \mu\text{M}$ 2-Aminobuttersäure als Additiv.

Die REM Bilder in Abb. 5.16 zeigen eine nicht ganz vollständige Bedeckung des Substrats. Es sind sowohl einzelne als auch horizontal miteinander verwachsene Stäbchen zu erkennen. Die Morphologie unterscheidet sich somit nicht signifikant von der der Referenzprobe (s. Abb. 2.4).

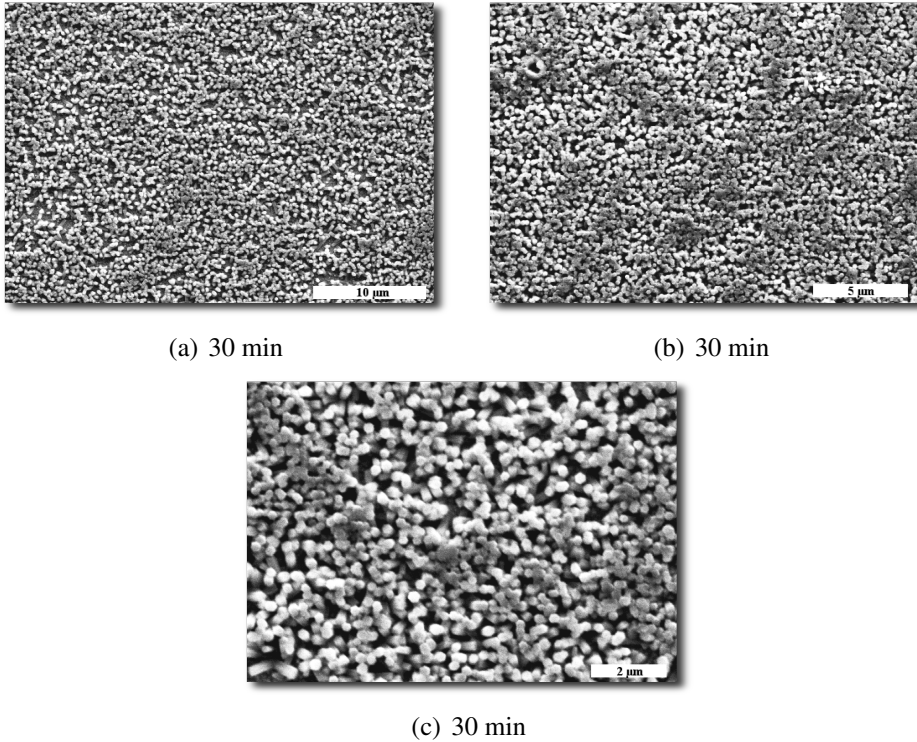


Abbildung 5.16.: REM Aufnahmen eines elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxid Films mit einer 2-Aminobuttersäure Konzentration von $150 \mu\text{M}$ in unterschiedlichen Vergrößerungen.

Die Reflexe des in Abb. 5.17 dargestellten Diffraktogramms können Kassiterit (mit * markiert) und Zinkit zugeordnet werden. Die Kristallitgröße des Zinkitfilms liegt bei 30,7 nm, die Textur ist in Richtung der c-Achse ausgeprägt.

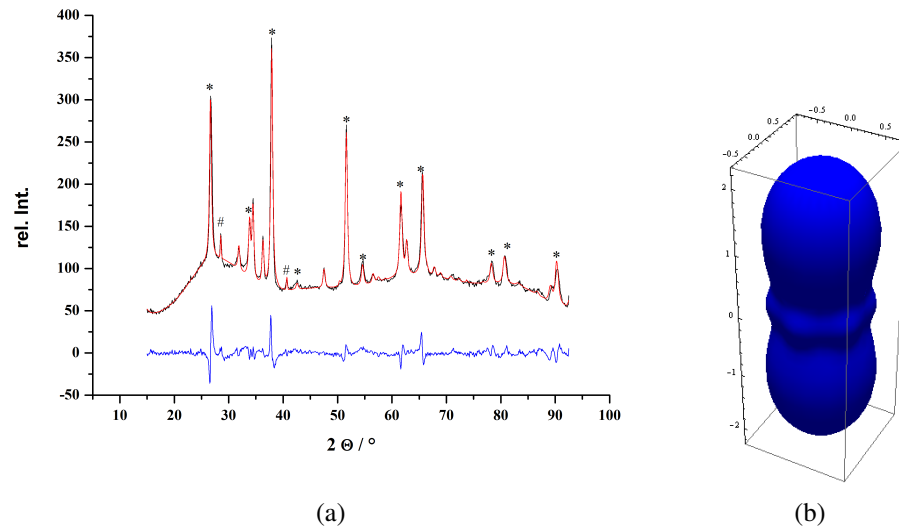


Abbildung 5.17.: Diffraktogramm und Vollprofilanpassung (nach Rietveld) eines FTO Trägers (Reflexe mit * markiert) mit Zinkoxidfilm mit 2-Aminobuttersäure als Additiv (a), schwarz: Messung, rot: Rechnung blau: Differenz und graphische Darstellung der Textur (b).

5.3.4. Maleinsäure als Additiv

Durch die Doppelbindung in Malein- (MS) (s. Abb. 5.18) bzw. Fumarsäure wird der Bindungswinkel zwischen beiden Carboxylgruppen im Vergleich zur Einfachbindung erhöht und dadurch die Bildung eines Rings bei der Komplexbildung eines Zinkions erschwert. Fumarsäure eignet sich nicht als Additiv, da die Löslichkeit im wässrigen Medium zu gering ist und ein Chelateffekt nicht zu erwarten ist.

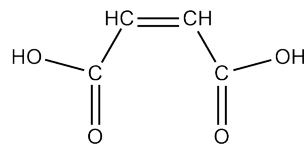


Abbildung 5.18.: Strukturformel von Maleinsäure.

Der zeitliche Verlauf der Stromstärke (s. Abb. 5.19) ist nach der Relaxierung zunächst konstant bis zu einer Abscheidungszeit von etwa 600 s. Danach sinkt die Stromstärke über die verbleibende Abscheidungszeit um etwa 0,5 mA. Dies ist ein gegensätzlicher Verlauf zur Referenzprobe (s. Abb. 2.3), bei der die Stromstärke zuerst leicht abfällt und danach ein Plateau erreicht. Dies spricht dafür, dass sich der Widerstand innerhalb der ersten 10 min nicht signifikant ändert. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass innerhalb der ersten 10 min das Wachstum oder sogar die Inselbildung gehemmt ist. Erst danach wird das Substrat vollständig bedeckt wodurch der Widerstand ansteigt.

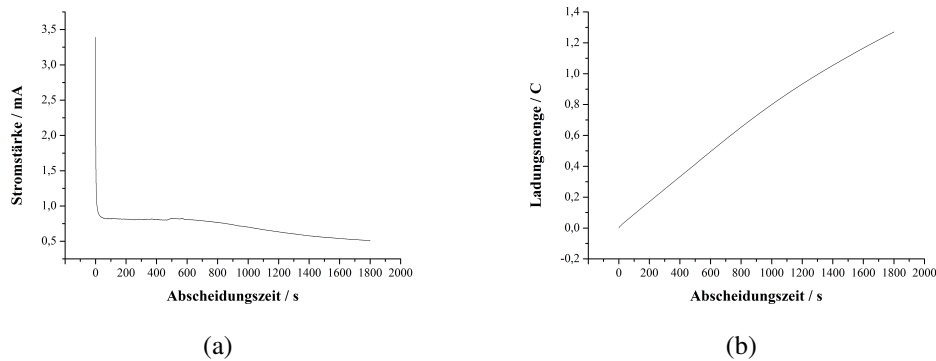


Abbildung 5.19.: Auftragung Stromstärke I (a) bzw. Ladungsmenge Q (b) gegen die Abscheidungszeit t , mit $150 \mu\text{M}$ Maleinsäure als Additiv.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 5.20 zeigen eine vollständige Bedeckung des Substrats. Die Morphologie des Films unterscheidet sich deutlich von der der Referenzprobe (s. Abb. 2.4), denn es sind keine einzelnen Stäbchen erkennbar, stattdessen besteht der Film weitestgehend aus anisotropen Quadern. Damit besteht ein deutlicher Unterschied zu den von Asparaginsäure gebildeten Würfeln (s. Abb. 5.5).

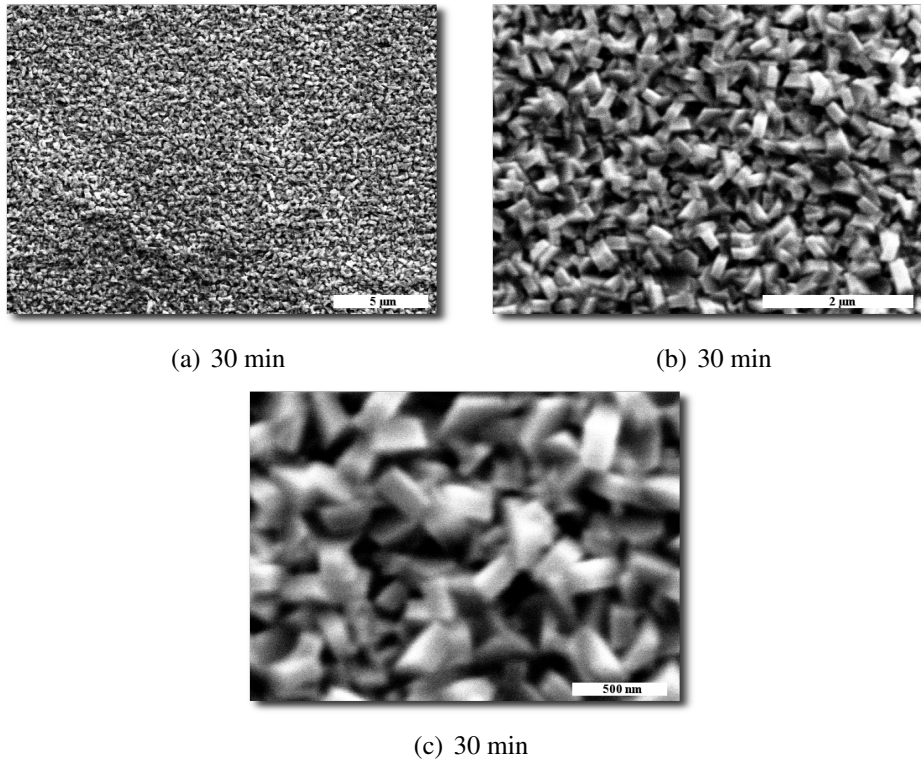


Abbildung 5.20.: REM Aufnahmen eines 30 min elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxid Films und einer Maleinsäure Konzentration von $150 \mu\text{M}$ in unterschiedlichen Vergrößerungen.

Das Diffraktogramm in Abb. 5.21 zeigt das gemessene (schwarz), und das berechnete (rot Diffraktogramm und mit der zugehörigen Differenzkurve (blau) eines Zinkoxid Films mit Maleinsäure als Additiv. Die Reflexe können Kassiterit und Zinkit zugeordnet werden. Das Diffraktogramm wurde nach dreistündigem Tempern bei 350 °C aufgenommen, um organische Rückstände zu beseitigen. Die Kristallitgröße des Zinkitfilms beträgt 16,6 nm und ist somit deutlich kleiner als bei der Referenzprobe (40,2 nm). Aus der graphischen Darstellung der Textur (b) ist zu erkennen, dass die Textur in Richtung der c-Achse im Vergleich zur Referenzprobe (s. Abb. 2.5 (b)) schwächer ausgeprägt ist und Anteile in Richtung der beiden anderen Achsen aufweist.

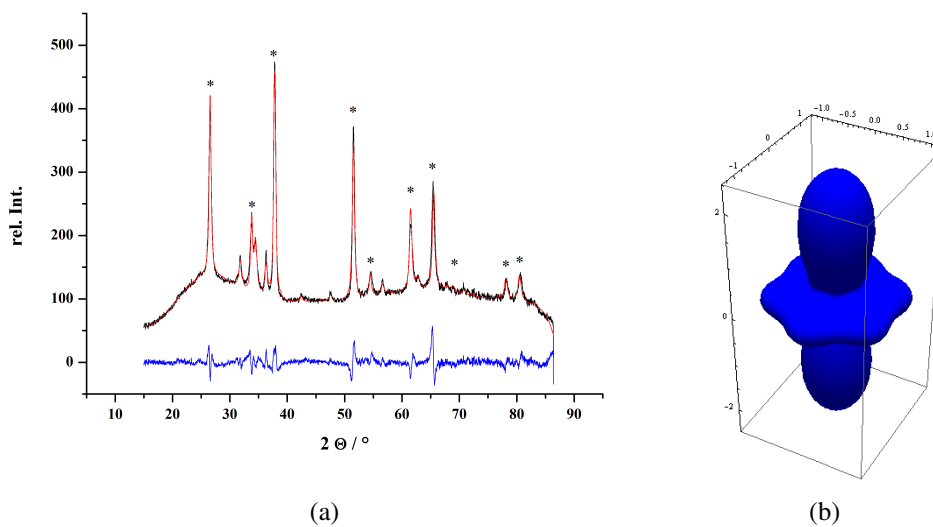


Abbildung 5.21.: Diffraktogramm und Vollprofilanpassung (nach Rietveld) eines FTO Trägers (Reflexe mit * markiert) und Zinkoxidfilm mit Maleinsäure als Additiv (a), schwarz: Messung, rot: Rechnung blau: Differenz und graphische Darstellung der Textur (b).

Durch die Dreifachbindung von Acetylendicarbonsäure (ACS) (s. Abb. 5.22) ist der Bindungswinkel auf 180° erhöht und somit ist es praktisch unmöglich einen ringförmigen Komplex mit einem einzelnen Zinkion als Zentralatom zu bilden.

5.3.5. Acetylendicarbonsäure als Additiv

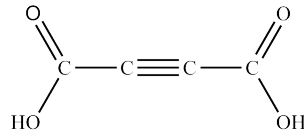


Abbildung 5.22.: Strukturformel von Acetylendicarbonsäure.

Der zeitliche Verlauf der Stromstärke (s. Abb. 5.23) zeigt innerhalb der ersten 1500 s einen deutlich erkennbaren Abfall der Stromstärke um fast ein ganzes Milliampere. Danach steigt die Stromstärke kurzzeitig an und hat nach ca. 2100 s ein Plateau erreicht. Entsprechend zeigt der zeitliche Verlauf der Ladungsmenge keinen linearen Verlauf. Dies ist auf externe Störungen zurückzuführen.

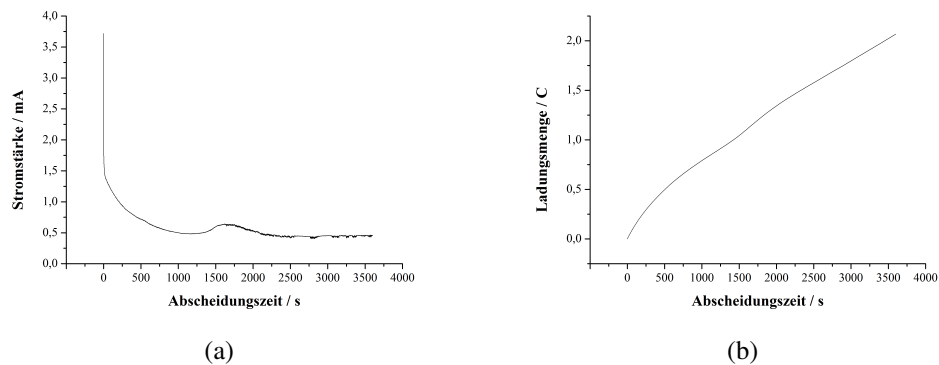


Abbildung 5.23.: Auftragung Stromstärke I (a) bzw. Ladungsmenge Q (b) gegen die Abscheidungszeit t , mit $150 \mu\text{M}$ Acetylendicarbonsäure als Additiv.

Aus den REM Bildern (s. Abb. 5.24) ist zu erkennen, dass das Substrat homogen mit einem Film bewachsen ist ((a) und (b)). Die Bilder (c) und (d) lassen erkennen, dass ein Wachstum von Würfeln und Ansätze von Stäbchen mit hexagonaler Grundfläche eingesetzt hat. Allerdings ist das Wachstum senkrecht zum Substrat trotz einer Abscheidungsdauer von 60 min nicht weit fortgeschritten. Bei einer Abscheidungszeit von nur 20 min oder 30 min findet keine Abscheidung auf dem FTO Träger statt. Dies zeigt, dass das Wachstum durch Zugabe von Acetylendicarbonsäure deutlich gehemmt wird. Die Morphologie wird im Vergleich zur Referenzprobe (s. Abb. 2.4) allerdings nicht deutlich beeinflusst. Eine mögliche Ursache für die Hemmung der Abscheidung könnte der pH-Wert sein. Mit einem pK_S Wert von $pK_{S1} = 0,55$ und $pK_{S2} = 1,78$ [54] handelt es sich um eine starke Säure, deren Protonenzahl auch bei geringer Additivkonzentration ausreicht um eine Abscheidung von Zinkoxid stark zu hemmen.

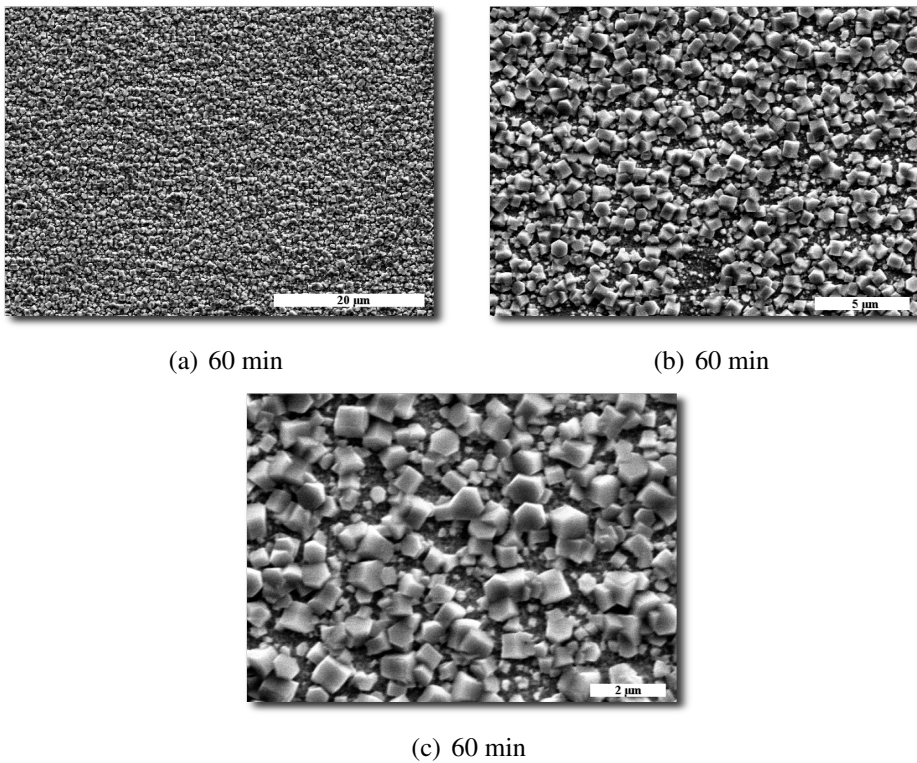


Abbildung 5.24.: REM Aufnahmen eines elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxid Films und einer Acetylendicarbonsäure Konzentration von $150 \mu\text{M}$ in unterschiedlichen Vergrößerungen.

In dem Diffraktogramm in Abb.5.25 (a) sind die Reflexe von Kassiterit und Zinkit zu sehen. Die Kristallitgröße des Zinkitfilms beträgt 5,0 nm und die Textur in Richtung der c-Achse ist nur schwach ausgeprägt (b).

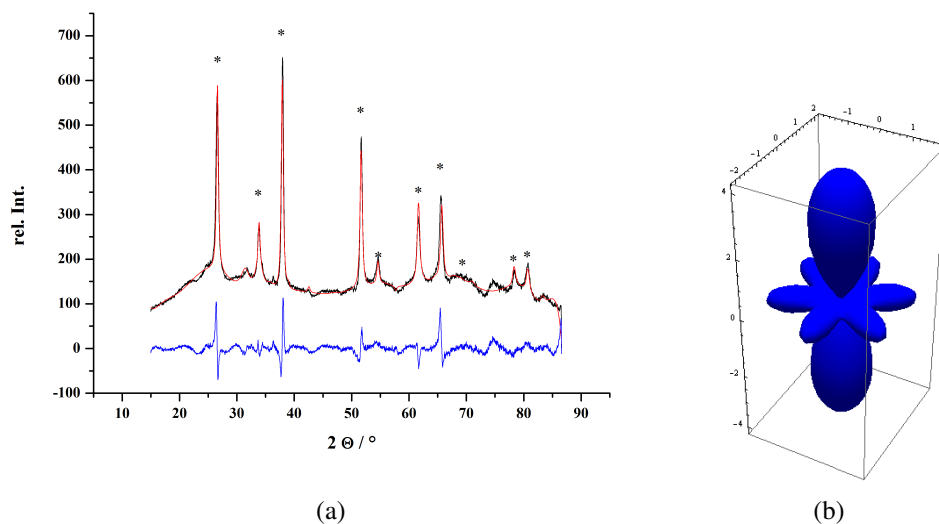


Abbildung 5.25.: Diffraktogramm und Vollprofilanpassung (nach Rietveld) eines FTO Trägers (Reflexe mit * markiert) mit Zinkoxidfilm mit Acetylendicarbonsäure als Additiv (a), schwarz: Messung, rot: Rechnung blau: Differenz und graphische Darstellung der Textur (b).

5.3.6. Bernsteinsäure als Additiv

Bernsteinsäure (BES) unterscheidet sich strukturell von Asparaginsäure durch das Fehlen der Aminogruppe (s. Abb. 5.26). Eine Komplexierung der Zinkionen durch eine Aminogruppe, wie sie bei Asparaginsäure vorkommt [55], ist daher nicht möglich und somit ist ein veränderter Einfluss auf die Morphologie zu erwarten.

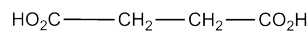


Abbildung 5.26.: Strukturformel von Bernsteinsäure.

Aus dem zeitlichen Verlauf der Stromstärke in Abb. 5.27 ist zu erkennen, dass sich direkt nach dem Relaxierungsschritt ein Plateau ausbildet und die Stromstärke nur noch schwach abfällt. Entsprechend verläuft die Ladungsmengenkurve über die komplette Abscheidungszeit nahezu linear. Somit scheint die Reduktion nicht durch die Filmbildung gehemmt zu werden. Mit dem Auge lässt sich nach der Abscheidung direkt erkennen, dass ein homogener, dicht gepackter Film entstanden ist.

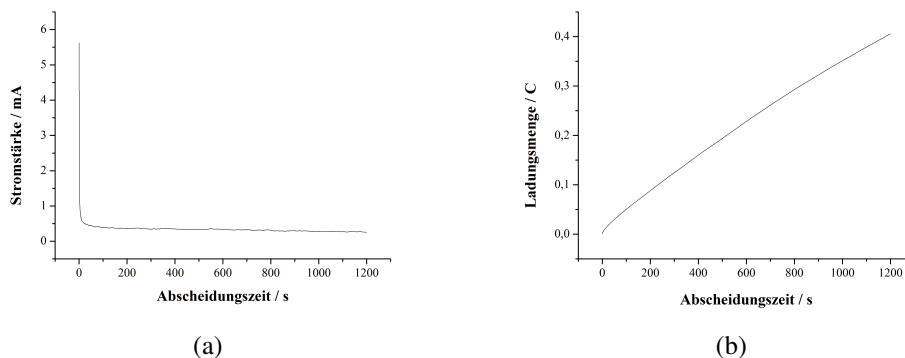


Abbildung 5.27.: Auftragung Stromstärke I (a) bzw. Ladungsmenge Q (b) gegen die Abscheidungszeit t , mit $150 \mu\text{M}$ Bernsteinsäure als Additiv.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (s. Abb. 5.28) zeigen eine im Vergleich zu Standardprobe deutlich veränderte Morphologie des Films (s. Abb. 2.4). Das Übersichtsbild (a) zeigt eine homogene Bedeckung des Substrats, aus den Vergrößerungen ist zu erkennen, dass sich Platten im Mikrometerbereich auf dem Substrat abgeschieden haben. Sie sind weitestgehend senkrecht zum Substrat orientiert. Die vergleichsweise schlechten Kontrastwerte der REM Aufnahmen sind auf Aufladungseffekte aufgrund der geringen Leitfähigkeit des Films zurückzuführen. Alle bisher untersuchten Zinkitfilme zeigten keinen Aufladungseffekt durch den Elektronenstrahl. Dies kann als erster Hinweis darauf gesehen werden, dass der abgeschiedene Film kein oder nur sehr wenig Zinkoxid enthält.

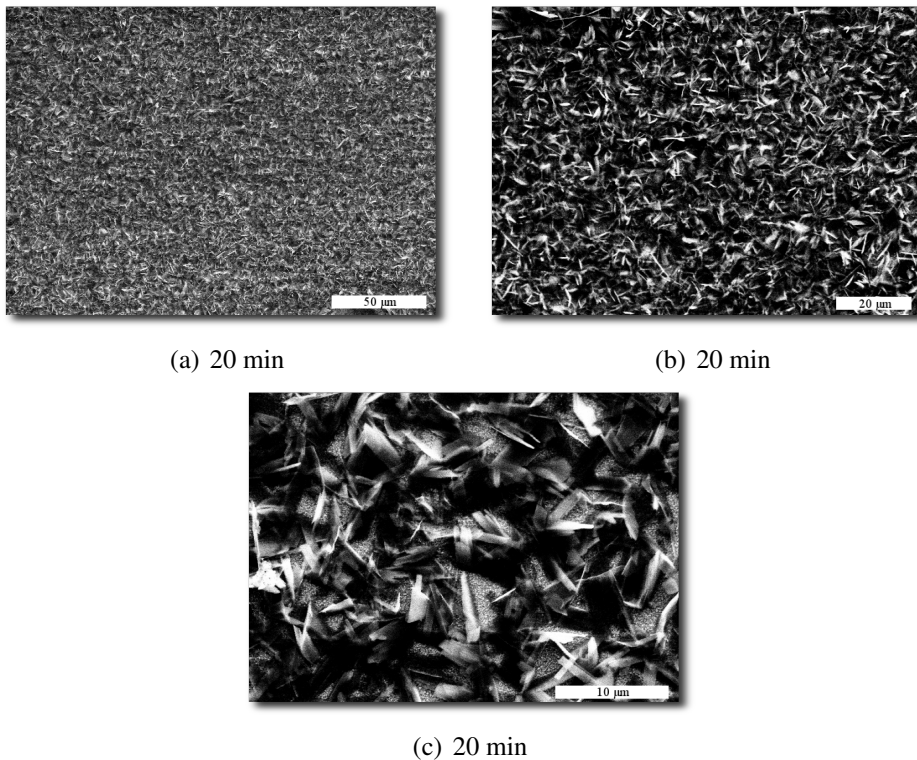


Abbildung 5.28.: REM Aufnahmen eines für 20 min elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxid Films mit einer Bernsteinsäure Konzentration von $150 \mu\text{M}$ in unterschiedlichen Vergrößerungen.

Aus dem in Abb. 5.29 dargestellten Diffraktogramm ist zu erkennen, dass kein Zinkoxid abgeschieden wurde. Die vorhandenen Reflexe können Kassiterit (mit * markiert) und Zinksuccinat zuordnen werden.

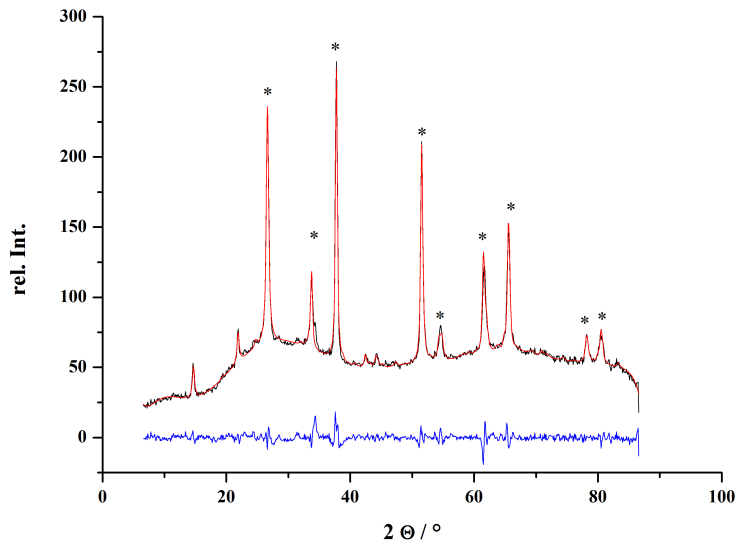


Abbildung 5.29.: Diffraktogramm und Vollprofilanpassung (nach Rietveld) eines FTO Trägers (Reflexe mit * markiert) mit $150 \mu\text{M}$ Bernsteinsäure als Additiv, schwarz: Messung, rot: Rechnung blau: Differenz.

Wird die Konzentration der Bernsteinsäure auf $50 \mu\text{M}$ abgesenkt, ändert sich die Morphologie (s. Abb. 5.30 a und b) des abgeschiedenen Films nicht. In dem zugehörigen Diffraktogramm (s. Abb. 5.31 (a)) sind neben Zinksuccinat und Kassiterit nun auch Reflexe von Zinkoxid zu erkennen. Eine weitere Reduzierung der Konzentration des Additivs auf $5 \mu\text{M}$ (s. Abb. 5.30 c) führt dazu, dass die Morphologie wieder stark an die Referenzprobe (s. Abb. 2.4) erinnert. Im Diffraktogramm (s. Abb. 5.31(b)) sind die Reflexe von Zinkoxid stärker ausgeprägt. Weitere Reflexe können einer Verunreinigung durch geringe Mengen an Kaliumchlorid (Leit-elektrolyt) zugeordnet werden. Ein weiterer Reflex mit einem 2Θ Wert von $\sim 11,5$ konnte nicht identifiziert werden.

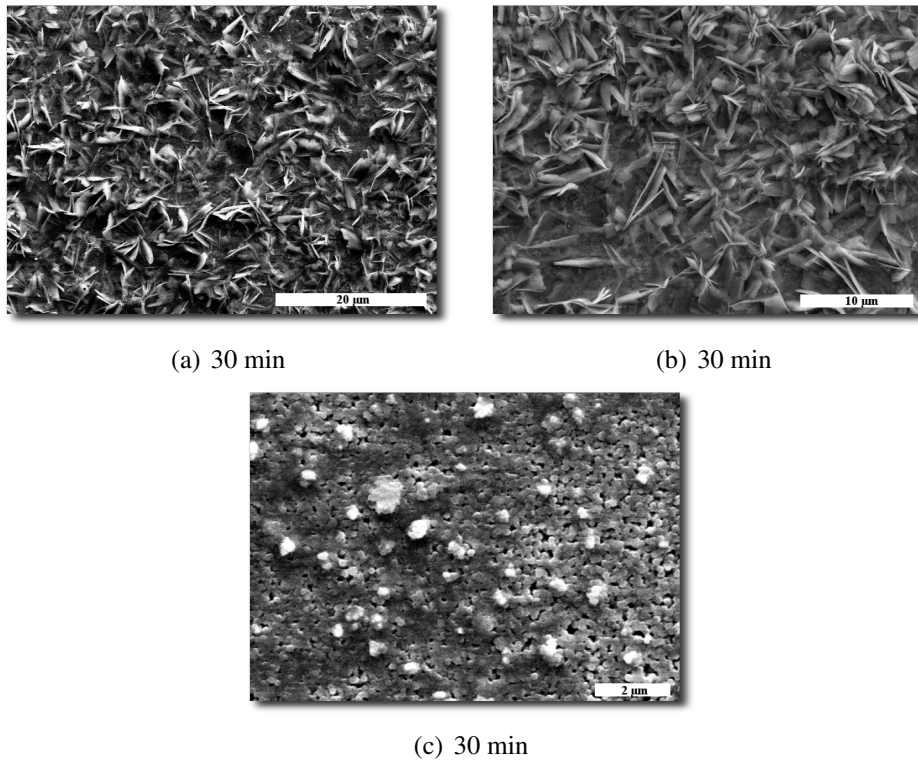
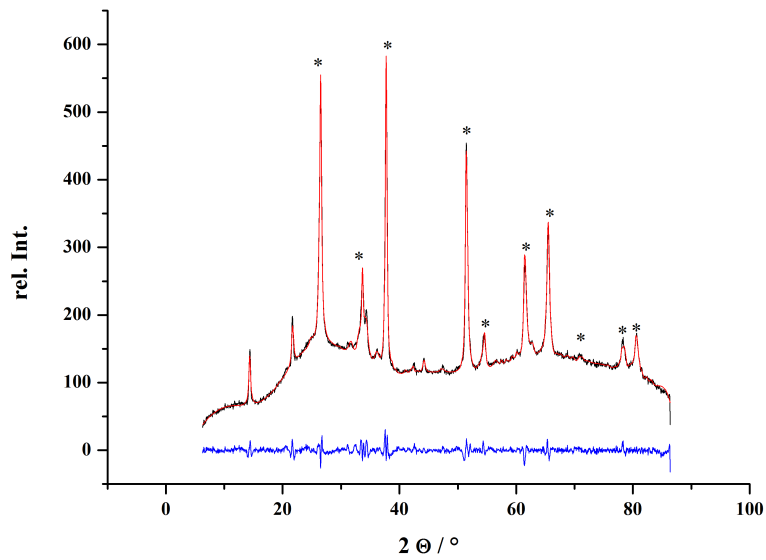
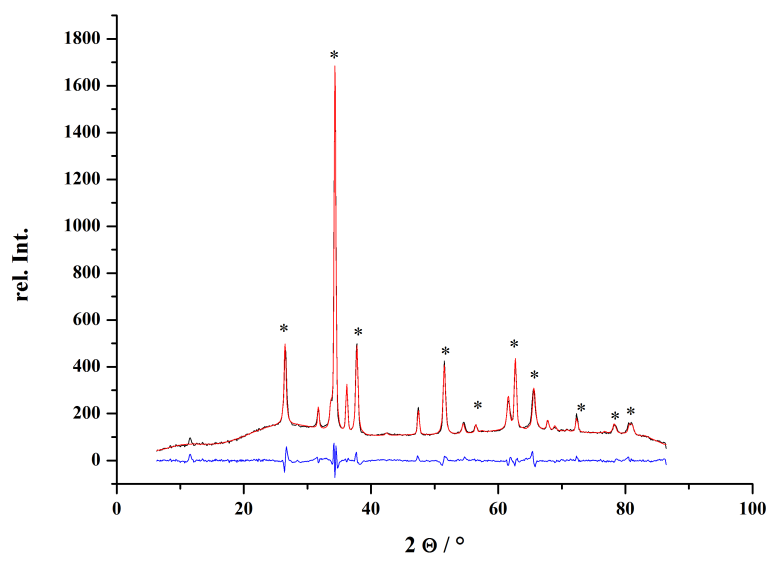


Abbildung 5.30.: REM Aufnahmen eines elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxid Films mit einer Bernsteinsäure Konzentration von $50 \mu\text{M}$ (a,b) und $5 \mu\text{M}$ (c,d) in unterschiedlichen Vergrößerungen.



(a)



(b)

Abbildung 5.31.: Diffraktogramm und Vollprofilanpassung (nach Rietveld) eines FTO Trägers (Reflexe mit * markiert) mit $50 \mu\text{M}$ (a) bzw. $5 \mu\text{M}$ (b) Bernsteinsäure als Additiv (a), schwarz: Messung, rot: Rechnung blau: Differenz .

5.3.7. Brombernsteinsäure als Additiv

Im Vergleich zur Asparaginsäure ist in der Strukturformel der Brombernsteinsäure (BrBES) eine Aminogruppe durch eine Bromogruppe ersetzt (s. Abb. 5.32). Die pK_S -Werte betragen $pK_{S1} = 2,55$ und $pK_{S2} = 4,41$ [56] und liegen damit höher als die der Asparaginsäure. In Anwesenheit von Asparaginsäure konnte kein Einfluss der unterschiedlichen Stereoisomere auf die Morphologie festgestellt werden, somit wird nur (D,L)-Brombernsteinsäure als Additiv zugesetzt.

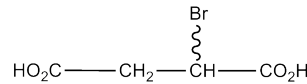


Abbildung 5.32.: Strukturformel von Brombernsteinsäure.

Aus dem in Abb. 5.33 dargestellten zeitlichen Verlauf der Stromstärke ist nichts außergewöhnliches zu erkennen. Die Stromstärke fällt zunächst ab und erreicht nach etwas 1000 s ein Plateau. Ab diesem Zeitpunkt verläuft die Kurve der Ladungsmenge linear.

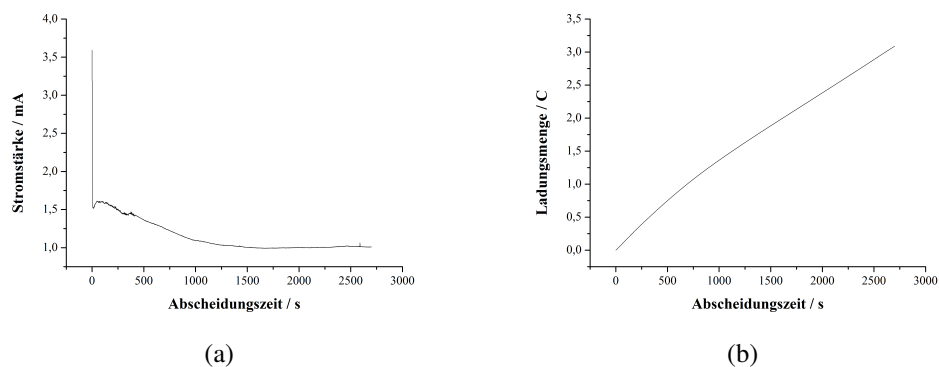


Abbildung 5.33.: Auftragung Stromstärke I (a) bzw. Ladungsmenge Q (b) gegen die Abscheidungszeit t , mit $100 \mu\text{M}$ Brombernsteinsäure als Additiv.

Die REM Aufnahmen in Abb. 5.34 zeigen eine vollständige Bedeckung des Substrats. Es ist zu erkennen, dass sich die Morphologie im Vergleich zur Referenzprobe (s. Abb. 2.4) unterscheidet. Statt mit einzelnen Nanostäbchen ist das Substrat mit einer Mischung aus Plättchen, Würfeln und Quadern bedeckt. Die Additivkonzentration musste von $150 \mu\text{M}$ auf $100 \mu\text{M}$ gesenkt werden, da sonst keine Abscheidung stattfand. Jedoch findet auch bei einer verringerten Konzentration nach einer Abscheidungszeit von nur 20 min oder 30 min kein Filmwachstum statt. Im Gegensatz zur Asparaginsäure ist Brombernsteinsäure selbst nicht in der Lage abgegebene Protonen wiederum zu binden, diese können daher mit den zur Abscheidung notwendigen Hydroxidionen reagieren und somit die Abscheidung hemmen.

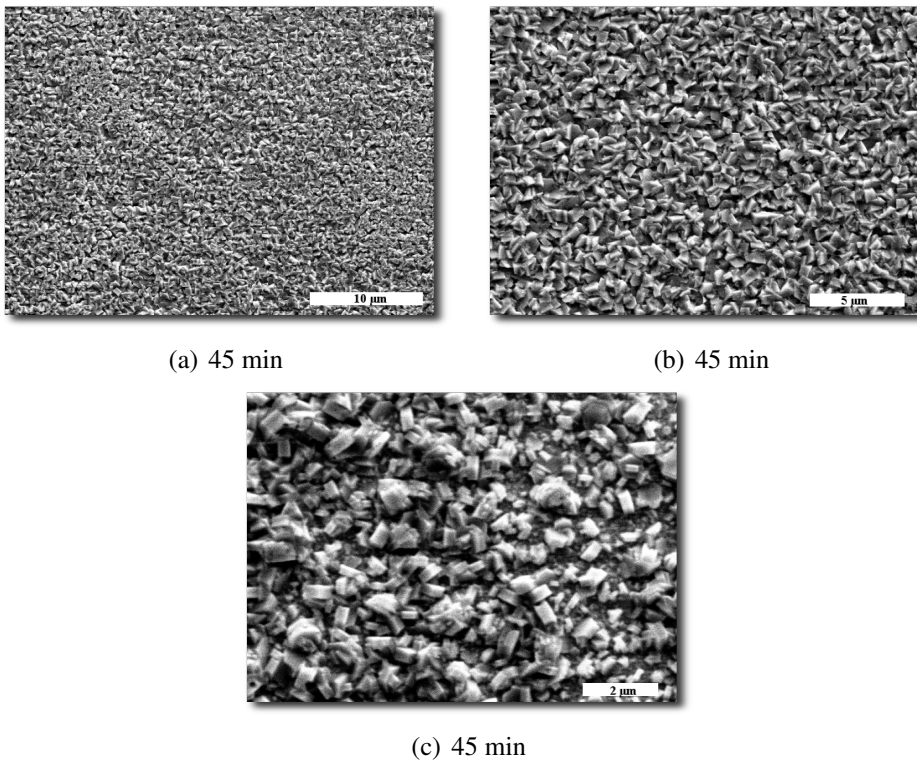


Abbildung 5.34.: REM Aufnahmen eines elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxid Films und einer Brombernsteinsäure Konzentration von $100 \mu\text{M}$ in unterschiedlichen Vergrößerungen.

Das Diffraktogramm in Abb. 5.35 (a) zeigt die Reflexe von Kassiterit (mit * markiert) und Zinkit. Die Kristallitgröße des Zinkit Films beträgt 43,5 nm, die Textur ist schwach in Richtung der c-Achse ausgeprägt.

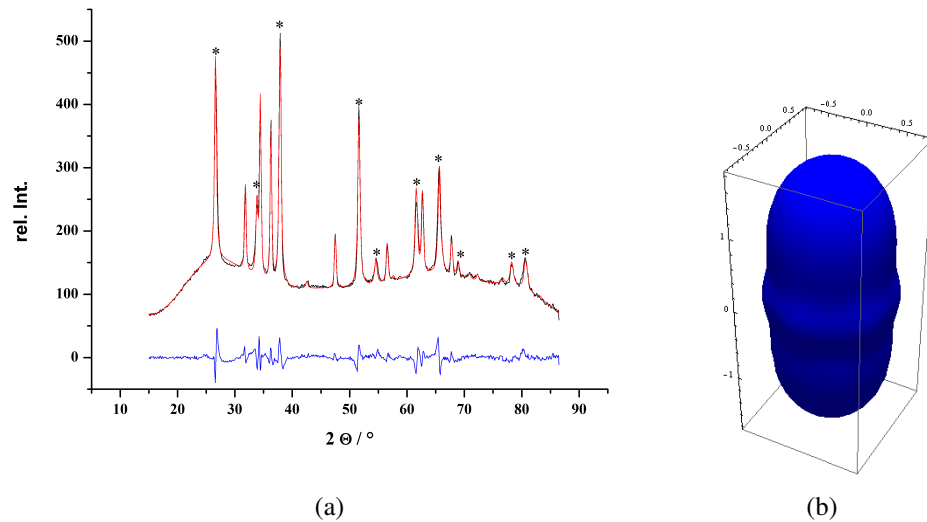


Abbildung 5.35.: Diffraktogramm und Vollprofilanpassung (nach Rietveld) eines FTO Trägers (Reflexe mit * markiert) mit Zinkoxidfilm und Brombernsteinsäure als Additiv (a), schwarz: Messung, rot :Rechnung blau: Differenz und graphische Darstellung der Textur (b).

5.3.8. Methylbernsteinsäure als Additiv

Die Strukturformel von Methylbernsteinsäure (MeBES) ist in Abb. 5.36 dargestellt. Dabei ist die Aminogruppe der Asparaginsäure durch eine Methylgruppe ersetzt. Auch in diesem Falle wurde mit einer 1:1 Mischung aus (D,L)- Methylbernsteinsäure als Additiv gearbeitet. Aus

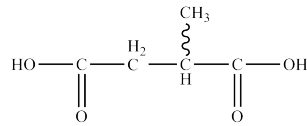


Abbildung 5.36.: Strukturformel von Methylbernsteinsäure.

dem zeitlichen Verlauf der Stromstärke (s. Abb. 5.38) ist zu erkennen, dass die Stromstärke bis zu einem Zeitpunkt von etwa 1200 s abfällt, danach bis zu einer Abscheidungsdauer von ca. 2200 s relativ konstant bleibt, um dann am Ende noch einmal leicht anzusteigen. Entsprechend zeigt der zeitliche Verlauf der Ladungsmenge zwei kleinere nicht lineare Bereiche zu Beginn und zum Ende der Abscheidung.

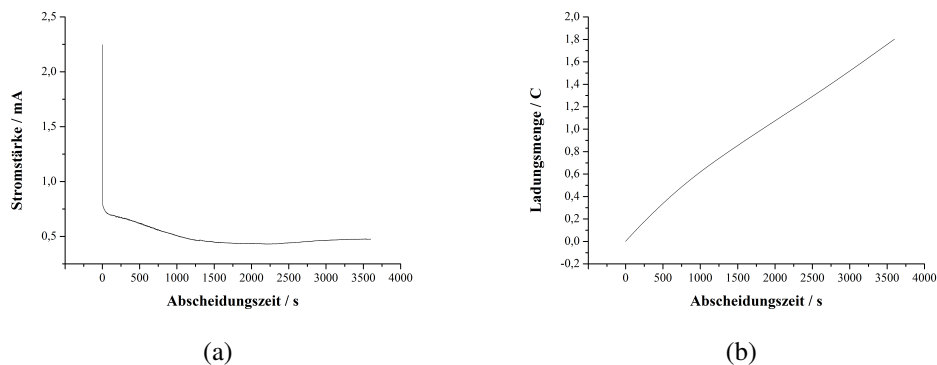


Abbildung 5.37.: Auftragung Stromstärke I (a) bzw. Ladungsmenge Q (b) gegen die Abscheidungszeit t, mit 150 μM Methylbernsteinsäure als Additiv.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 5.38 zeigen eine nicht vollständig Bedeckung des Substrats. Die Morphologie entspricht nicht der der Referenzprobe (s. Abb. 2.4). Anstelle von Stäbchen sind quaderförmige Morphologien zu erkennen. Ähnlich wie in Gegenwart von Brombernsteinsäure sind längere Abscheidungszeiten notwendig, bevor das Filmwachstum einsetzt, allerdings muss die Konzentration nicht unter $150 \mu\text{M}$ gesenkt werden. Der Methylsubstituent reduziert die Säurestärke und sorgt dafür, dass weniger Protonen freigesetzt werden als in Gegenwart von Brombernsteinsäure.

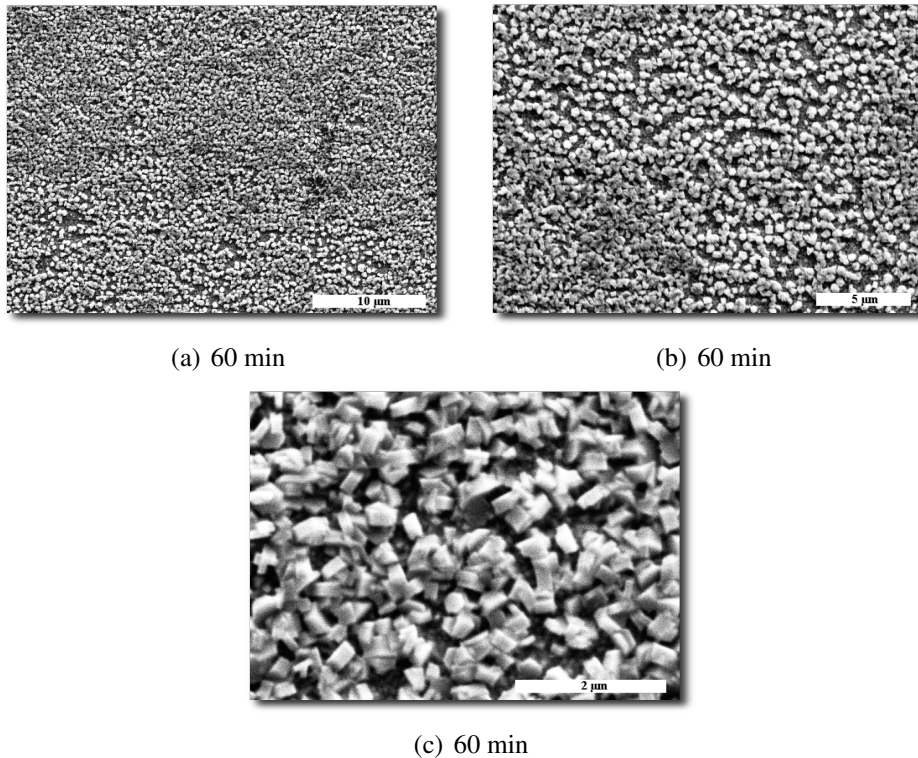


Abbildung 5.38.: REM Aufnahmen eines 60 min elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxid Films und einer Methylbernsteinsäure Konzentration von $150 \mu\text{M}$ in unterschiedlichen Vergrößerungen.

Das Diffraktogramm in Abb. 5.39 (a) zeigt die Reflexe von Kassiterit und Zinkit mit einer Kristallitgröße von 33,0 nm. Aus der graphischen Darstellung der Textur (b) ist keine eindeutige Vorzugsorientierung der Netzebenen zu erkennen.

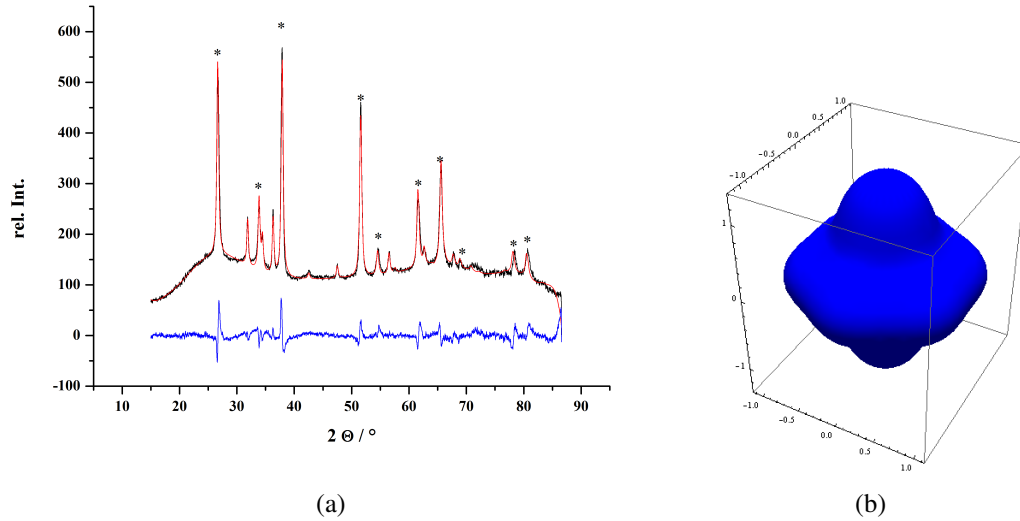


Abbildung 5.39.: Diffraktogramm und Vollprofilanpassung (nach Rietveld) eines FTO Trägers (Reflexe mit * markiert) mit Zinkoxidfilm mit Methylbernsteinsäure als Additiv(a), schwarz: Messung, rot: Rechnung blau: Differenz und graphische Darstellung der Textur (b).

5.3.9. Zitronensäure als Additiv

Im Fall von Zitronensäure (ZS) (s. Abb. 5.40) besteht der Unterschied in der Strukturformel verglichen mit Asparaginsäure in einer um ein Kohlenstoffatom längeren Kette, einer dritten Carboxylgruppe anstelle einer Aminogruppe und einer zusätzlichen Hydroxidgruppe. Damit ist der Unterschied der Strukturformel größer als bei den substituierten Bernsteinsäurederivaten. Mit pK_{S1} -Werten von $pK_{S1} = 3,13$, $pK_{S2} = 4,76$ und $pK_{S3} = 6,4$ zählt die Zitronensäure trotz dreier Carboxylgruppen nicht zu den starken Säuren. Sie ist jedoch durch diese in der Lage starke Wechselwirkungen mit den Zinkionen in Lösung bzw. der Zinktoberfläche herbeizurufen.

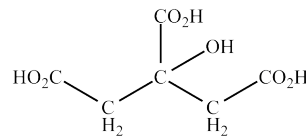


Abbildung 5.40.: Strukturformel von Zitronensäure.

Abb. 5.41 gibt den zeitlichen Verlauf der Stromstärke (a) und der Ladungsmenge (b) wieder. Zu Beginn ist ein großer Sprung im Verlauf der Stromstärke aufgrund der Relaxierung des Systems zu erkennen. Anschließend fällt die Stromstärke bis zu einer Abscheidungszeit von etwa 600 s ab und erreicht danach ein Plateau mit nahezu konstantem Verlauf. Entsprechend verläuft die Ladungsmengenkurve ab diesem Zeitpunkt linear.

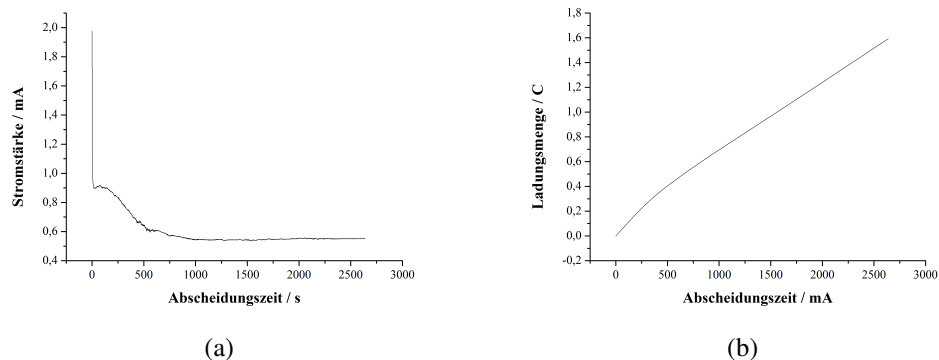


Abbildung 5.41.: Auftragung Stromstärke I (a) bzw. Ladungsmenge Q (b) gegen die Abscheidungszeit t , mit $5 \mu\text{M}$ Zitronensäure als Additiv.

Wird Zitronensäure in vergleichbaren Konzentrationen wie bei den bisherigen Additiven eingesetzt ($150 \mu\text{M}$ oder $50 \mu\text{M}$), ist die elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid vollständig unterbunden. Erst nach einer Erniedrigung der Zitronensäurekonzentration um eine weitere Größenordnung auf $5 \mu\text{M}$ setzt eine Abscheidung ein. Die dabei entstandene Morphologie ist in den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 5.42 dargestellt. Das Substrat ist sehr dicht bedeckt, bei einer höheren Vergrößerung sind ähnlich wie bei der Referenzprobe (s. Abb. 2.4) Stäbchen zu erkennen. Allerdings ist kein Stäbchen auch nur annähernd orthogonal zu dem Substrat gewachsen, sie zeigen also keinerlei Vorzugsorientierung.

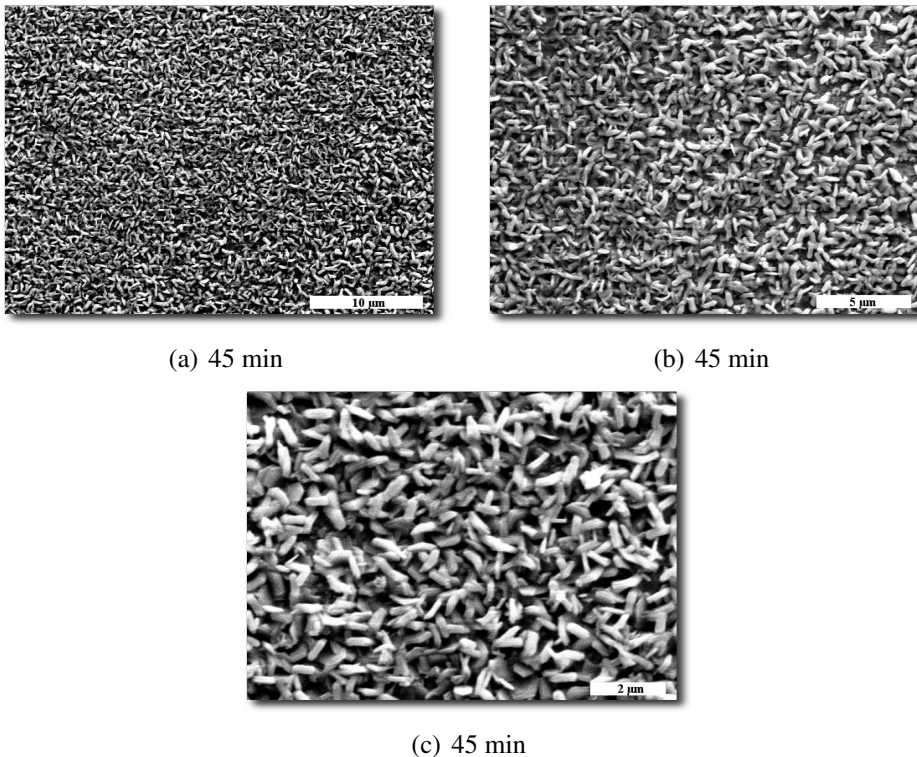


Abbildung 5.42.: REM Aufnahmen eines elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxid Films mit einer Zitronensäure Konzentration von $5 \mu\text{M}$ in unterschiedlichen Vergrößerungen.

Abb. 5.43 (a) zeigt ein Diffraktogramm mit Reflexen von Kassiterit und Zinkit. Die Kristallitgröße des Zinkitfilms beträgt 32,1 nm. Die graphische Darstellung der Textur (b) lässt keine Vorzugsorientierung erkennen. Das stimmt mit den Ergebnissen der SEM Aufnahmen überein und unterscheidet die Probe deutlich von der Referenzprobe (s. Abb. 2.5).

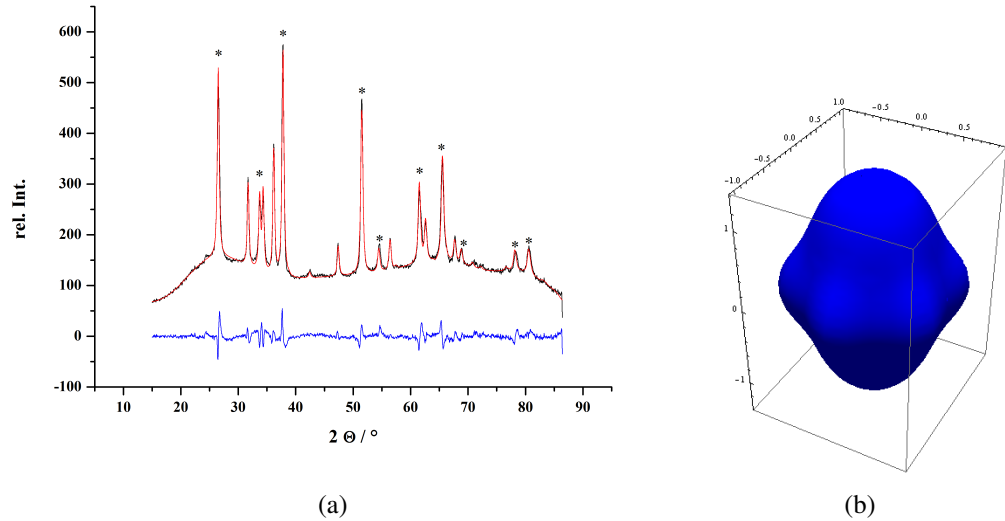


Abbildung 5.43.: Diffraktogramm und Vollprofilanpassung (nach Rietveld) eines FTO Trägers (Reflexe mit * markiert) mit Zinkoxidfilm mit Zitronensäure als Additiv(a), schwarz: Messung, rot: Rechnung blau: Differenz und graphische Darstellung der Textur (b).

5.3.10. Ethylendiamintetraacetat als Additiv

Ethylendiamintetraacetat (EDTA) (s. Abb. 5.44) ist mit vier Carboxyl- und zwei tertiären Aminogruppen einer der stärksten mehrzähligen Komplexligenanden. Die beiden ersten pK_S -Werte liegen bei $pK_{S1} = 0,26$ und $pK_{S2} = 0,96$. EDTA ist somit die stärkste Säure unter den eingesetzten Additiven und lässt daher eine Beeinflussung der Morphologie erwarten.

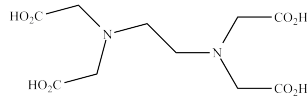


Abbildung 5.44.: Strukturformel von Ethylendiamintetraacetat.

Der zeitliche Verlauf der Stromstärke in Abb. 5.45 zeigt deutliche Unterschiede zu dem Verlauf der Referenzprobe (s. Abb. 2.3). Die Stromstärke sinkt von Beginn bis zum Ende der Abscheidung ab und erreicht dabei kein Plateau. Dementsprechend ist der Verlauf der Ladungsmenge nicht linear.

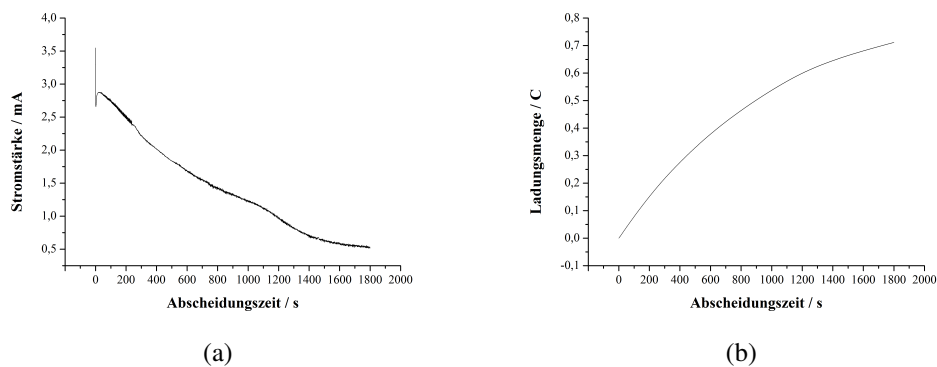


Abbildung 5.45.: Auftragung Stromstärke I (a) bzw. Ladungsmenge Q (b) gegen die Abscheidungszeit t , mit $150 \mu\text{M}$ Ethylendiamintetraacetat als Additiv.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 5.46 zeigen eine vollständige Bedeckung des Substrats. Im Unterschied zur Referenzprobe (s. Abb. 2.4) sind keine Stäbchen vorhanden, der Film besteht aus einer Mischung von Quadrern oder Hexagonen. Auch in Gegenwart von EDTA als Additiv sind längere Abscheidungszeiten notwendig, erst nach einer Abscheidungsdauer von 30 min setzt das Filmwachstum ein. Eine Erniedrigung der Additivkonzentration ist jedoch nicht notwendig.

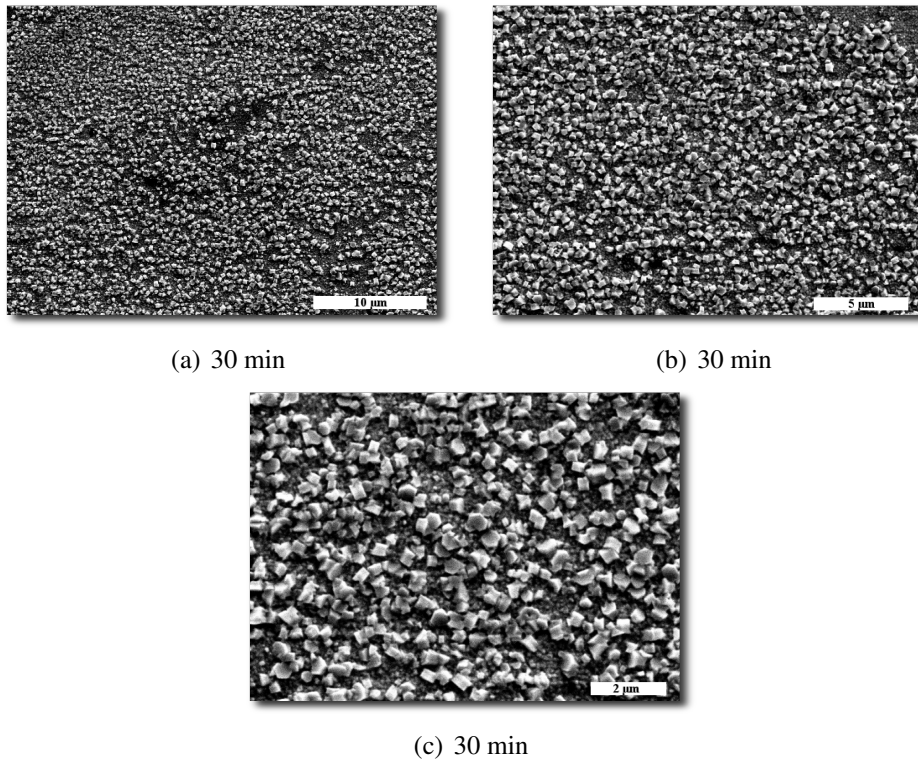


Abbildung 5.46.: REM Aufnahmen eines 30 min elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxid Films und einer Ethylendiamintetraacetat Konzentration von $150 \mu\text{M}$ in unterschiedlichen Vergrößerungen.

Aus dem Diffraktogramm in Abb. 5.47 lassen sich die Reflexe von Kassiterit und Zinkit identifizieren. Die Kristallitgröße liegt bei 35,9 nm, die graphische Darstellung der Textur (b) lässt keine Vorzugsorientierung erkennen.

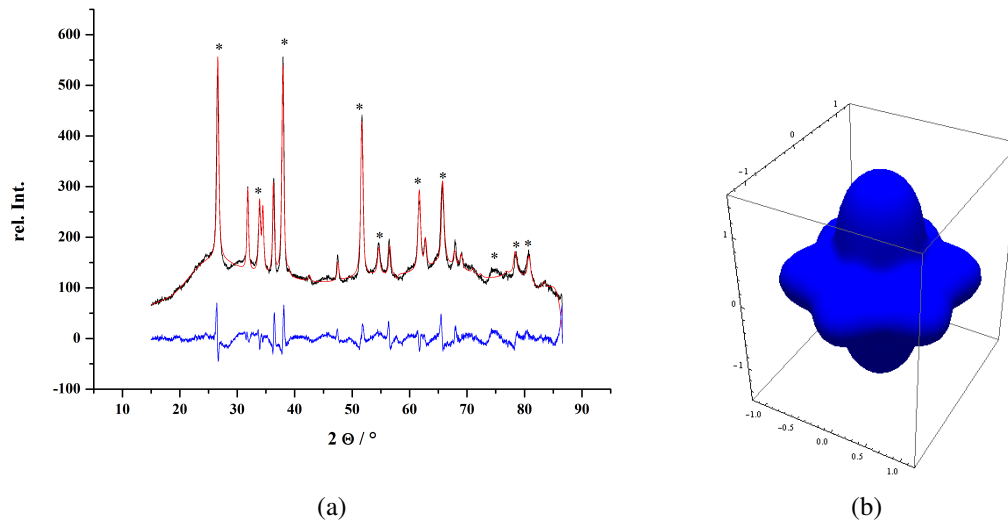


Abbildung 5.47.: Diffraktogramm und Vollprofilanpassung (nach Rietveld) eines FTO Trägers (Reflexe mit * markiert) mit Zinkoxidfilm und EDTA als Additiv(a), schwarz: Messung, rot: Rechnung blau: Differenz und graphische Darstellung der Textur (b).

5.3.11. Vergleich des Einflusses der in diesem Kapitel eingesetzten Additive auf die Morphologie des Zinkoxidfilms

Um die einzelnen Morphologien untereinander besser vergleichen zu können, sind diese nochmal in Abb. 5.48 dargestellt.

Ein Vergleich aller Morphologien mit der Referenzprobe (k) zeigt, dass mit Ausnahme von den beiden Aminobuttersäure Additiven eine Beeinflussung der Morphologie möglich war. Bernsteinsäure (Bild (f)) ist das einzige Additiv aus dieser Reihe, welches die Abscheidung von Zinkoxid unterbindet und stattdessen zu einer Abscheidung von Zinksuccinat führt. In Gegenwart von Amino- (Asparaginsäure), Brom- und Methylbernsteinsäure findet eine Abscheidung von Zinkoxid statt, d.h. nur durch die Anwesenheit eines Substituenten an dem Bernsteinsäure Grundgerüst kann wiederum Zinkoxid abgeschieden werden. Dieser Effekt kann nicht alleine auf der Bildung von Komplexen aus Zinkionen und Additiv erklärt werden, da diese bei allen Bernsteinsäurederivaten zu erwarten sind. Es zeigt sich weiterhin, dass im Gegensatz zu den Xanthenfarbstoffen (vgl. Kap. 3) eine einzelne Carboxylgruppe nicht ausreicht, um die Morphologie zu beeinflussen, da sonst eine Beeinflussung durch die Aminobuttersäure Additive stattfinden müsste. Diese besitzen mit einer Aminogruppe zwar eine zweite funktionelle Gruppe, die mit den Zinkoxinen wechselwirken kann, allerdings nur sofern kein Proton gebunden wurde. Da insbesondere 4-Aminobuttersäure zu den schwachen Säuren zählt, ist eine vollständige Protonenabgabe der Carboxylgruppe an die Aminogruppe auszuschließen.

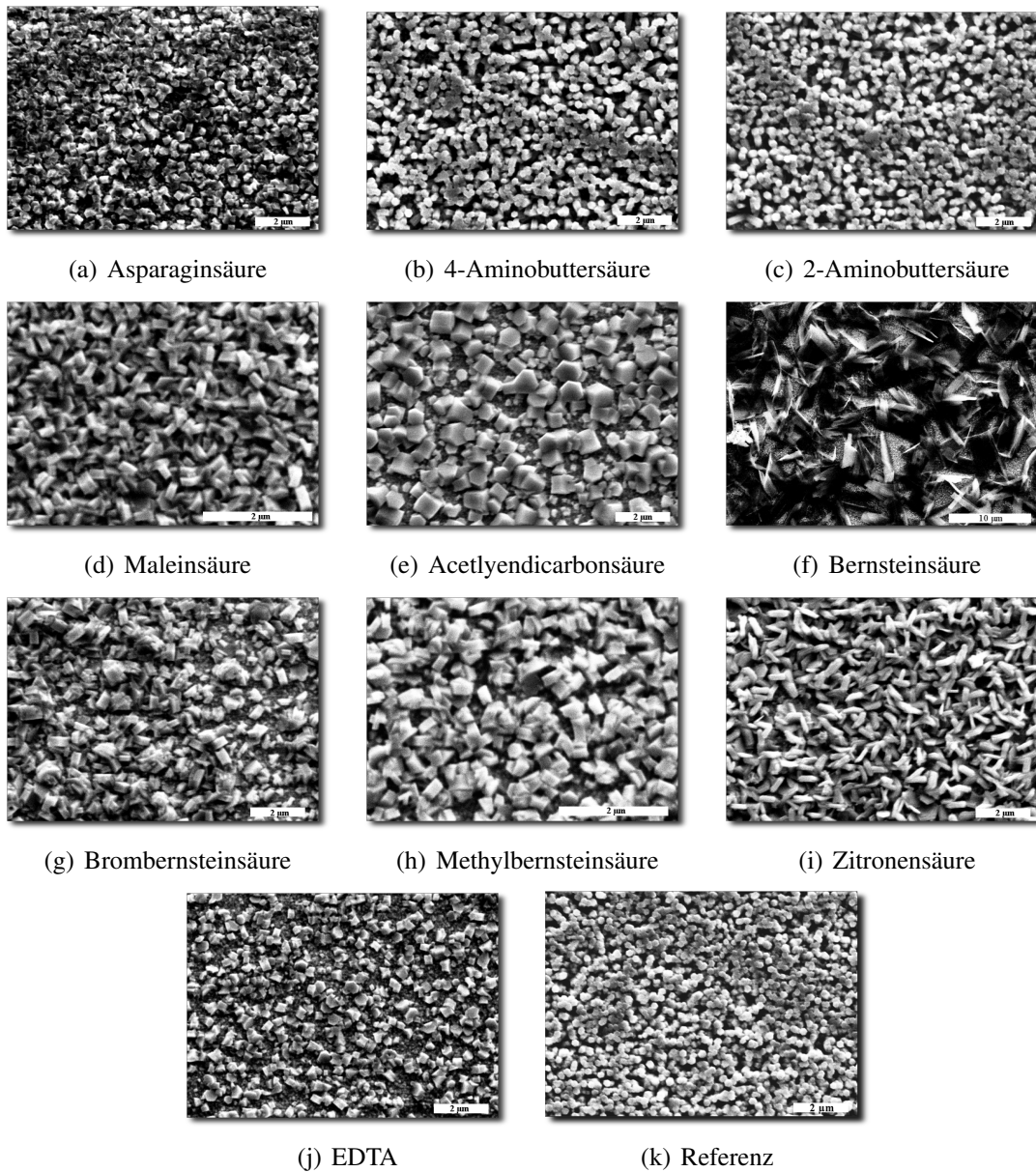


Abbildung 5.48.: Vergleich der REM Aufnahmen elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxidfilme und Zugabe unterschiedlicher Additive. Asparaginsäure (a), 4-Aminobuttersäure (b), 2-Aminobuttersäure (c), Maleinsäure (d), Acetylendicarbonsäure (e), Bernsteinsäure (f), Brombernsteinsäure (g), Methylbernsteinsäure (h), Zitronensäure (i), EDTA (j) und ohne Additiv (k).

Werden die Bernsteinsäurederivate (a,f,g,h) miteinander verglichen, so ergibt sich für jedes Additiv eine andere Morphologie. Die unterschiedlichen Morphologien können nicht nur auf die unterschiedlichen Substituten zurückgeführt werden, da durch deren Austausch auch automatisch die Säurestärke beeinflusst wird und sich die Wechselwirkung zwischen den Zinkionen und einer protonierten bzw. deprotonierten Carboxylgruppe unterscheiden. Betrachtet man die Hemmung des Filmwachstums, so ist diese bei Brombernsteinsäure am stärksten ausgeprägt. Dies ist mit der Säurestärke konform, da durch Protonenabgabe die Hydroxidkonzentration in der Abscheidungslösung verringert wird. Methylbernsteinsäure ist im Vergleich die schwächste Säure und hemmt daher das Wachstum weniger stark. Daher muss lediglich die Abscheidungszeit verlängert werden, aber die Konzentration von $150 \mu\text{M}$ kann beibehalten werden. In Gegenwart von Asparaginsäure setzt das Filmwachstum auch schon vor einer Abscheidungszeit von 60 min ein, obwohl der pK_S -Wert geringer ist als bei Methylbernsteinsäure. Allerdings werden die abgegebenen Protonen zum größten Teil von der Aminogruppe aufgenommen und verringern daher nicht die Hydroxidkonzentration in der Lösung.

Malein- und Acetylendicarbonsäure (d und e) zeigen einen Einfluss auf die Morphologie des Zinkoxidfilms im Vergleich zur Referenzprobe (k). Aufgrund der Dreifachbindung kann Acetylendicarbonsäure keine Chelatekomplexe mit einem einzelnen Zinkion ausbilden. Der Unterschied in der Morphologie zur Referenzprobe ist schwächer ausgeprägt als bei den in Gegenwart von Maleinsäure gebildeten Quadern. Acetylendicarbonsäure ist eine starke Säure und kann daher wiederum das einsetzende Filmwachstum verzögern. Trotz des höheren Säurestärke im Vergleich zur Brombernsteinsäure ist eine Absenkung der Konzentration allerdings nicht notwendig. Dies zeigt, dass die Verzögerung des einsetzenden Filmwachstums nicht alleine mittels der Säurestärke erklärt werden kann.

Ein weiteres Argument gegen das Ausbleiben des Filmwachstums aufgrund der Säurestärke liefert der Einsatz von Zitronensäure als Additiv. Diese verfügt zwar über drei Carboxylgruppen, ist jedoch eine schwache Säure. Trotzdem setzte das Filmwachstum erst ein, als die Konzentration von $150 \mu\text{M}$ auf $5 \mu\text{M}$ abgesenkt wurde. Dies ist die geringste Additivkonzentration, die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurde. Gegen eine Hemmung aufgrund der Ausbildung von stabilen Zinkkomplexen aufgrund der erhöhten Anzahl an Carboxylgruppen der Zitronensäure spricht der Einsatz von EDTA, da dieses sehr stabile Komplexe mit zweiwertigen Ionen bilden kann. Trotz einer höheren Säurestärke und einer größeren Anzahl an Carboxylgruppen von EDTA im Vgl. zur Zitronensäure findet eine Abscheidung bei einer Konzentration von $150 \mu\text{M}$ statt.

Werden sämtliche Hemmungseinflüsse außer Acht gelassen und nur die entstandenen Morphologien verglichen, zeigt sich, dass sich in Gegenwart von Maleinsäure, Brom- und Methylbernsteinsäure eine ähnliche Morphologie bestehend aus Quadern bildet. Mit Brombernsteinsäure treten zusätzlich noch Würfel und Plättchen auf. Acetylendicarbonsäure und EDTA ergeben Zinkoxid Morphologien, bei denen die hexagonale Grundstruktur des Zinkits meist erhalten ist. Lediglich in Gegenwart von Asparaginsäure werden würfelförmige Morphologien erzielt. Wird die Konzentration von $150 \mu\text{M}$ auf $100 \mu\text{M}$ erniedrigt, ist in Abhängigkeit der Abscheidungszeit ein Übergang von Plättchen zu Hexagonen beobachtet.

Einen Überblick über Kristallitgrößen, Konzentration der eingesetzten Additive und Abscheidungszeit gibt Tabelle 5.1. Die Additive lassen sich in drei Gruppen aufteilen: Die erste Gruppe beinhaltet Additive, die keinen Einfluss ausüben. Dazu zählen die beiden Buttersäurederivate. Die zweite Gruppe, die nur aus Bernsteinsäure besteht, verhindert die Abscheidung von Zinkoxid. Die dritte Gruppe beinhaltet die Additive, die die Morphologie beeinflussen. In dieser Gruppe fallen Brombernsteinsäure und Zitronensäure dadurch auf, dass bei einer Konzentration von $105 \mu\text{mol}$ keine Abscheidung stattfindet. Mit Ausnahme von Asparaginsäure und Maleinsäure muss bei den verbleibenden Additiven die Abscheidungszeit verlängert werden, um ein Filmwachstum zu erzielen. Die Kristallitgrößen liegen mit Ausnahme von 4-Aminobuttersäure und Brombernsteinsäure alle unterhalb derer der Referenzprobe. Mit Acetylendicarbonsäure als Additiv ergibt sich mit nur 5 nm die geringste Kristallitgröße.

Tabelle 5.1.: Kristallitgrößen, Partikelgrößen und Morphologien elektrochemisch abgeschiedener Zinkoxidfilme unter dem Einfluss unterschiedlicher aromatischer Additive.

Additiv	Kristallitgröße (nm)	Additiv Konz. (μmol)	Abscheid. Zeit (min)	Morphologie	Partikelgröße (nm)
ohne	40,2	0	30	Stäbchen	200 - 400
2ABS	48,6	150	30	Stäbchen (kein Effekt)	100 - 300
4ABS	30,7	150	30	Stäbchen (kein Effekt)	100 - 300
BES	23,1	150	30	kein Zinkoxid	
ACS	5,0	150	60	Würfel, Hexagon	100 - 800
Asp	24,2	150	30	Würfel, Hexagon	200 - 300
BrBES	43,5	100	20	Plättchen, Würfel, Quader	400 - 650
EDTA	35,9	150	30	Quader, Hexagon	200 - 550
MS	16,6	150	30	Quader	100 - 250
MeBES	33,0	150	60	Quader	150 - 300
ZS	32,1	5	45	Stäbe	400 - 700

5.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einfluss von Caronsäure-Additiven auf die Morphologie während der Elektroabscheidung von Zinkoxidfilmen untersucht. Die dabei eingesetzten Additive konnten in drei Gruppen eingeteilt werden. Die erste Gruppe an Additiven hat keinerlei Einfluss auf die Abscheidung, die zweite führt zu einer Abscheidung einer anderen Verbindung als Zinkoxid und die dritte beeinflusst die Morphologie des Zinkoxidfilms. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die meisten Additive die Elektroabscheidung des Zinkoxidfilms hemmen.

Elektroabscheidungen ohne Zinkpräkursor in Gegenwart von Additiven

6.1. Einleitung

In den vorangegangenen Kapiteln wurde der Einfluss von unterschiedlichen Additiven auf die Abscheidung von Zinkfilmen untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Morphologie von einzelnen Stäbchen hin zu Quadern, Würfeln oder Knollen variieren lässt. Dabei blieb die Elektrolytzusammensetzung mit 5 mM Zinkchlorid und 0,1 M KCl stets unverändert. Durch den Einsatz eines Zinkdrahts als Gegenelektrode, die während der Abscheidung selbst oxidiert wird, wird eine Verarmung der Lösung an Zinkionen verhindert. Im Folgenden wird der Einfluss der Zinkionenkonzentration im Elektrolyt untersucht und somit wird kein Zinkpräkursor zur Abscheidungslösung zugefügt.

6.2. Experimentelle Details

Die Elektroabscheidung erfolgte weitestgehend unter den in Abschnitt 2.2 beschriebenen Standardbedingungen. Der Abscheidungslösung wurde nur 0,1 M KCl und verschiedene Additive zugesetzt. Eine Variation der Umdrehungsgeschwindigkeit der RDE ist an entsprechende Stelle vermerkt.

6.3. Ergebnisse und Diskussion

6.3.1. Elektroabscheidung ohne Zugabe eines Additivs

Abb. 6.1 zeigt den zeitlichen Verlauf der Stromstärke (a) sowie der Ladungsmenge (b). Innerhalb der ersten 120 s fällt die Stromstärke von 5,8 mA auf 1,7 mA ab, steigt dann innerhalb von 30 s um 0,3 mA an, beginnt danach langsam abzusinken und erreicht nach ca. 1200 s ein Plateau. Entsprechend verläuft die Stromstärke ab diesem Zeitpunkt linear. Eine mögliche Erklärung für den starken Abfall der Stromstärke innerhalb der ersten 120 s ist die Abwesenheit von Zinkionen zu Beginn der Abscheidung. Canava *et al.* konnten nachweisen, dass durch die Anwesenheit von Zinkionen die Sauerstoffreduktion gehemmt wird [48]. Nach 120 s ist die Konzentration an Zinkionen soweit angestiegen, dass die Hemmung der Sauerstoffreduktion ihr Maximum erreicht hat. Dabei beginnt möglicherweise die Abscheidung von Zinkoxid, wodurch die Konzentration an Zinkionen wieder sinkt und somit die Reduktionsrate kurzzeitig ansteigt. Anschließend beginnt die Stromstärke langsam durch das einsetzende Filmwachstum abzunehmen. Aus den REM Aufnahmen (s. Abb. 6.2, a,b) ist zu erkennen, dass das Substrat

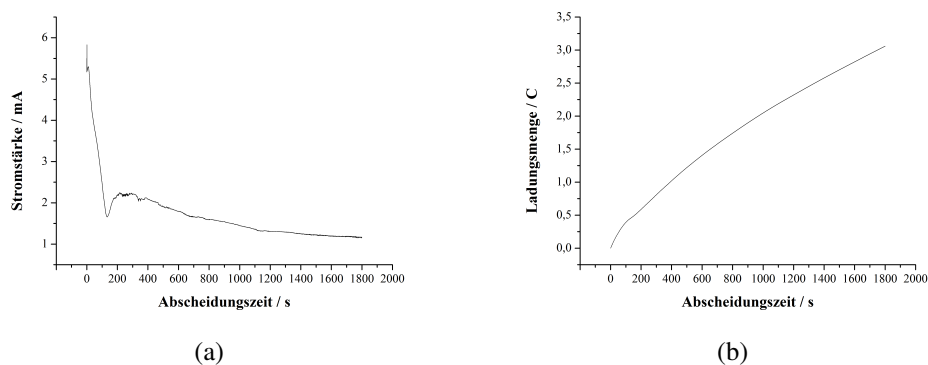


Abbildung 6.1.: Auftragung Stromstärke I (a) bzw. Ladungsmenge Q (b) gegen die Abscheidungszeit t , ohne Zinkpräkursor und ohne Additiv.

durch die Abscheidung nicht vollständig bedeckt wurde. Es sind einzelne Stäbchen mit großen Lücken zwischen diesen zu erkennen. Diese sprechen dafür, dass zu Beginn der Abscheidung nur wenige Inseln ausgebildet werden und das Wachstum weitestgehend entlang der [001] Richtung des Zinkits verläuft. Aufgrund der geringen Menge an Zinkionen innerhalb der Lösung verläuft das Wachstum deutlich langsamer als im Vergleich zur Referenzprobe (s. Abb. 2.4). Eine Absenkung der Umdrehungsgeschwindigkeit der RDE von 500 rpm auf 100 rpm (c,d) führt dazu, dass das Wachstum scheinbar noch langsamer erfolgt und das Substrat größere Lücken zwischen einzelnen Stäbchen zeigt. Wird die Rotation der Arbeitselektrode voll-

ständig eingestellt findet innerhalb einer Abscheidungszeit von 30 min kein Filmwachstum statt. Dies zeigt, dass der Materialstrom in der Lösung ohne Konvektion zu langsam ist, um innerhalb von 30 min ein Filmwachstum auf dem Substrat zu ermöglichen.

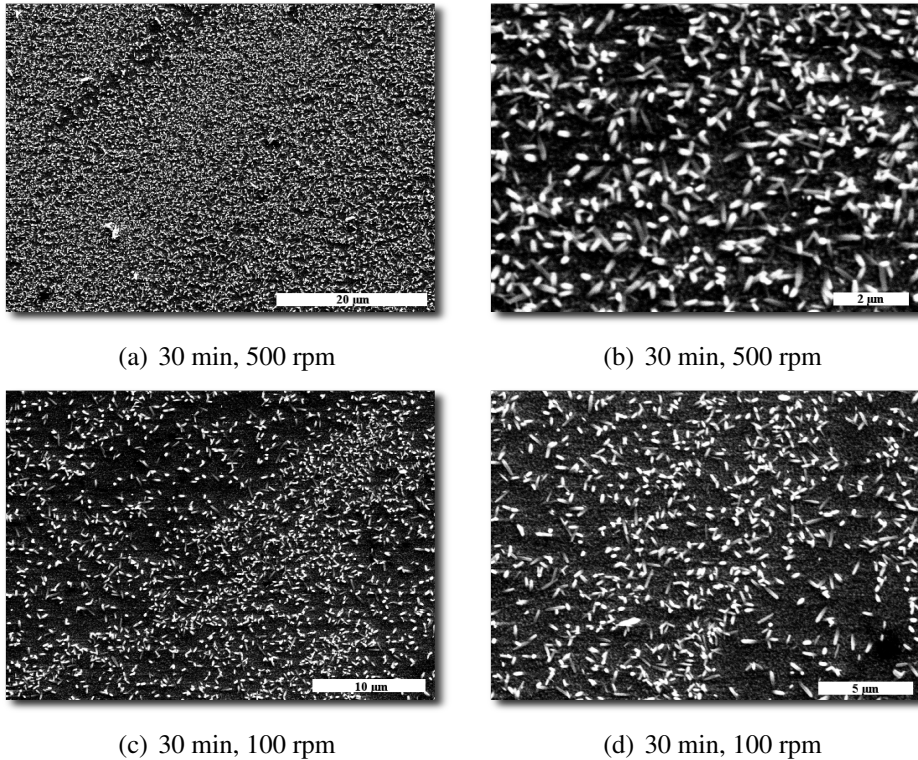


Abbildung 6.2.: REM Aufnahmen eines elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxid Films ohne Zinkpräkursor und ohne Additiv, Umdrehungsgeschwindigkeit der RDE 500 rpm (a,b) und 100 rpm (c,d) in verschiedenen Vergrößerungen.

Das Diffraktogramm in Abb. 6.3 (a) zeigt Reflexe von Kassiterit und Zinkit. Die Kristallitgröße des Zinkits beträgt 5,6 nm und ist damit deutlich kleiner als bei der Referenzprobe (40,2 nm). Auch die Textur (b) ist nicht schwächer ausgeprägt als bei der Referenzprobe (s. Abb. 2.5 (b)). Dies stimmt mit den REM Aufnahmen überein, die „schräg“ zum Substrat gewachsene Stäbchen zeigen.

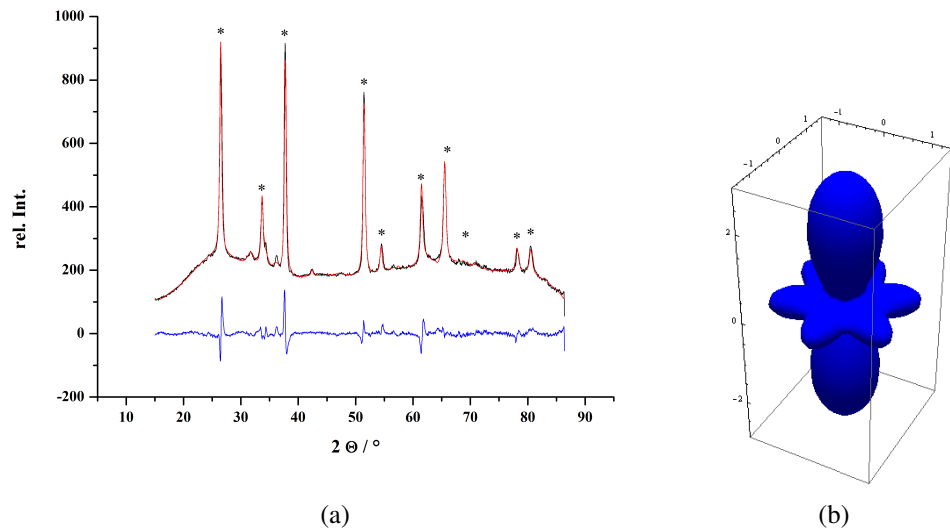


Abbildung 6.3.: Diffraktogramm und Vollprofilanpassung (nach Rietveld) eines FTO Trägers (Reflexe mit * markiert) ohne Zugabe von Zinkchlorid und ohne Additiv(a), schwarz: Messung, rot: Rechnung blau: Differenz und graphische Darstellung der Textur (b).

6.3.2. Elektroabscheidung nach Zugabe unterschiedlicher Additive

Um den Einfluss einiger Additive auf die Morphologie eines Zinkoxidfilms, der ohne die Anwesenheit eines Zinkpräkursors abgeschieden wurde, zu untersuchen wurden der Abscheidungslösung Bernsteinsäure, Asparaginsäure und Merbromin zugesetzt und mittels REM charakterisiert.

In Abb. 6.4 sind die Morphologien dargestellt, die entstanden sind, als zur Abscheidungslösung $150 \mu\text{M}$ Bernsteinsäure (a), $150 \mu\text{M}$ Asparaginsäure (c) oder $20 \mu\text{M}$ Merbromin (e) hinzugegeben wurden. Alle Morphologien unterscheiden sich deutlich von denen der äquivalenten Abscheidungslösungen mit 5 mM ZnCl_2 als Präkursor (b,d,f). In Abb. 6.4 (a) ist das Substrat mit einzelnen, teils schräg gewachsenen Stäbchen bedeckt, während in Bild (b) die bereits in Kap. 5 diskutierten Platten aus Zinksuccinat zu sehen sind. Mit Asparaginsäure (s. Abb. 6.4 (c)) bilden sich ein das Substrat nicht vollständig bedeckender Film aus spitz verlaufenden Nanostäben. Dies unterscheidet sich wiederum deutlich von den Würfeln aus Bild (d). Wurde Merbromin als Additiv verwendet (6.4 (e)) entstand eine ähnliche Morphologie wie in Gegenwart von Asparaginsäure (c). Auch hier ist der Unterschied zu der knollenförmigen Morphologie in Bild (f) eindeutig.

Der Einfluss, den die Additive auf die Morphologie des Zinkits ausüben können, kommt in Abwesenheit von Zinkionen vor Beginn der Abscheidung nicht zum Tragen. In allen Aufnahmen sind einzelne Stäbchen zu erkennen, die ähnlich wie in Abwesenheit der Additive (s. Abb. 6.2), fast ausschließlich in $[001]$ Richtung wachsen. Sämtliche Zinkionen, die zur Abscheidung von Zinkoxid auf dem Substrat benötigt werden,

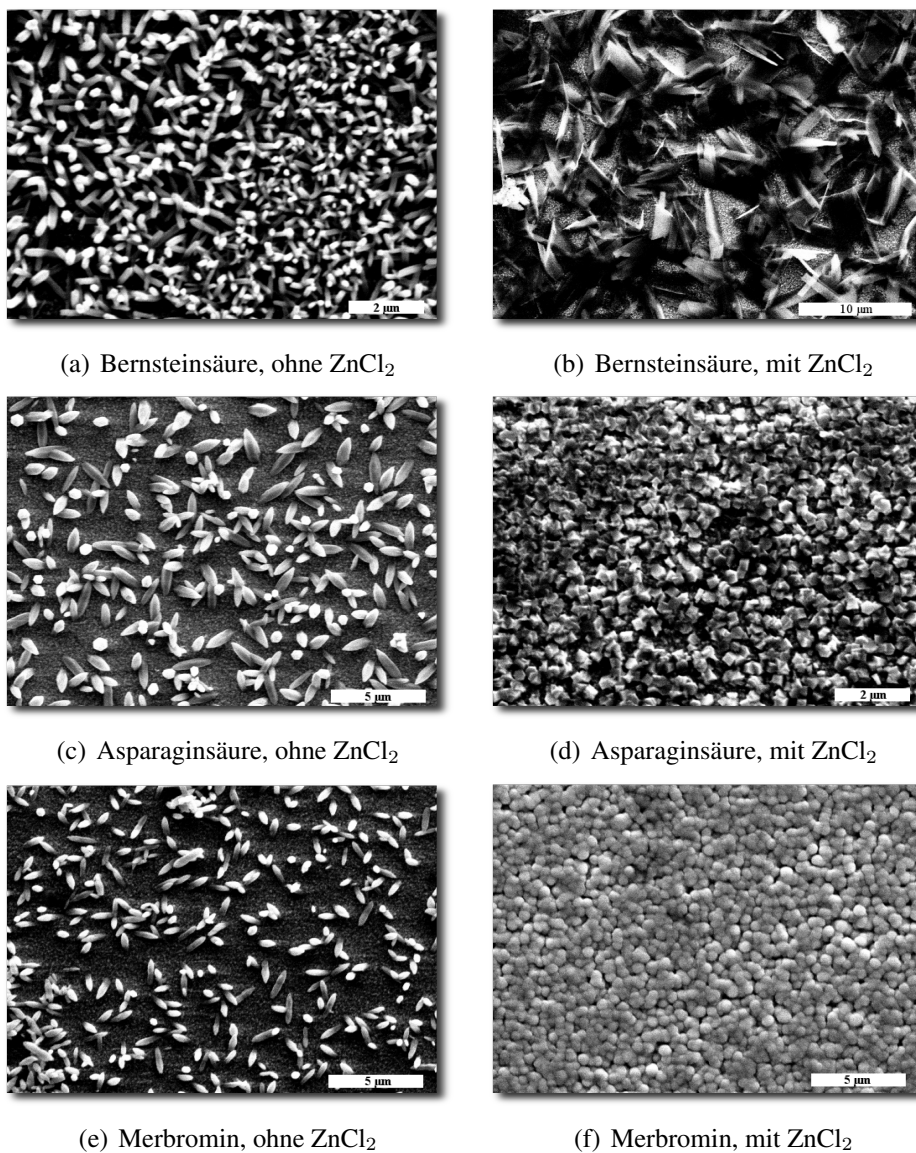


Abbildung 6.4.: REM Aufnahmen eines für 30 min elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxid Films jeweils ohne und mit Zusatz eines Zinkpräkursors und mit $150 \mu\text{M}$ Bernsteinsäure (a,b), $150 \mu\text{M}$ Asparaginsäure (c,d) oder $20 \mu\text{M}$ Merbromin (e,f) als Additiv in verschiedenen Vergrößerungen.

stammen aus der Gegenelektrode und müssen durch die Elektrolytlösung zum Substrat gelangen. Dabei scheint es zu keiner oder zu einer anderen Wechselwirkung mit den zugegebenen Additiven zu kommen, da sonst eine identische Morphologie wie in Gegenwart des Zinkpräkursors zu erwarten wäre. Die Additive können nur auf zwei Arten mit der wachsenden Zinkitoberfläche wechselwirken: Entweder als freie Moleküle oder in Form von Komplexen mit Zink. Beides sollte sowohl mit als auch ohne Anwesenheit des Zinkpräkursors möglich sein.

In Gegenwart von Merbromin als Additiv und in Abwesenheit eines Zinkpräkursors werden wenn überhaupt nur sehr geringe Mengen an Merbromin in den Zinkitfilm eingebaut. Dies ist daran zu erkennen, dass sich dieser Film auch nach mehreren Tagen nicht rot färbt (vgl. Abb. 3.3 a). Dies steht im Widerspruch zur bisherigen Erklärung für den Einfluss von Xanthenfarbstoffen auf das Filmwachstum, bei der davon ausgegangen wurde, dass freie Additive unterschiedlich stark an die Oberflächen des Zinkits adsorbieren und dadurch deren Wachstum beeinflussen können [45]. Einer solchen Beeinflussung der Morphologie des Zinkits steht auch die Abwesenheit eines Zinkpräkursors nicht im Wege.

Mit Bernsteinsäure als Additiv wurde in Gegenwart eines Zinkpräkursors kein Zinkoxid, sondern Zinksuccinat abgeschieden (s. Kap. 5). Da sich in Abwesenheit eines Zinkpräkursors eine andere Morphologie bildet, die eine deutliche Ähnlichkeit zu der Morphologie der Referenzprobe (vgl. Kap. 2) aufweist, stellt sich die Frage, ob in diesem Fall Zinkoxid abgeschieden werden konnte. Dazu wurde der Film mittels XRD charakterisiert. Die Messung ist in Abb. 6.5 (a) dargestellt. Es sind keine Reflexe von Zinksuccinat vorhanden, alle Reflexe können Kassiterit und Zinkit zugeordnet werden. Die Kristallitgröße des Zinkitfilms beträgt 24,9 nm. Entlang der c-Achse ist nur eine geringe Textur festzustellen (b). Dies unterstreicht die Aussage, dass in Abwesenheit eines Zinkpräkursors der Einfluss der Additive ausbleibt.

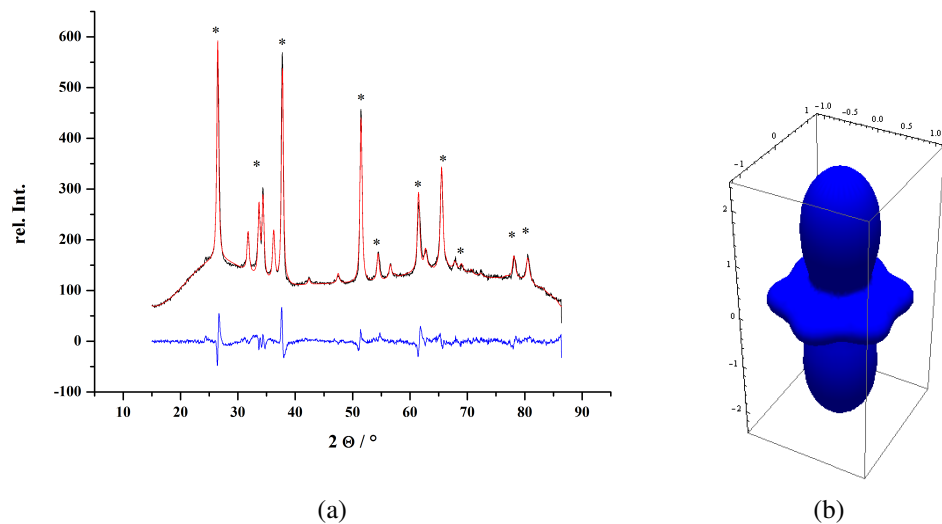


Abbildung 6.5.: Diffraktogramm und Vollprofilanpassung (nach Rietveld) eines FTO Trägers (Reflexe mit * markiert) mit Zinkoxidfilm ohne Zinkpräkursor und mit 150 μM Bernsteinsäure Additiv(a), schwarz: Messung, rot: Rechnung blau: Differenz und graphische Darstellung der Textur (b).

6.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einfluss verschiedener Additive auf die Elektroabscheidung von Zinkoxid ohne Zugabe eines Zinkpräkursors untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass aufgrund der geringen Menge an Zinkionen in der Lösung nur eine Abscheidung stattfindet, wenn der Materialtransport durch die rotierende Scheibenelektrode in Richtung der Arbeitselektrode erhöht wurde. Wurde die Rotation der RDE eingestellt, fand keine Abschei-

dung statt. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass durch die Zugabe von Bernsteinsäure, Asparaginsäure oder Merbromin keine Beeinflussung des Filmwachstums oder der Morphologie stattfand. So konnte trotz Anwesenheit von Bernsteinsäure Zinkoxid und kein Zinksuccinat (vgl. Kap. 5.3.6) abgeschieden werden. Ebenso bleibt die durch Zugabe von Merbromin zu erwartende Rotfärbung des Zinkfilms aus (vgl. Kap. 3.3.2). Eine Beeinflussung der Morphologie durch Adsorption und Blockade der Additive an der Zinkoberfläche, wie beispielsweise von Yoshida *et al.* [45] beschrieben, sollte auch in diesen Systemen stattfinden.

Elektroabscheidungen auf Opalreplika Strukturen

7.1. Einleitung

Bei einem Opal im eigentlichen Sinn handelt es sich um ein amorphes, hydratisiertes Kieselgelmineral Kristallstruktur. Eine besondere Eigenschaft von Opalen ist deren Opaleszenz. Dabei handelt es sich um einen optischen Effekt, der auf Streuung oder auch Interferenz von Licht an Strukturen, die selbst kleiner sind als die Wellenlänge des Lichtes zurückzuführen ist. Dieser Effekt kann künstlich durch photonische Kristalle imitiert werden. Diese besitzen eine periodische Anordnung aus unterschiedlichen Materialien mit periodisch variierenden Brechungsindices, der. Daraus resultiert eine weitere wichtige Eigenschaft photonischer Kristalle, die Differenz aus den beiden Brechungsindices. Künstliche Opale bestehen meist aus kugelförmigen Partikeln, die eine *fcc* Struktur ausbilden. Diese Kugeln können nicht nur wie in der Natur aus Siliciumdioxid, sondern auch aus anderen Metalloxiden oder Polymeren (beispielsweise Polymethacrylsäure (PMMMA)) bestehen. Durch Variation der Opalmaterialien lassen sich die chemischen und auch die physikalischen Eigenschaften beeinflussen. Eine weitere Modifikation ist die Ausbildung von Replikastrukturen. Dabei werden die Hohlräume zwischen den Kugeln gefüllt und danach wird das ursprüngliche Opalmaterial entfernt. Zum Auffüllen der Zwischenräume eignen sich v.a. CVD [57, 58] oder Sol Gel [59] Verfahren. Dabei kommt es darauf an, einen möglichst hohen Füllfaktor zu erreichen, d.h. die Hohlräume möglichst vollständig unter Erhaltung der Opalstruktur zu füllen. Eines der Anwendungsgebiete von Opalreplika Strukturen besteht in der Verbesserung von Photokatalyseprozessen durch

den sogenannten „slow photon process“ [60], durch den die Absorptionswahrscheinlichkeit von Photonen innerhalb der Replikastruktur erhöht werden kann. Dazu ist sowohl ein guter Füllfaktor als auch eine möglichst große Oberfläche notwendig. Mittels Elektroabscheidung von Zinkoxid auf einer Opalreplikastruktur kann einerseits der Füllfaktor und andererseits v.a. die Oberfläche der Replikastruktur vergrößert werden.

7.2. Experimentelle Details

Die Herstellung zweier unterschiedlicher Replikatstrukturen ist in Abb.7.1 dargestellt. Die FTO Glasträger wurden zunächst mit Wasser und Aceton und anschließend in einem Sauerstoffplasma (90 W, 0,3 bar, 4 min) gereinigt und dienten anschließend als Substrat zur Kristallisation eines PMMA Opalfilms (A_1 bzw. B_1). Anschließend wurde mittels eines CVD Prozesses eine ZnO Replikastruktur hergestellt (A_2 bzw. B_2). Danach folgte je nach Ansatz zunächst eine Elektroabscheidung (A_3) und zuletzt eine Calciniertungsschritt (A_4) oder zuerst ein Calciniertungsschritt (B_3) und danach die Elektroabscheidung (B_4).

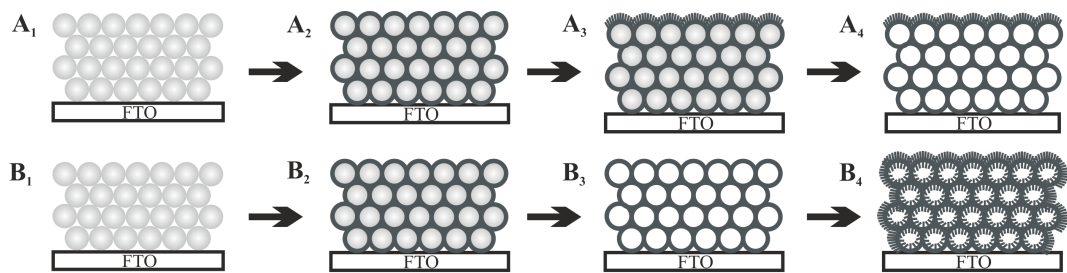


Abbildung 7.1.: Schema zur Herstellung der Replikastrukturen. Ansatz A verläuft über die Kristallisation von PMMA Kugeln (A_1), der Herstellung einer Replikastruktur mittels CVD Prozess (A_2), der Elektroabscheidung von Zinkoxid (A_3) und Entfernung der PMMA Kugeln mittels Calciniertung. In Ansatz B sind die letzten beiden Schritte vertauscht, so dass die Elektroabscheidung auf und in einer Hohlraumstruktur erfolgen kann.

7.2.1. Synthese von PMMA Kugeln

Die Synthese der PMMA Kugeln verlief mittels Emulsionspolymerisation [61]. In einem Kolben wurde Wasser und ein Initiator auf $90\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach einer dreißig minütigen Stickstoffeinleitung wurde das Monomer unter Rühren (1200 rpm) zugefügt. Je nach Kugeldurchmesser wurde die Reaktion nach 1,5 h bis 24 h beendet, die Lösung gefiltert und anschließend mehrfach zentrifugiert.

7.2.2. Kristallisation eines Opalfilms

Im Falle der horizontalen Kristallisation wurden einige Tropfen der PMMA Emulsion auf das FTO Substrat gegeben und unter Standardbedingungen getrocknet [62]. Eine vertikale Kristallisation erfolgte mittels einer Zugappartur bei der das FTO Glassubstrat mit einigen hundert Nanometer pro Sekunde aus der Emulsion gezogen wurde [63].

7.2.3. Herstellung einer Zinkoxid Replikastruktur mittels CVD Prozess

Die Ausgangssubstanzen, ein 2 M Lösung von Dimethylzink (DMZ) in Toluol und Wasser, wurden jeweils in separates Glasgefäß gefüllt und abwechselnd mit einem Stickstoffstrom (ca.200 mL s^{-1}) in den Reaktionsofen (70 °C) über den Opalfilm geleitet [64]. Nach jedem Zyklus wurden die Gasphase mit einem Stickstoffstrom gereinigt. In einem Durchgang erfolgte eine vier minütige Wasser Einleitung, eine dreißig sekundige DMZ Einleitung und eine drei minütige Reinigung. Nach etwa fünf Zyklen wurde eine ausreichende Füllung zwischen 50% und 70% erzielt.

7.2.4. Entfernung der PMMA Kugeln

Zur Entfernung der PMMA Kugeln wurde das Substrat für drei Stunden auf 450°C (Heizrate 5°C /min) erhitzt. Im Anschluss erfolgte eine erneute vier minütige Reinigung im Sauerstoffplasma.

7.2.5. Elektroabscheidung

Alle in diesem Kapitel beschriebenen Experimente wurden mit dem in Abb. 7.2 schematisch dargestellten Aufbau durchgeführt. Dabei wurde mit einer verschließbaren Glaszelle gearbeitet, die insgesamt drei Zugänge, drei für Referenz- und Gegenelektroden und eine für Sauerstoffzufuhr, aufweist. Als Arbeitselektrode diente ein mit einem Opalfilm beschichteter FTO Glastäger, als Gegenelektrode ein Zinkdraht (99,99%, MaTeck) und als Referenzelektrode eine Silber/Silberchloridelektrode (Ag/AgCl in 0,1 M KCl Lösung, $\Delta E_{NHE} = +0,289$ mV), die über eine Salzbrücke, gefüllt mit 0,1 M KCl, mit der Abscheidungszone verbunden wird. Die dabei verwendete Glasfritte hat eine Porengröße von 3 (16-40 μm). Das Abscheidungssubstrat, wurde in einen speziellen Probenhalter eingebracht und über einen Platindraht kontaktiert und nur zur Hälfte in die Abscheidungslösung eingetaucht. Die Temperatur des Elektrolyten betrug während der Abscheidung 70°C.

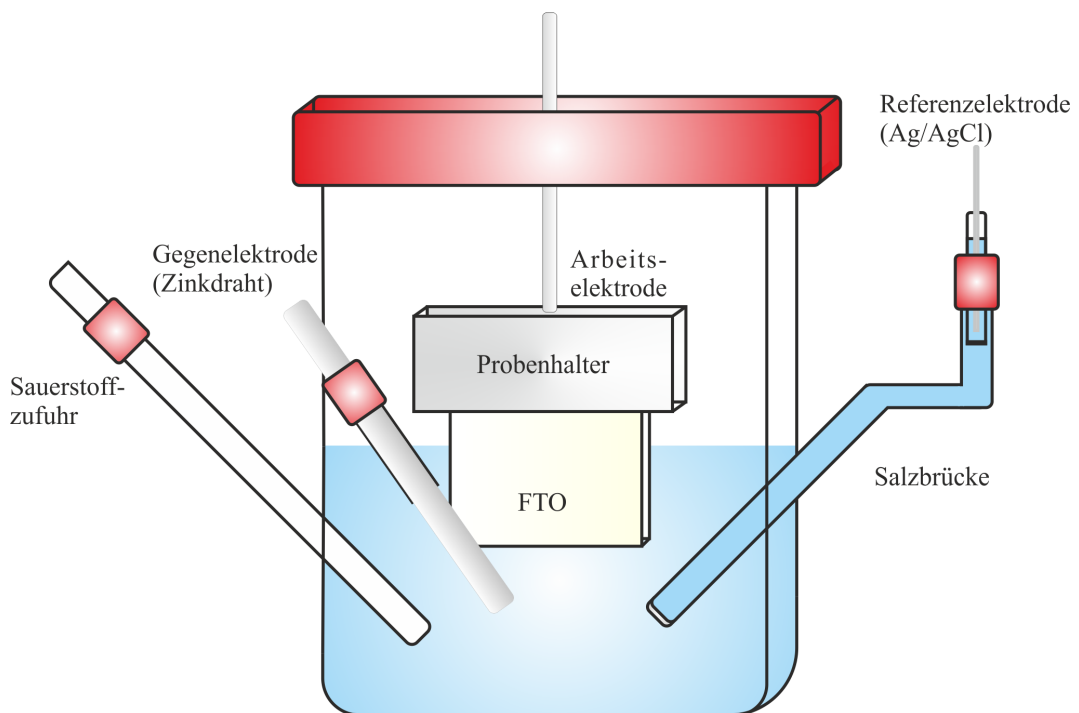


Abbildung 7.2.: Schematische Darstellung einer Zelle für Abscheidungen mittels statischer Arbeitselektrode.

In allen durchgeführten Experimenten wurde mit Millipore Wasser (18,2 M Ω) gearbeitet. Die Elektrolytlösung (pH = 6,84), 70 ml Lösung mit 5 mM ZnCl₂ und 0,1M KCl (beide C. Roth), wurde auf 70 °C erwärmt und anschließend wurde 15 min Sauerstoff durch die Lösung geleitet. Die Abscheidung erfolgte unter potentiostatischen Bedingungen, allerdings mit einem alternierenden Potential von -1 V und -0,1 V in einem Wechsel von 0,5 s. Zur Span-

nungsregulation wurde mit einem Multikanalpotentiostaten (VMP 2, Perkin Elmer Instruments) und einem zugehörigen Verstärker (1 Ampere Amplifier, Perkin Elmer Instruments) gearbeitet. Die Abscheidungszeit wurde zwischen 10 min und 60 min variiert.

7.3. Ergebnisse und Diskussion

Um eine elektrochemische Abscheidung auf dem Opalfilm durchführen zu können, ist eine gute elektrische Leitfähigkeit des Films notwendig. Diese kann mittels Leitfähigkeits-Rasterkraftmikroskopie (C-AFM) in einer Größenordnung von Nanometer und Pikoampere gemessen werden (s. Abb. 7.3). Die Schichtdicke des gemessenen Opalfilms (355 nm im Durchmesser) beträgt ca. $5,6 \mu\text{m}$ (oder 19 Monolagen). Abb. 7.3 a zeigt das Höhenprofil und b das Leitfähigkeitsprofil, dass bei einer Ausgangsspannung von $-1,5 \text{ V}$ im Mittel einen Stromfluss von etwa -40 pA aufweist. Mehrere Messungen an anderen Stelle zeigen, dass die Leitfähigkeit auf der Substratoberfläche weitestgehend homogen ist und somit eine gute Verbindung zum FTO Substrat besteht. Somit ist die Grundlage für ein homogenes Zinkitwachstum mittels Elektroabscheidung erfüllt.

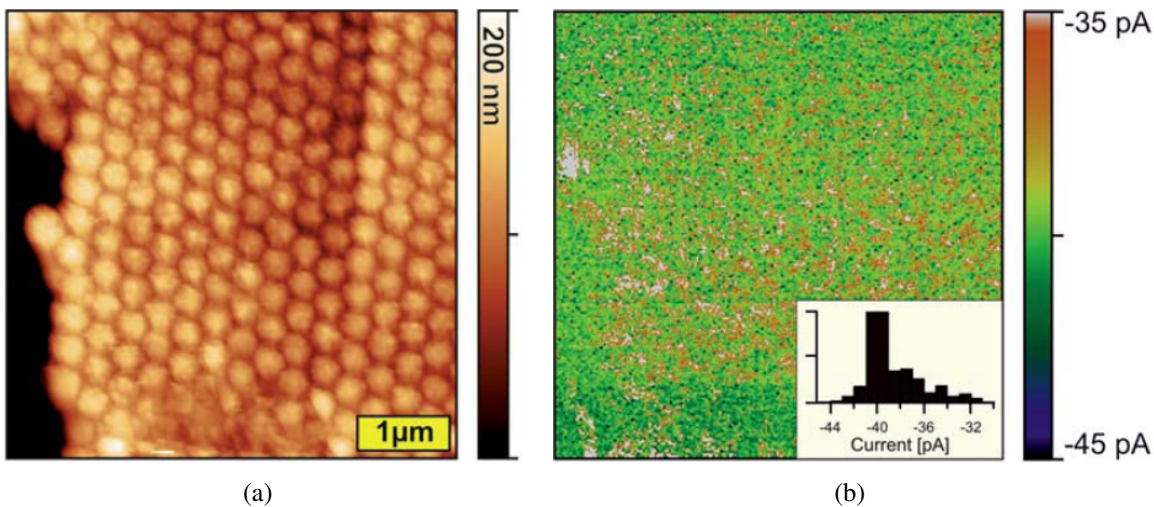


Abbildung 7.3.: C-AFM höhen- (a) und leitfähigkeits-(b) Aufnahmen eines nach CVD Abscheidung mit einer Schicht aus Zinkoxid bedeckten Opalfilms (355 nm) (Bildgröße: $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, Ausgangsspannung: $-1,5 \text{ V}$).

Abb. 7.4 zeigt die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der einzelnen Schritte nach Ansatz A (vgl. Abb. 7.1). In Abb. 7.4 a ist zu erkennen, dass mittels des CVD Prozesses die PMMA Kugeln (340 nm im Durchmesser, Schichtdicke ca. $2,9 \mu\text{m}$ oder ca. 10 Monolagen) vollständig mit einer dünnen Schicht aus Zinkoxid belegt sind (Schritt A_2). Diese dient als Grundlage für das spätere Wachstum der Nanostäbchen während der Elektroabscheidung. Aus der innenliegenden vergrößerten Aufnahme sind einzelne Kristallite, mit einer Größe von etwa 10 - 15 nm, erkennen. In Abb. 7.4 b ist zu erkennen, dass sehr kurze Nanostäbche aus den Kristalliten mittels Elektroabscheidung hervorgegangen sind (Schritt A_3). Auch nach der Elektroabscheidung ist die Opalstruktur immer noch sehr gut erkennbar. Der letzte Schritt (A_4) ist in Abb. 7.4 c abgebildet. Es ist deutlich erkennbar, dass es durch den Calcinierungsschritt

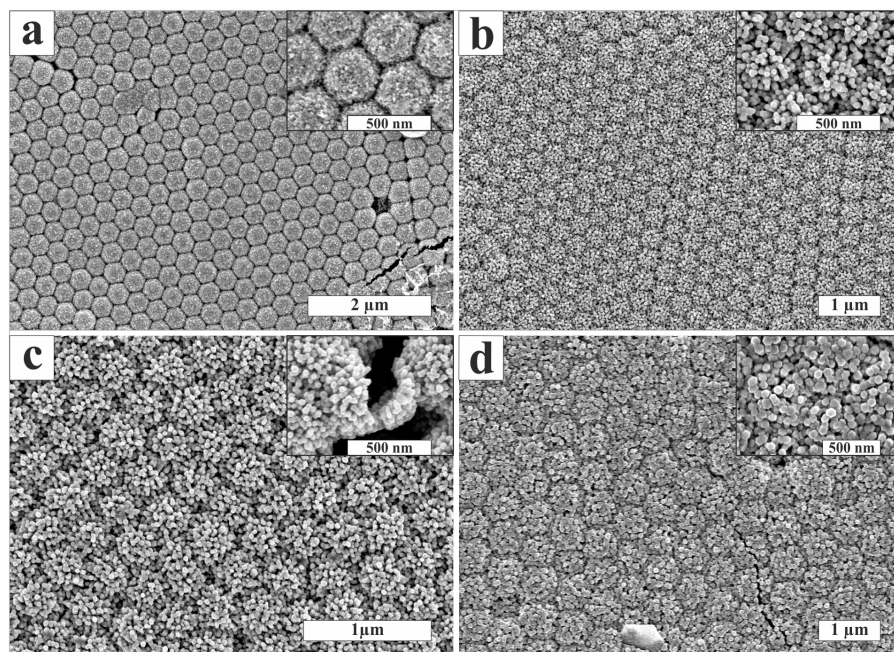


Abbildung 7.4.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines Opalfilms (Ansatz A) mit 340 nm Durchmesser, nach dem CVD Prozess (a), nach der Elektroabscheidung (b), nach der Calcinierung und dem eines nach Opalfilms mit 540 nm Durchmesser nach der Calcinierung.

zu keinerlei Ausbildung von zusätzlichen Defekten kommt. Die innenliegende Vergrößerung zeigt eine vereinzelte aufgebrochene Stelle im Opalfilm, die allerdings zeigt, dass die innen liegende PMMA Kugel nicht mehr vorhanden ist. Das letzte Bild (d) zeigt ebenfalls die Morphologie nach Schritt A_4 , allerdings wurden hier größere PMMA Kugeln mit einen Durchmesser von ca. 540 nm eingesetzt. Auch hier ist die Opalstruktur nach der Elektroabscheidung noch erkennbar. Die Morphologie der Stäbchen deutet darauf hin, dass deren Wachstumsrichtung in $[001]$ Richtung verläuft. Der Durchmesser der Stäbchen liegt bei etwa 30 nm und das

Aspektverhältnis beträgt etwa 2:1.

Abb. 7.5 zeigt die Morphologie eines Film nach dem letzten Schritt von Ansatz B (B_4) mit einer Abscheidungszeit von 45 min. Dabei wurden die Polymerkugeln vor der Elektroabscheidung entfernt und somit ist das Wachstum des Zinkits innerhalb der Replikastruktur nicht mehr blockiert. In der Mitte ist deutlich erkennbar, dass innerhalb der erhaltenen Replikastruktur kleine Stäbchen mit einer Länge von ca. 40 nm gewachsen sind. Die Deckschicht über der Replikastruktur entsteht durch den CVD Prozess und kann mittels Säurebehandlung entfernt werden.

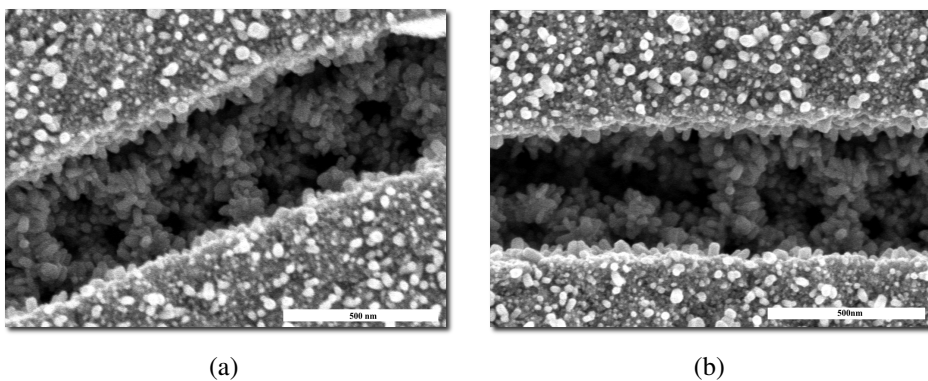


Abbildung 7.5.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines Opalfilms (Ansatz B) nach 45 minütiger Elektroabscheidung.

In Abb. 7.6 ist die Veränderung der UV-Vis Spektren der Opalstruktur durch den CVD- und den Elektroabscheidungsprozess nach Ansatz A dargestellt. Der schwarze Graph beschreibt die Reflexionseigenschaften des Polymeropals mit einem Kugeldurchmesser von etwa 338 nm mit einem Reflexionsmaximum bei 770 nm. Im Vergleich dazu ist das Maximum nach dem CVD Prozess (rot) deutlich zu einer kleineren Wellenlänge von 663 nm verschoben. Dies kann auf die Änderung des effektiven Brechungsindex durch das Aufbringen der Zinkitschicht zurückgeführt werden. Nach der Elektroabscheidung (blau) ist das Maximum nur minimal verschoben und die Intensität nimmt aufgrund der diffusen Streuung der Stäbchen weiter ab. Mit dem Auflösungsvermögen des eingesetzten Spektrometers ist eine deutliche Unterscheidung der Maxima zwischen den rot und blau dargestellten Proben nicht möglich.

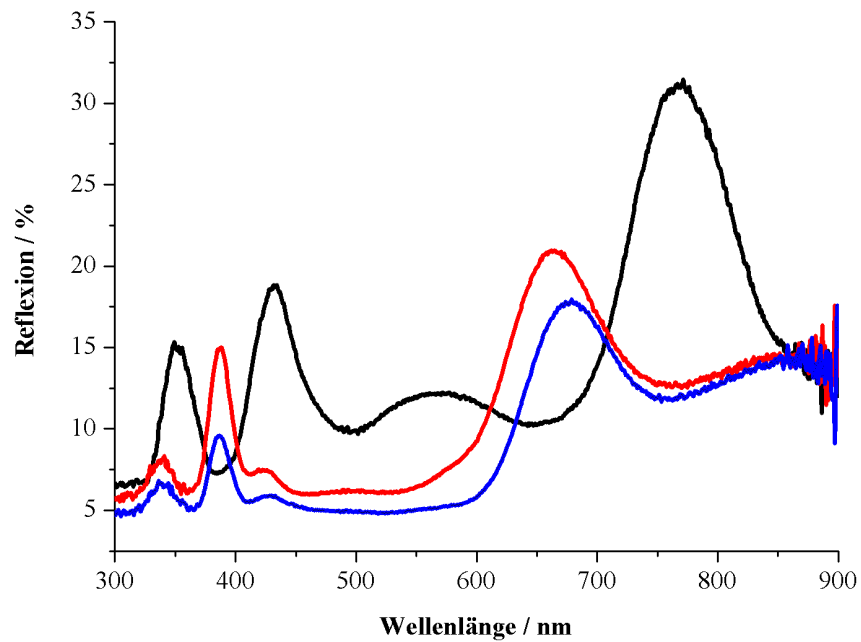


Abbildung 7.6.: UV-Vis Spektren der Polymer Opalstruktur (schwarz), der entstandenen Opalreplika nach dem CVD Prozess (rot) und nach der Elektroabscheidung (blau).

7.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid Nanostäbchen auf bzw. innerhalb von Opalreplikastrukturen untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Leitfähigkeit der Replikastruktur ausreichend groß und gleichmäßig ist, um ein homogenes Wachstum zu ermöglichen. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass das Opalgrundgerüst nach der Elektroabscheidung erhalten blieb, dies konnte auch mittels UV-Vis Messungen bestätigt werden. Dabei zeigte sich, dass nach der Elektroabscheidung die Reflexionsbanden aufgrund von diffusen Streueffekten an Intensität verloren haben, aber noch deutlich zu erkennen waren.

Synthese von Zinkoxidnanopartikeln

8.1. Einleitung

In Kapitel 1.3 wurde bereits erwähnt, dass einige Eigenschaften von Zinkoxid von der kristallographischen Orientierung abhängig sind. Dies gilt beispielsweise für die Elektronenmobilität, die entlang der [001] Richtung am größten ist. Für einen einzelnen Nanostab wurde eine Mobilität von bis zu $1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ angenommen [35]. Für Anwendungen in Farbstoffsolarzellen ist solch ein hoher Mobilitätswert erstrebenswert. Werden allerdings möglichst kleine Nanopartikel zur Herstellung der Anode verwendet, kann die Oberfläche und somit die Kontaktfläche zwischen Farbstoff und Zinkoxid vergrößert werden. Daraus ist zu erkennen, wie wichtig die Morphologie des eingesetzten Nanomaterials für die Effizienz von Farbstoffsolarzellen ist. Birkel *et al.* konnten bereits zeigen, dass es im Falle von SnO_2 ein Einfluss der Kationen von unterschiedlichen Präkursorbasen auf die Morphologie der Nanopartikel gibt [65]. Im folgenden soll daher geprüft werden, ob es einen Einfluss der eingesetzten Kationenbasen auf die Morphologie von Zinkoxid Nanopartikeln gibt.

8.2. Experimentelle Details

Die im Folgenden beschriebene Synthese orientiert sich an einer bereits bekannten Vorschrift von Cheng *et al.* [66]. Zunächst wurden jeweils 5 mmol $\text{Zn}(\text{ac})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich) in 10 ml Methanol (Roth) und 4,7 mmol Base (alle Sigma Aldrich) in 20 ml Methanol gelöst. Die Basen $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaOH , KOH sowie $\text{RbOH} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ wurden als Feststoff eingesetzt. Von Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) wurden 20 ml einer fertigen 25% (w/w) Lösung in Methanol eingesetzt. Die Basenlösung wurde in einen 50ml Teflonbehälter überführt und mit der Zinkacetatlösung versetzt. Anschließend wurden die Teflonbehälter verschlossen und in einen Stahlautoklaven verschlossen. Dieser wurde für 24 h auf eine Temperatur von 75 °C bzw. 150 °C erhitzt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt wurde für 10 min bei 9000 U/min zentrifugiert und zuletzt je zweimal mit Wasser und Methanol gewaschen und bei 75 °C für 12 h getrocknet.

8.3. Ergebnisse und Diskussion

Abb. 8.1 zeigt Zinkoxid Nanopartikel, die mit unterschiedlichen Kationenbasen bei 75 °C hydrothermal hergestellt wurden. Abb. 8.1 (a) zeigt Nanopartikel, bei deren Synthese nur $\text{Zn}(\text{ac})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Methanol gelöst wurde, d.h. es wurde keine Base zugefügt. Diese Morphologien dienen als Vergleichsstrukturen, um den Einfluss der Kationenbasen zu untersuchen. Es sind überwiegend kugelförmige, aber auch einige stäbchenförmige Nanopartikel zu erkennen. Alle folgenden Längen- und Breitenangaben sind Mittelwerte. Die Länge der Partikel beträgt 20,8 nm und die Breite 12,3 nm (siehe auch Tabelle 8.1). Daraus folgt ein Aspektverhältnis von 1,7, d.h. die Partikel sind leicht anisotrop. Abb. 8.1 (b) zeigt die Partikel, die in Gegenwart von LiOH entstehen. Diese sind mit einer Länge von 11,0 nm und einer Breite von 9,0 nm kleiner als die Referenzprobe. Das mittlere Aspektverhältnis von 1,2 zeigt, dass nur

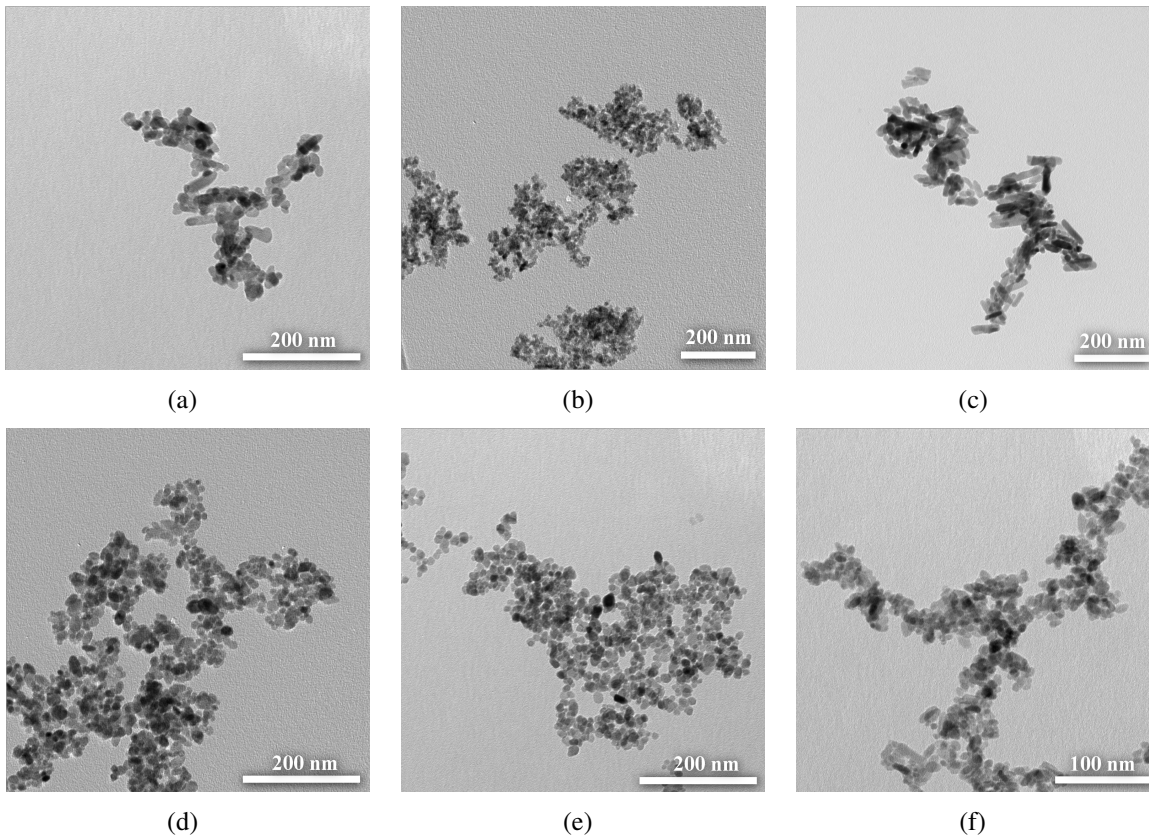


Abbildung 8.1.: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Zinkoxid Nanopartikeln, hergestellt bei 75 °C, mit unterschiedlichen Basen: ohne Base (a), LiOH (b), NaOH (c), KOH (d), RbOH (e), TMAH (f).

eine geringe Anisotropie vorhanden ist. In Gegenwart von NaOH, Abb. 8.1 (c), bilden sich fast ausschließlich stäbchenförmige Nanopartikel mit einer Länge von 50,3 nm, einer Breite

von 14,8 nm und einem Aspektverhältnis von 3,4. Die Nanopartikel mit KOH als Präkursorbase 8.1 (d) sind wiederum fast nur wenig anisotrop. Allerdings ist die Polydispersität im Vergleich zur Probe mit LiOH erhöht. Es lassen sich sehr kleine Partikel erkennen, aber auch einige größere sind vorhanden. Im Mittel ergibt sich eine Länge von 17,0 nm, eine Breite von 12,1 nm und eine Aspektverhältnis von 1,4. Mit RbOH 8.1 (e) entstehen Morphologien, die der von LiOH ähnlich sind, also überwiegend recht kleine kugelförmige Nanopartikel. Länge und Breite liegen bei 13,7 nm und 10,5 nm, das Aspektverhältnis bei 1,3. Die letzte Aufnahme 8.1 (f) zeigt die Nanopartikel, bei deren Synthese TMAH eingesetzt wurde, die als einzige der eingesetzten Basen kein Alkalimetall als Kation besitzt. Die Partikel sind weitestgehend anisotrop und polydispers. Die Länge der Partikel beträgt 15,0 nm und die Breite 7,1 nm. Daraus folgt ein Aspektverhältnis von 2,1.

Tabelle 8.1.: Längen- und Breitenauswertung der TEM Aufnahmen von Zinkoxid Nanopartikeln, hergestellt bei 75 °C und unterschiedlichen Basen.

Base	<Länge> (nm)	<Breite> (nm)	Aspektverhältnis
ohne	20,8	12,3	1,7
LiOH	11,0	9,0	1,2
NaOH	50,3	14,8	3,4
KOH	17,0	12,1	1,4
RbOH	13,7	10,5	1,4
TMAH	15,0	7,1	2,1

In Tabelle 8.2 sind Kristallitgrößen der Nanopartikel aufgelistet. Dazu wurden einzelne Reflexgruppen mittels einer Vollprofilanpassung nach Rietveld zur Bestimmung von drei Kristallitgrößen herangezogen. In der ersten Gruppe (001) wurde lediglich ein Reflex berücksichtigt und die daraus erhaltene Kristallitgröße kann mit dem Mittelwert der Länge aus den TEM Aufnahmen verglichen werden. In der zweiten Gruppe (hk0) wurden insgesamt drei Reflexe berücksichtigt. Die zugehörigen Kristallitgrößen können wiederum mit dem Mittelwert der Breite aus den TEM Aufnahmen verglichen werden. In der letzten Gruppe wurden weitere neun Reflexe berücksichtigt und die daraus resultierende Kristallitgröße dient zur Vervollständigung und soll nicht genauer diskutiert werden. Vergleicht man die Größen aus beiden Tabellen, so zeigt sich im Rahmen der Genauigkeit eine gute Übereinstimmung der Größen, insbesondere stimmen die Tendenzen gut überein. So haben eher kugelförmige Nanopartikel beispielsweise nahezu gleich große Kristallitgrößen für die (001) und die (hk0) Gruppe. Die zugehörigen Diffraktogramme finden sich im Anhang B.

Tabelle 8.2.: Kristallitgrößen von Zinkoxid Nanopartikeln, hergestellt bei 75 °C mit unterschiedlichen Basen.

Base	Kristallitgr. (001) (nm)	Kristallitgr. (hk0) (nm)	Kristallitgr. (hkl) (nm)
ohne	19,8	11,1	11,6
LiOH	17,6	16,8	15,3
NaOH	56,7	20,8	22,4
KOH	19,2	14,2	14,4
RbOH	18,3	14,9	15,0
TMAH	22,7	9,4	10,2

Ein Vergleich der Nanopartikel untereinander ergibt, dass die Unterschiede in der Morphologie nicht sehr stark ausgeprägt sind. In Gegenwart von LiOH und RbOH entstehen weitestgehend kleine kugelförmige Nanopartikel. Darüber hinaus sind auch die Durchmesser der Partikel in beiden Proben nahezu gleich groß. Das Wachstum von Zinkoxid, das bevorzugt in [001] Richtung verläuft, scheint durch die Anwesenheit der beiden Kationen beeinflusst zu werden. Dies könnte beispielsweise auf eine Blockierung der (00 $\bar{1}$) Fläche durch die Kationen zurückgeführt werden. In Gegenwart von NaOH und TMAH scheint genau das Gegenteil der Fall zu sein, so sind v.a. in Gegenwart von Natriumhydroxid kaum isotrope Morphologien zu erkennen. Mit KOH als Präkursorbasis werden Morphologien erhalten, die der Vergleichsprobe noch am ähnlichsten sind, so sind anisotrope und isotrope Nanopartikel vorhanden, teilweise mit deutlich unterschiedlichen Durchmessern.

In Abb. 8.2 sind die TEM Aufnahmen von ZnO Nanopartikeln dargestellt, die ebenfalls mit den bereits besprochenen Kationenbasen hergestellt wurden, allerdings bei einer erhöhten Reaktionstemperatur von 150 °C statt bisher 75 °C. In Abb. 8.2 (a) ist wiederum die Referenzprobe dargestellt, bei deren Synthese keine Base zugegeben wurde. Die Probe besteht aus sehr unterschiedlichen Morphologien, so sind nach wie vor kleine isotrope und auch anisotrope Partikel zu erkennen. Allerdings sind auch Nanopartikel erkennbar, deren Morphologie einem Dreieck ähnlich sieht. Diese Dreiecke sind in unterschiedlichen Größen vorhanden. Die Mittelwerte (s. Tabelle 8.3) für Länge (34,0 nm) und Breite (20,0 nm) sind über alle Morphologien gemittelt, wodurch deren Aussagekraft stark eingeschränkt wird, da über stark unterschiedlich Morphologien gemittelt wurde. Mit LiOH als Base 8.2 (b) zeigen die entstandenen Nanopartikel nur eine sehr geringe Anisotropie. So sind überwiegend kugelförmige Partikel erkennbar. Allerdings sind auch vereinzelt sehr kurze Stäbchen und auch einige Dreiecke vorhanden. Die Länge beträgt 24,9 nm, die Breite 18,8 nm und das Aspektverhältnis liegt bei 1,3. In Abb. 8.2 (c) (NaOH) sind fast ausschließlich anisotrope Nanopartikel vorhanden. Die Längen der

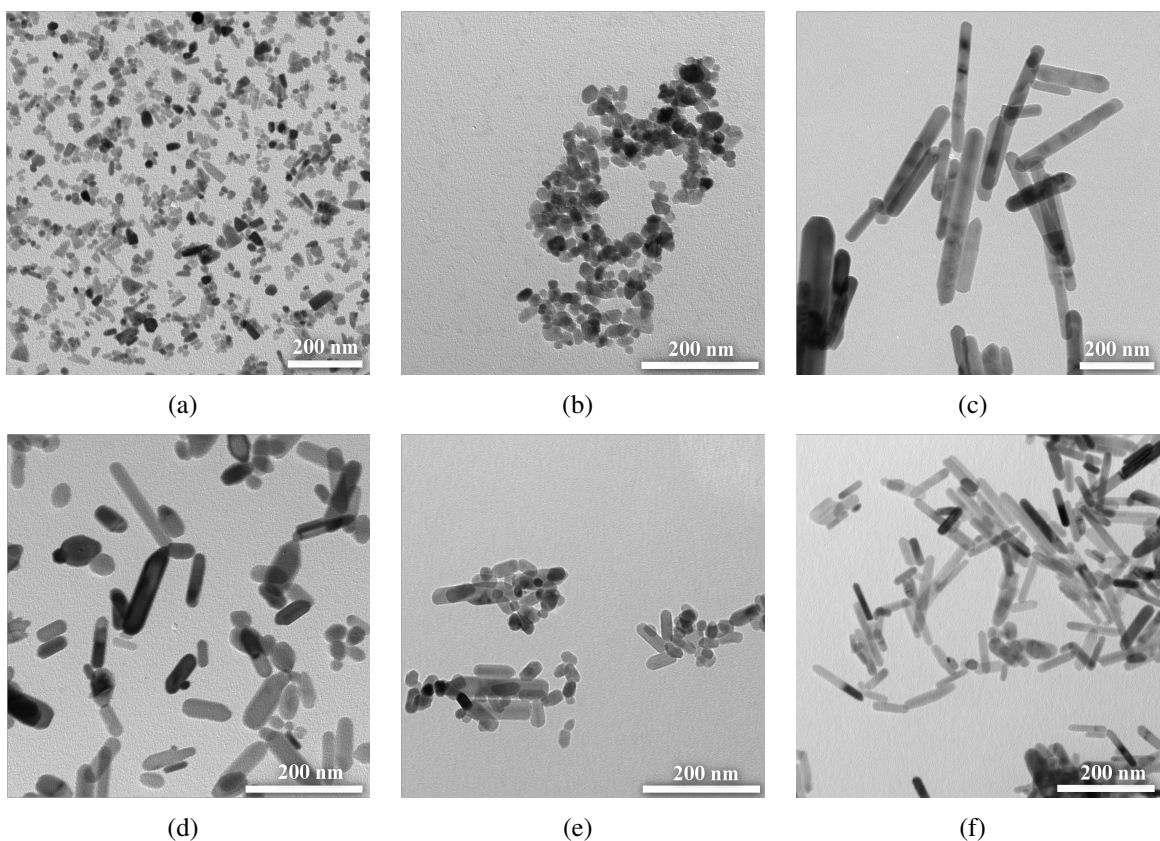


Abbildung 8.2.: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Zinkoxid Nanopartikeln, hergestellt bei 150 °C, mit unterschiedlichen Basen: ohne Base (a), LiOH (b), NaOH (c), KOH (d), RbOH (e), TMAH (f).

einzelnen Partikel variieren stark und auch die Breite ist bei einzelnen Nanopartikel deutlich erhöht. Die Flächen entlang der a- und b-Achse ((001)-Flächen) sind nicht glatt, daher wirken die Stäbchen leicht gewellt. Die Länge beträgt 209,7 nm, die Breite 36,0 nm und das Aspektverhältnis 5,8. In Gegenwart von KOH 8.2 (d) sind unterschiedlich Morphologien entstanden. So sind kleine und größere kugelförmige, aber auch kürzere und längere stäbchenförmige Nanopartikel zu erkennen. Die (001) Flächen der Stäbchen sind nicht glatt und auch die Flächen in Richtung der c-Achse verlaufen stellenweise spitz. Die Längen- (81,7 nm) und Breitenwerte (27,6 nm) sind wiederum über alle Morphologien gemittelt. Daraus folgt ein Aspektverhältnis von 3,0. Abb. 8.2 (e) zeigt Nanopartikel, die in Gegenwart von RbOH hergestellt wurden. Es sind kleine Kugeln, sowie kurze und etwas längere Stäbchen mit variierenden Durchmesser zu erkennen. Die Länge der Partikel beträgt 43,8 nm, die Breite 18,8 nm und das Aspektverhältnis liegt bei 2,3. Die letzte Abb. 8.2 (f) zeigt Nanopartikel mit TMAH als Präkursor. Es sind fast ausschließlich stäbchenförmige Partikel in sehr unterschiedlichen Längen vorhanden. Die Breite der meisten Stäbchen ist etwa gleich groß. Nur bei sehr wenigen Nanostäbchen zeigen die (001) Flächen erkennbare Unebenheiten. Die Länge der Partikel beträgt 94,2 nm, die Breite 16,7 nm und das Aspektverhältnis 5,6.

Tabelle 8.3.: Längen- und Breitenauswertung der TEM Aufnahmen von Zinkoxid Nanopartikeln, hergestellt bei 150 °C und unterschiedlichen Basen.

Base	<Länge> (nm)	<Breite> (nm)	Aspektverhältnis
ohne	34,0	20,0	1,7
LiOH	24,9	18,8	1,3
NaOH	209,7	36,0	5,8
KOH	81,7	27,6	3,0
RbOH	43,8	18,8	2,3
TMAH	94,2	16,7	5,6

Tabelle 8.4 zeigt analog zu Tabelle 8.2 Kristallitgrößen der Nanopartikel. Auch bei diesen Proben stimmen die Kristallitgrößen der (00l) Gruppe weitestgehend mit den Mittelwerten für die Längen und die der (hk0) weitestgehend mit den Mittelwerten für die Breiten (jeweils aus den TEM Aufnahmen bestimmt) überein. Dabei stimmen v.a. wiederum die Tendenzen beider Größenbestimmungen überein, so kann aus den Kristallitgrößen direkt eine Rückschluss auf die Morphologie der Nanopartikel gezogen werden. Die zugehörigen Diffraktogramme finden sich im Anhang B.

Ein Vergleich der einzelnen Proben untereinander ergibt, dass in Gegenwart von NaOH und

Tabelle 8.4.: Kristallitgrößen von Zinkoxid Nanopartikeln, hergestellt bei 150 °C mit unterschiedlichen Basen.

Base	Kristallitgr. (001) (nm)	Kristallitgr. (kk0) (nm)	Kristallitgr. (hkl) (nm)
ohne	46,3	33,9	34,3
LiOH	28,0	27,8	24,6
NaOH	183,1	60,7	64,6
KOH	82,3	41,7	42,2
RbOH	66,5	28,3	30,1
TMAH	96,5	23,6	26,7

TMAH fast ausschließlich stäbchenförmige Nanopartikel entstehen, d.h. das Wachstum bevorzugt entlang der [001] Richtung verläuft. In Anwesenheit von KOH und RbOH bildet sich eine Mischung aus Stäbchen und Kugeln und somit sind diese beiden Proben der Referenzprobe am ähnlichsten. Einzig in Gegenwart von LiOH sind fast ausschließlich kugelförmige Partikel entstanden. Dies deutet darauf hin, dass ein Wachstum entlang der [001] Richtung durch die Lithiumionen gehemmt wird. Dreieckige Nanopartikel, wie sie in der Referenzprobe zu erkennen sind, tauchen allerdings in keiner anderen Probe auf.

Bei einem Vergleich aller Proben miteinander zeigt sich, dass bei allen Proben die Erhöhung der Temperatur zu größeren Partikeln führt. Dies gilt sowohl für kugelförmige Partikel, deren Durchmesser steigt, als auch für die Stäbchen, bei denen die stark Länge zunimmt. Dies ist v.a. im Gegenwart von RbOH und KOH deutlich erkennbar. Nur in Gegenwart von LiOH bleibt der Anteil an isotropen Partikeln immer noch sehr hoch. Die Längen- und Breitenwerte sind die geringsten und liegen somit sogar unterhalb der Werte der Referenzprobe.

8.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die hydrothermale Synthese von Zinkoxid Nanopartikeln in Gegenwart von unterschiedlichen Kationenbasen untersucht. Die Synthesen wurden bei 75 °C und bei 150 °C durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass es einen Einfluss der Kationen auf die Morphologie der Zinkoxid Nanopartikel gibt. In Gegenwart von LiOH und NaOH zeigt sich ein deutlicher Effekt auf die Morphologie, so entstanden einmal fast ausschließlich kleine kugelförmige und zum zweiten fast ausschließlich lange stäbchenförmige Partikel. Außerdem konnte gezeigt werden, dass aus den beiden Reflexgruppen ((001) und (hk0)) unterschiedliche Kristallitgrößen bestimmt werden können, die in guter Übereinstimmung mit den Werten für Länge und Breite der Nanopartikel stehen.

Synthese von Kern-Schale Nanostrukturen

9.1. Einleitung

Wird die Oberfläche von Nanostrukturen mit einer Schale eines anderen Materials belegt, entstehen sogenannte Kern-Schale (engl. core-shell) Strukturen. Durch solche Oberflächenmodifikationen ist es möglich, die Stabilität des Kernmaterials zu erhöhen. In Kap. 1 wurde bereits erwähnt, dass bei Anwendung von Zinkoxid in Farbstoffsolarzellen durch Aufbringen einer Schale verhindert werden kann, dass einzelne Zinkionen aus der Oberfläche heraus gelöst und zusammen mit Farbstoffmolekülen Agglomerate gebildet werden (vgl. Abschnitt 1.2.2). Zudem können durch Aufbringen einer Barrierschicht unerwünschte Elektronenübergänge von der Anode auf den Farbstoff oder den Elektrolyten minimiert werden [4]. Dadurch wird nicht nur die Langzeitstabilität verbessert, sondern auch der Wirkungsgrad.

Eine weitere Anwendung von Zinkoxid beruht auf dem Einsatz bei Photokatalyseprozessen. Werden beispielsweise Abwässer aus der Textilindustrie mit Farbstoffen kontaminiert, kommt es zu einer Störung der Photosynthese der im Wasser lebenden Mikroorganismen [67]. Pantelis *et al.* konnten zeigen, dass durch den Einsatz von TiO_2 als photokatalytisch aktives Material der Abbau solcher Verunreinigungen verbessert werden konnte [68]. Die Wirkung der Photokatalyse ist jedoch durch die begrenzte Ausnutzung der Solarenergie und die kurze Diffusionslänge der Elektron-Loch-Paare limitiert [69]. Eine Verbesserung der Trennung der Ladungsträger kann durch Kombination zweier Halbleitermaterialien mit energetisch unterschiedlich liegenden von Leitungs- und Valenzbändern erzielt werden [70]. Eine Kombination

aus Zinkoxid (Bandlücke 3,2 eV) und Zinksulfid (Bandlücke 3,7eV) erfüllt diese Bedingung, zudem sind beide Materialien bekannt in photokatalytischen Anwendungen [71].

In den folgenden Abschnitten soll zuerst die Synthese von Kern- Schale Strukturen mit einem Kern aus Zinkoxid und einer Schale aus Zinksulfid durch Sulfidisierung der Zinktoberfläche untersucht werden. Danach sollen elektrochemisch auf FTO Glas abgeschiedene Nanostäbe mit einer Schale aus Siliziumdioxid versehen werden.

9.2. Synthese von Kern-Schale Nanostrukturen aus ZnO und ZnS

9.2.1. Experimentelle Details

Die Synthese der Zinkoxid Nanopartikel erfolgte nach der in Kap. 8 beschriebenen Vorgehensweise. Als Base wurde Natriumhydroxid verwendet, die Reaktionstemperatur lag bei 150 °C. Die Umwandlung der Oberfläche in Zinksulfid orientierte sich an einer Vorschrift von Ran *et al.* [72]. Es wurden 1 mmol ZnO Nanopartikel und 10 mmol Thioacetamid (TAA) in 30 ml Wasser gegeben und für 10 min in einem 50 ml Teflonbehälter gerührt. Im Anschluss wurde der Teflonbehälter in einen Stahllautoklaven verschlossen und für 6 h auf 100 °C erhitzt. Zuletzt wurden die Partikel jeweils durch zweifaches Zentrifugieren mit Wasser und Ethanol (900 U/min, 10 min) gewaschen und bei 75 °C für 12 h getrocknet.

9.2.2. Ergebnisse und Diskussion

Abb. 9.1 (a,b) zeigen Zinkoxid Nanopartikel mit stäbchenförmiger Morphologie vor der Sulfidierung. Die Stäbchen haben eine hohe Polidispersität, die Aspektverhältnisse liegen in einem Bereich zwischen 4 und 30. Die Breite der Partikel liegt im Mittel bei ca. 40 nm. Nach der Sulfidierung 9.1 (c) ist zu erkennen, dass die Nanostäbe vollständig von einer Schale umgeben sind. Aus dem TEM Bildern wurde die Dicke der Schale auf ca. 25 nm bestimmt. Neben den beiden Nanostäbchen sind weitere Partikel zu erkennen. Dabei handelt es sich um Stäbe mit kleinerem Aspektverhältnis, die während der sechs stündigen Sulfidierung vollständig im Zinksulfid umgewandelt wurden. Besteht die Zinkoxidprobe ausschließlich aus sehr kurzen Nanostäbchen, werden diese während der Sulfidierung vollständig in Zinksulfid umgewandelt, ohne das die Stäbchenmorphologie erhalten bleibt. Eine höhere Vergrößerung 9.1 (d) zeigt, dass die Schale um die Stäbchen nicht glatt ist, sondern aus einzelnen kleinen kugelförmigen Zinksulfid Nanopartikeln zu bestehen scheint.

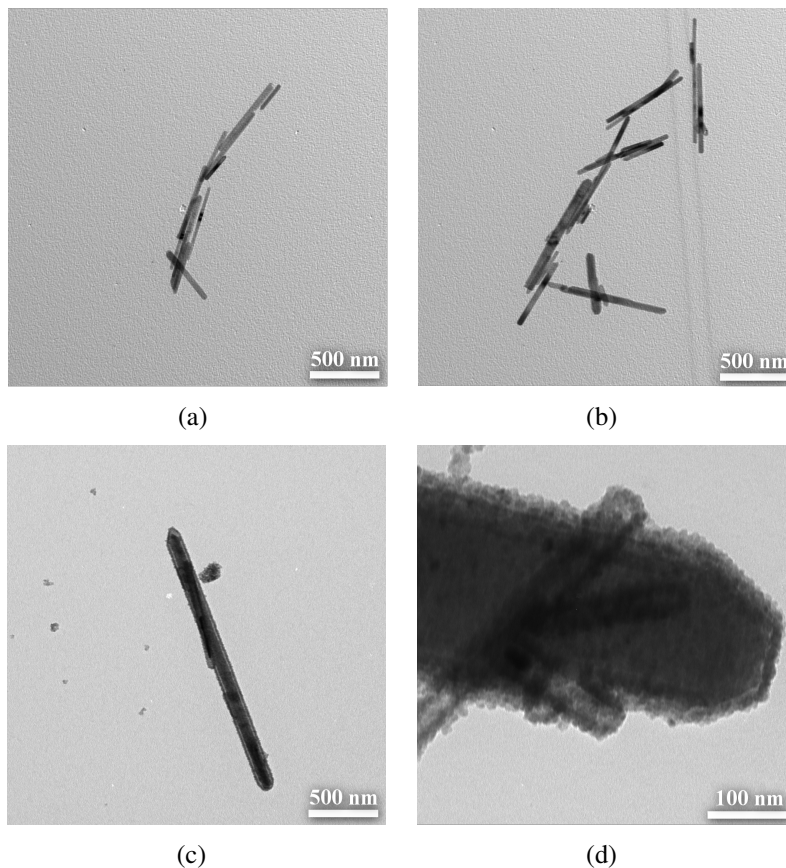


Abbildung 9.1.: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von Zinkoxid Nanopartikeln, hergestellt bei 150 °C, mit NaOH (a,b) und Zinkoxid/Zinksulfid Kern-Schale Partikel (c,d).

In dem Diffraktrogramm in Abb. 9.2 sind neben den Reflexen von Zinkit (mit * markiert) noch Reflexe von zwei Zinksulfidphasen (Sphalerit und Wurtzit) zu erkennen. Die Kristallitgrößen für Sphalerit und Wurtzit betragen 5,3 nm und 3,0 nm. Diese Größen passen zu den aus den TEM Aufnahmen bestimmten Partikelgrößen, die zwischen 8 - 12 nm liegen.

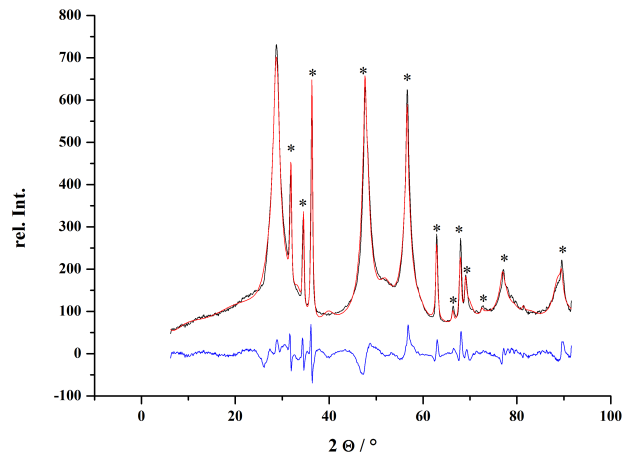


Abbildung 9.2.: Vollprofilanpassung nach Rietveld von Zinkoxid- (Reflexe mit * markiert) Zinksulfid Nanopartikeln, schwarz: Messung , rot :Rechnung blau: Differenz.

9.3. Synthese von Kern-Schale Nanostrukturen aus ZnO und SiO₂

9.3.1. Experimentelle Details

Zunächst wurde ein auf einem FTO Glasträger eine einminütige Elektroabscheidung unter den in Kap. 2 beschriebenen Standardbedingungen durchgeführt. Anschließend wurde der Glasträger samt Lochmaske in einem Schraubdeckelglas mit einer Lösung aus 25 mM Zn(NO₃)₂ · 6 H₂O und 25 mM Urotropin (HMTA) getaucht und für 17 h auf 92 °C in erwärmt [73]. Der Träger wurde mit Wasser gewaschen und in eine Lösung aus 40 ml Ethanol eingetaucht. Zu dieser Lösung wurde unter starkem Rühren zunächst 2,4 ml Tetraethylorthosilicat (TEOS) und anschließend 0,5 ml konzentrierter Ammoniaklösung zugetropft und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt [74]. Danach wurde der Film mehrfach mit Wasser gewaschen und für TEM Messungen mit einem Objektträger von dem FTO Glasträger abgekratzt.

9.3.2. Ergebnisse und Diskussion

Die Elektroabscheidung zu Beginn dient dazu kleine Keime aus Zinkoxid auf dem FTO Glas-träger zu erzeugen. Wird der Glasträger in die Zinknitratlösung eingetaucht, wachsen aus dem Keimen Stäbchen aus Zinkoxid. Diese sind in Abb. 9.3 (a) dargestellt. Die Morphologie der Filme hat eine große Ähnlichkeit mit den Zinkitfilmen, die ausschließlich mittels Elektroab-scheidung hergestellt wurden (s. Abb. 2.4). Das Substrat ist vollständig mit Stäbchen ohne Vorzugsorientierung bedeckt. In Abb. (b) ist zu erkennen, dass die Durchmesser der einzelnen Stäbchen unterschiedlich sind, die Stäbchen aber weitestgehend nicht miteinander verwachsen sind. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass im Gegensatz zur Elektroabscheidung die Leitfähigkeit keine Rolle bei den Wachstum spielt. Daher dominiert das Wachstum in [001] Richtung.

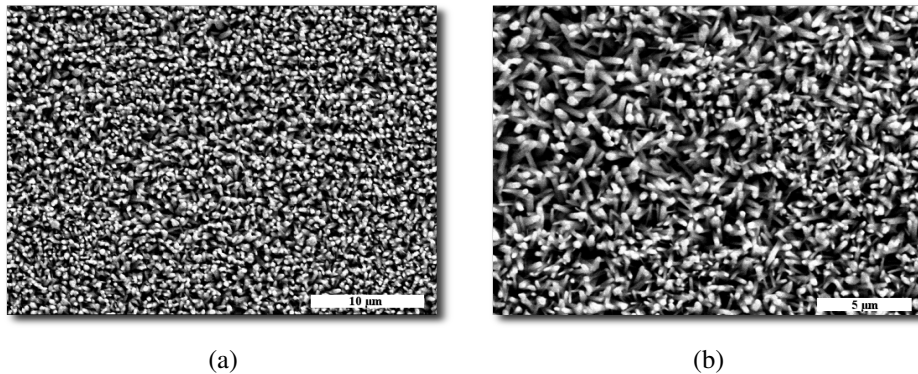


Abbildung 9.3.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines in Gegenwart von HMTA abgeschiedenen Zinkoxid Films.

In Abb. 9.4 sind TEM Aufnahmen der Partikel nach der Umsetzung mit TEOS dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich um den Zinkoxidstab (Durchmesser ca. 400 nm) eine Schale gebildet hat (a). Die Dicke Schale beträgt am Rand ca. 40 nm und ist etwas geringer als an der Spitze (ca. 75 nm). An einem Ende des Stabes konnte keine Hülle ausgebildet werden, da diese Fläche durch den FTO Glasträger blockiert wurde. Abb. 9.4 (b) zeigt in einer höheren Vergrößerung, dass die Hülle den Stab vollständig umschließt, die Dicke jedoch unregelmäßig ist.

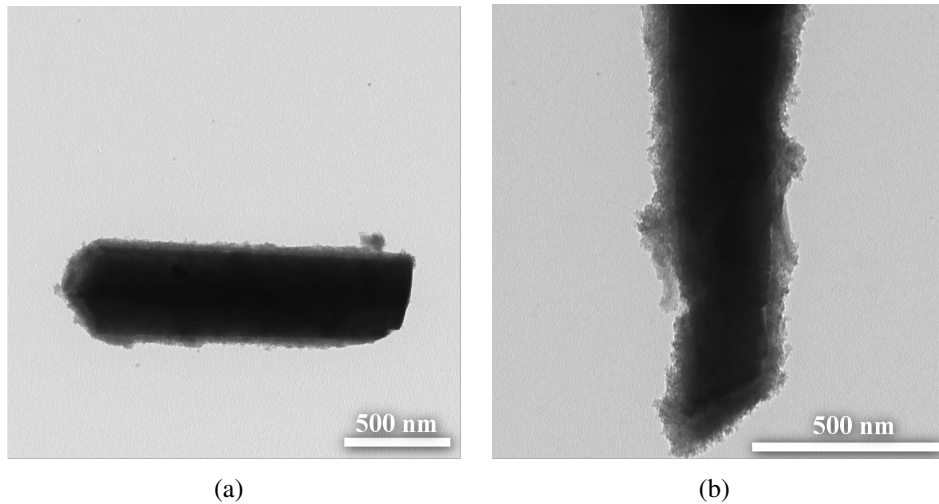


Abbildung 9.4.: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen eines in Gegenwart von HMTA abgeschiedenen Zinkoxid Films nach der Umsetzung mit TEOS.

9.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden zwei unterschiedlich Methoden zur Herstellung von Kern-Schale Strukturen untersucht. Dabei konnte einmal die Oberfläche von großen, stäbchenförmigen Zinkoxid Nanopartikeln durch Zugabe von TAA chemisch in Zinksulfid umgewandelt werden und zum anderen konnten Zinkitstäben durch Zugabe von TEOS mit einer Hülle aus Siliziumdioxid versehen werden. In beiden Fällen war die Hülle um die Stäbe vollständig dicht ausgebildet.

KAPITEL 10

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Elektroabscheidung von ZnO auf FTO Trägern als Elektrodenmaterial für Farbstoffsolarzellen systematisch untersucht. Dazu wurde in Kapitel 2 die elektrochemische Abscheidung von Zinkoxidfilmen ohne den Einfluss von Additiven durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Mikrostruktur des Films aus einzelnen Stäbchen ohne Vorzugsorientierung aufgebaut ist. Der zeitliche Verlauf der Stromstärke zeigt, dass das Filmwachstum, welches in Fall von Zinkoxid am schnellsten in [001] Richtung verläuft, durch den steigenden elektrischen Widerstand gehemmt wird. Aus den Röntgenbeugungsuntersuchungen wurde die Kristallitgröße auf ca. 40 nm bestimmt. Bei der Darstellung von farbstofffunktionalisierten ZnO-Filmen durch Elektroabscheidung in Gegenwart von Eosin Y wurde eine deutliche Morphologieänderung beobachtet. Während in der Literatur 1 bis 2 μm große Knollen mit einer nadeligen Oberflächen-Struktur beschrieben werden, wurden bei den eigenen Untersuchungen unter wesentlich gleichen Bedingungen gerissene Filme mit Platten in der Größe von 2-3 μm beobachtet. Unter Verwendung des strukturverwandten Xanthofarbstoffs Merbromin wurde wiederum eine Oberflächenmorphologie beobachtet, wie sie für Eosin Y als Additiv beschrieben wurde. Die Kristallitgrößen waren im Vergleich zur Referenzprobe v.a. in Gegenwart von Eosin Y mit 5,0 nm (Merbromin: 27,0 nm) deutlich kleiner. Offensichtlich haben geringe Änderungen der Molekülstruktur eines Additivs und experimentelle Variationen einen signifikanten Einfluss auf die resultierende Oberflächenmorphologie. Daher wurden systematisch mehrere Gruppen einfachere Verbindungen, wie Aromaten, Polyglycerine oder Dicarbonsäuren mit jeweils mehreren geringfügig unterschiedlichen Vertretern

bezüglich des Einfluss auf die Morphologie untersucht.

Als aromatische Additive wurden jeweils *o*-, *m*- und *p*- Dihydroxibenzol eingesetzt. Dabei zeigte sich nur mit dem *ortho* Isomer ein Einfluss auf die Morphologie. Dies wurde auf den Chelateffekt des Additivs zurück geführt. Obwohl eine Beeinflussung durch mit Hydroxidgruppen funktionalisierten aromatischen Additiven erzielt werden konnte, war dies durch Zugabe von hyperverzweigten Polyglycerinen nicht möglich (s. Kap. 4). Als Morphologien wurden einzelne Stäbchen, die teilweise stark miteinander verwachsen waren, beobachtet.

Durch die Zugabe von unterschiedlich substituierten C₄ Dicarbonsäuren konnte die Morphologie maßgeblich beeinflusst werden (s. Kap. 5). So wurde beispielsweise durch Zugabe von Asparaginsäure eine würfelförmige, mit Methylbernsteinsäure eine quaderförmige Morphologie und mit Brombernsteinsäure eine Mischung aus Würfeln, Quadern und Plättchen erhalten. In allen Fällen wurde die Abscheidung durch freigesetzte Protonen gehemmt, da diese die für die Bildung von Zinkoxid nötigen Hydroxidionen neutralisieren. Mit Bernsteinsäure als Additiv konnte kein Zinkoxid abgeschieden werden, statt dessen wurden große Platten aus Zinksuccinat auf dem FTO-Glasträger nachgewiesen. Die Zugabe von α - bzw. γ -Aminobuttersäure beeinflusste die Morphologie nicht, obwohl diese durchaus in der Lage sind mit den Zinkionen in der Lösung bzw. an der Filmoberfläche wechselzuwirken. Wurde die Bindung zwischen den beiden mittleren Atomen der Bernsteinsäure durch eine Doppel- bzw. Dreifachbindung ersetzt, konnte ebenso eine Beeinflussung der Morphologie nachgewiesen werden, obwohl durch die veränderten Bindungswinkel eine Ringbildung bei einer Kopf-Schwanz Komplexierung eines einzelnen Zinkions erschwert wird. Mit Zitronensäure wurde eine Additiv mit drei Carboxylgruppen und einer Hydroxygruppe eingesetzt. Dabei wurde das Filmwachstum zunächst vollständig unterdrückt um, dann nach einer Absenkung der Additivkonzentration um mehr als zwei Größenordnung wieder einzusetzen. Dabei wurden wiederum Stäbe ohne Vorzugsorientierung abgeschieden. Ein ähnlicher Effekt wurde durch Zugabe von EDTA erwartet. Es zeigte sich jedoch, dass das Filmwachstum nur gehemmt, aber nicht vollständig unterdrückt wurde. Die Morphologie bestand aus Quadern und Hexagonen.

Somit konnte gezeigt werden, dass der Einfluss auf die Morphologie bei Carbonsäuren als Additiven von der Anzahl der Carboxylgruppen, der Substituenten und der Fähigkeit ringförmige Chelatkomplexe auszubilden bestimmt wird. Die die Synthese bedingenden bzw. zugrundeliegenden Prozesse und Wechselwirkungen können jedoch nicht unabhängig voneinander variiert werden, so dass eine klare Auftrennung in Sinne eine Störung- Effekt Reaktion Relation nicht möglich ist. Dies zeigen insbesondere Versuche, bei denen der Abscheidungs- lösung keine Zinkionen zugesetzt wurden und daraufhin einige Additive keinen Effekt auf das Wachstum und die Morphologie des Zinkoxidfilms hatten (s. Kap. 6). Im Fall von Merbomin

wurde festgestellt, dass während der Abscheidung kein Farbstoff mehr in der Film eingebaut wurde und somit keine Beeinflussung des Wachstums durch eine Adsorption des Additivs an der Oberfläche des Zinkoxids statt finden kann.

In Kapitel 7 konnte gezeigt werden, dass mittels Elektroabscheidung das Füllvolumen und damit die Oberfläche von inversen Opalreplika Strukturen erhöht werden kann. Dazu wurde zunächst die Leitfähigkeit der Replikastruktur mittels C-AFM Messungen untersucht. Diese waren homogen und somit konnten einerseits auf der Deckschicht der Replikastrukturen und andererseits innerhalb der Hohlräume kleine Zinkoxid Stäbchen abgeschieden werden, wobei die optischen Eigenschaften des Opals weitestgehend erhalten wurden.

In Kapitel 8 wurde der Einfluss von unterschiedliche Kationenbasen auf die Morphologie von Zinkoxid Nanopartikeln während einer hydrothermalen Synthese untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass sich die Morphologie der Nanopartikel durch die unterschiedlichen Kationen beeinflussen lässt. So zeigen v.a. Natrium- und Tetramethylammoniumhydroxid als Basen eine starke Tendenz zur Ausbildung von ZnO Stäben mit Aspektverhältnissen von 5 bis 6, während in Anwesenheit von Lithiumhydroxid überwiegend kugelförmige Partikel gebildet wurden. Mit Kalium- und Rubidiumhydroxid wurde eine Mischung aus beiden Morphologien gebildet, wobei bei erhöhter Temperatur den Anteil an Stäbchen zunahm. Durch Zugabe von Thioacetamid oder Tetraethylorthosilicat konnten die Nanopartikel mit einer Schale aus Zinksulfid bzw. Siliciumdioxid umhüllt werden (s. Kap 9).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Synthesebedingungen gefunden, unter denen die Morphologie von ZnO auf FTO Trägern in vielfältigern Art und Weise beeinflusst werden kann. Derartige gezielt hergestellte Oberflächenmorphologien können in der Frage der Effizienzsteigerung von ZnO basierenden Farbstoffsolarzellen wichtige Kenngrößen in der Optimierung derartiger DSSCs geben und insbesondere eine Basis für den Einsatz komplexerer Farbstoffsysteme werden.

ANHANG A

Messmethoden

A.1. Diffraktion

A.1.1. Röntgenbeugungsuntersuchungen

Die Röntgenbeugungsuntersuchungen erfolgten

a) in Reflektion mit einem Bruker AXS D8 Discover Diffraktometer mit einem HiStar Detektor unter Verwendung von Grafit-monochromatisierter $\text{CuK}\alpha$ Strahlung. Proben, in Form beschichteter FTO Träger, wurden mit doppelseitigen Klebeband auf einem Probenhalter fixiert. Einzelaufnahmen wurden typischerweise bei $2\Theta = 24^\circ, 34^\circ, 44^\circ, 54^\circ, 64^\circ, 74^\circ, 84^\circ$ (Detektor Abstand 150mm, Öffnungswinkel Detektor entsprechend $\Delta(2\Theta) = 35^\circ$) angefertigt, mit der Bruker AXS GADDS Software [75] integriert und die Einzelmessungen mit Bruker EVA [76] zusammengefügt.

b) in Transmission mit einem Siemens D5000 Diffraktometer mit einem Braun M50 ortsempfindlichen Detektor unter Verwendung von Ge (200) monochromatisierter $\text{CuK}\alpha$ Strahlung. Proben wurden zwischen zwei Filmen Scotch Magic Klebeband fixiert.

A.1.2. Phasenanalysen

Phasenanalysen erfolgten anhand der PDF-2 Datenbank [77] unter Verwendung von Bruker AXS EVA.

A.1.3. Anpassungen

Vollprofilanpassungen nach Rietveld erfolgten mit TOPAS Academic V4.1 [78] unter Anwendung des Fundamental Parameter Ansatzes. Als Modelle dienten die Kristallstrukturen von Kassiterit [79] und Zinkit [80]. Verfeinert wurden Untergrund (Chebychev-Polynome), Probenposition, Gitterparameter, Phasenanteile und die Kristallitgröße. Intensitätsabweichungen bedingt durch Vorzugsorientierung wurden entsprechend der Implementierung in TOPAS Academic V4.1 unter Verwendung von Kugelflächenfunktionen [81] korrigiert.

A.2. Transmissionselektronenmikroskopie

Für die Untersuchungen wurde ca. 1 mg der Probe in 2 ml Ethanol dispergiert und auf einen vorgefertigten TEM-Grid aufgebracht und mit einem Philips Transmissions-Elektronenmikroskop EM-420 abgebildet. Die Beschleunigungsspannung beträgt 120 kV. Das Auflösungsvermögen liegt bei 3,3 nm. Als Elektronenquelle dient eine LaB₆ Kathode. Zur Bildaufnahme dient eine Slow-scan CCD Kamera (1k · 1k).

A.3. UV-Vis Spektroskopie

Die Aufnahmen der Reflexionsspektren wurden mit einem Shimadzu UV-2102 PC Spektrometer (spotsize: 0,2 cm²) durchgeführt.

A.4. Schichtdickenbestimmung

Die Schichtdicken der Opalfilme wurden mit einem Kla- Tencor P16+ Profilometer.

A.5. Leitfähigkeits- Rasterkraftmikroskopie

Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einem Molecular Force Probe 3D Stand alone (MFP3D-SA) Leitfähigkeits- Rasterkraftmikroskop von Asylum Research (Santa Barbara, USA) auf-

gezeichnet. Der Cantilever verfügte über PtIr Beschichtung (PP-EFM, Nanosensors, Schweiz) mit einer nominellen Kraftkonstante von $2,8 \text{ Nm}^{-1}$. Die Experimente wurden im contact mode durchgeführt. Der elektrische Strom wurde verstärkt (ORCA, Asylum Research, gain $2 \cdot 10^{-1}$) und simultan aufgenommen.

A.6. Potentiostat

Zur Spannungsregulation und Messung der Stromstärke diente ein Multikanalpotentiostat VMP2 (Perkin Elmer Instruments) mit zugehöriger Software, sowie einer Verstärkereinheit (1 Ampere Amplifier, Perkin Elmer Instruments). Als Arbeitselektrode diente eine rotierende Scheibenelektrode ($U_{max} = 10.000 \text{ U/min}$, Autolab).

A.7. Lasermikroskopie

Zur Abbildung und Messung der Profile diente ein 3D-Lasermikroskop (Keyence VK-8710) mit zugehöriger Software.

A.8. Rasterelektronenmikroskopie

Die FTO Träger wurden vollständig auf den Probenhalter aufgelegt und mit leitfähigem Kupferklebeband geerdet.

Es wurden mit drei unterschiedlichen REMs Aufnahmen gemacht. Die meisten Aufnahmen wurden mit einem Zeiss DSM 920 Digital Scanning Microscope durchgeführt. Hoch aufgelöste Bilder der Opalfilme wurden mit einem LEO 1530 field emission scanning electron microscope (Ausgangsspannung 6 KV) aufgenommen.

ANHANG B

Diffraktogramme der Nanopartikel

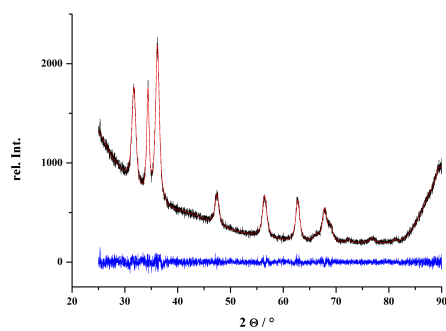


Abbildung B.1.: Diffraktogramm und Vollprofilanpassung (nach Rietveld) von Zinkoxid Nanopartikeln ohne Präkursorbase, hergestellt bei 75 °C, schwarz: Messung, rot: Rechnung blau: Differenz.

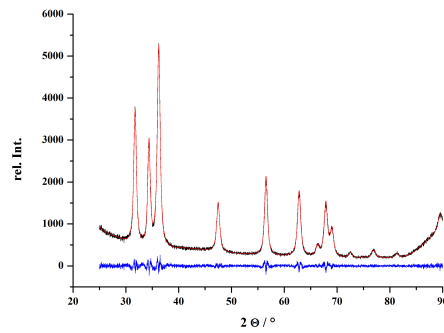


Abbildung B.2.: Diffraktogramm und Vollprofilanpassung (nach Rietveld) von Zinkoxid Nanopartikeln mit LiOH als Präkursorbasis, hergestellt bei 75 °C, schwarz: Messung, rot: Rechnung blau: Differenz.

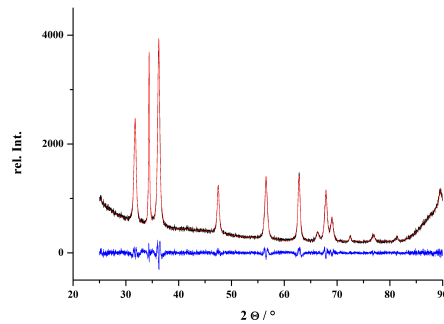


Abbildung B.3.: Diffraktogramm und Vollprofilanpassung (nach Rietveld) von Zinkoxid Nanopartikeln mit NaOH als Präkursorbasis, hergestellt bei 75 °C, schwarz: Messung, rot: Rechnung blau: Differenz.

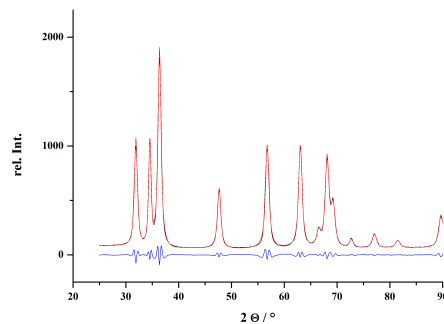


Abbildung B.4.: Diffraktogramm und Vollprofilanpassung (nach Rietveld) von Zinkoxid Nanopartikeln mit KOH als Präkursorbasis, hergestellt bei 75 °C, schwarz: Messung, rot: Rechnung blau: Differenz.

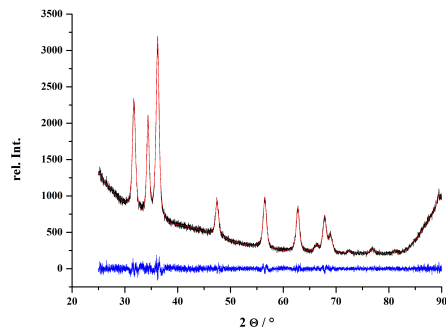


Abbildung B.5.: Diffraktogramm und Vollprofilanpassung (nach Rietveld) von Zinkoxid Nanopartikeln mit RbOH als Präkursorbasis, hergestellt bei 75 °C, schwarz: Messung, rot: Rechnung blau: Differenz.

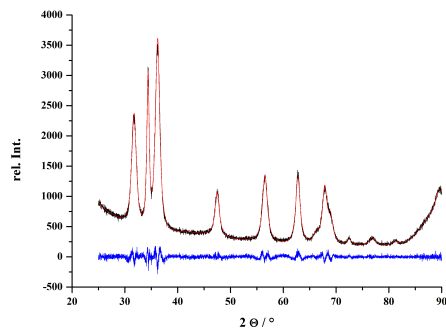


Abbildung B.6.: Diffraktogramm und Vollprofilanpassung (nach Rietveld) von Zinkoxid Nanopartikeln mit TMAH als Präkursorbasis, hergestellt bei 75 °C, schwarz: Messung, rot: Rechnung blau: Differenz.

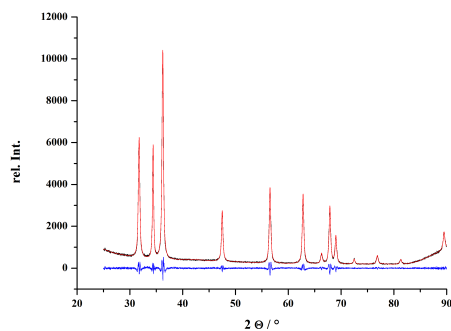


Abbildung B.7.: Diffraktogramm und Vollprofilanpassung (nach Rietveld) von Zinkoxid Nanopartikeln ohne Präkursorbasis, hergestellt bei 150 °C, schwarz: Messung, rot: Rechnung blau: Differenz.

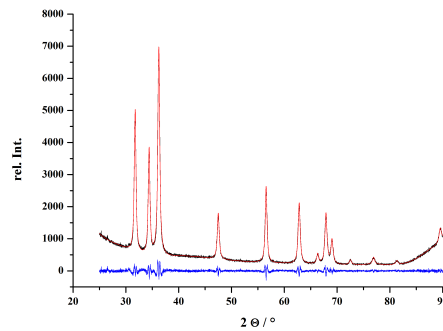


Abbildung B.8.: Diffraktogramm und Vollprofilanpassung (nach Rietveld) von Zinkoxid Nanopartikeln mit LiOH als Präkursorbasis, hergestellt bei 150 °C, schwarz: Messung, rot: Rechnung blau: Differenz.

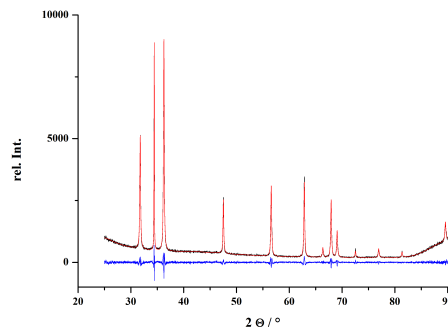


Abbildung B.9.: Diffraktogramm und Vollprofilanpassung (nach Rietveld) von Zinkoxid Nanopartikeln mit NaOH als Präkursorbasis, hergestellt bei 150 °C, schwarz: Messung, rot: Rechnung blau: Differenz.

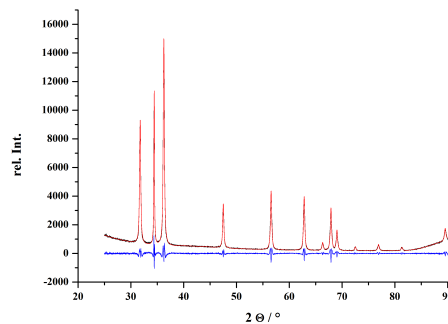


Abbildung B.10.: Diffraktogramm und Vollprofilanpassung (nach Rietveld) von Zinkoxid Nanopartikeln mit KOH als Präkursorbasis, hergestellt bei 150 °C, schwarz: Messung, rot: Rechnung blau: Differenz.

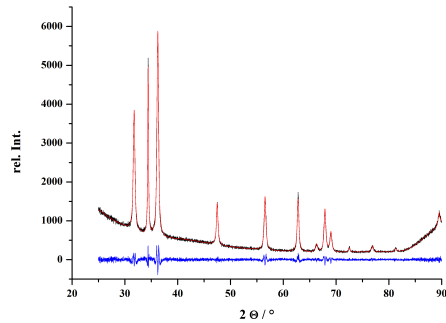


Abbildung B.11.: Diffraktogramm und Vollprofilanpassung (nach Rietveld) von Zinkoxid Nanopartikeln mit RbOH als Präkursorbasis, hergestellt bei 150 °C, schwarz: Messung, rot: Rechnung blau: Differenz.

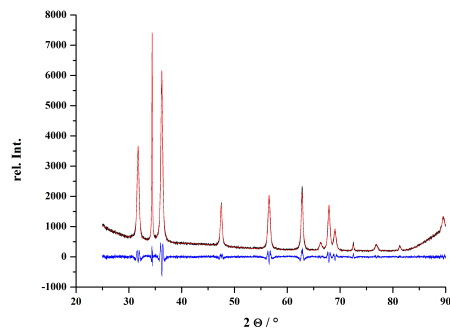


Abbildung B.12.: (nach Rietveld) von Zinkoxid Nanopartikeln mit TMAH als Präkursorbasis, hergestellt bei 150 °C, schwarz: Messung, rot: Rechnung blau: Differenz.

Solarzellen mit ZnO Nanopartikeln

Die hier dargestellten Strom-Spannungskurven wurden an der Seoul National University in Korea gemessen.

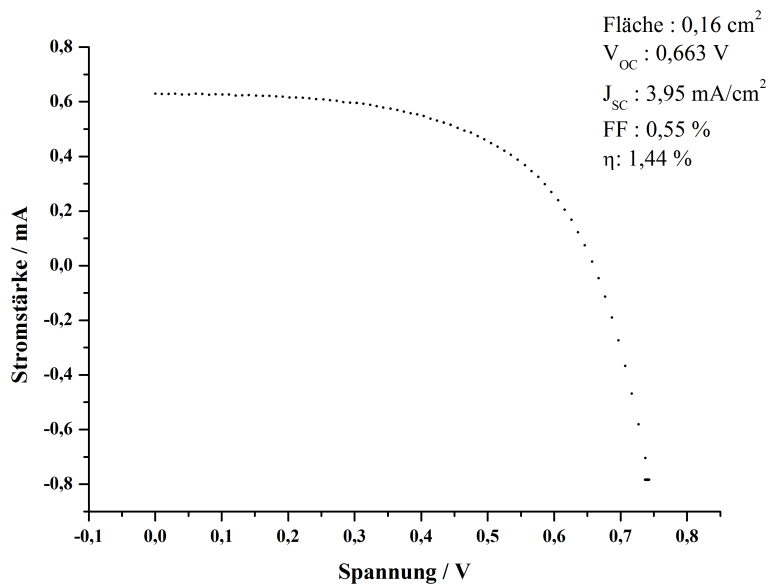


Abbildung C.1.: Strom- Spannungskurve einer Farbstoffsolarzelle aus kugelförmigen ZnO Nanopartikeln mit einer Filmdicke von $1,8 \mu\text{m}$.

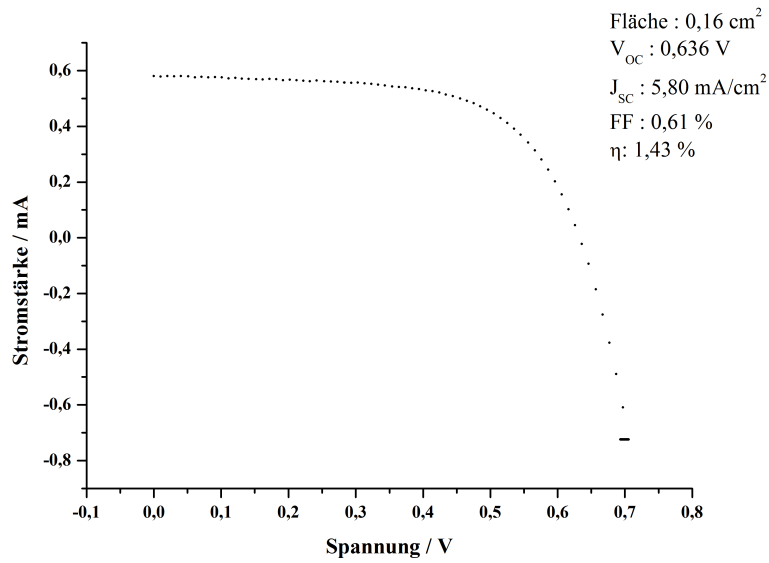


Abbildung C.2.: Strom- Spannungskurve einer Farbstoffsolarzelle aus kugelförmigen ZnO Nanopartikeln mit einer Filmdicke von 7,6 µm.

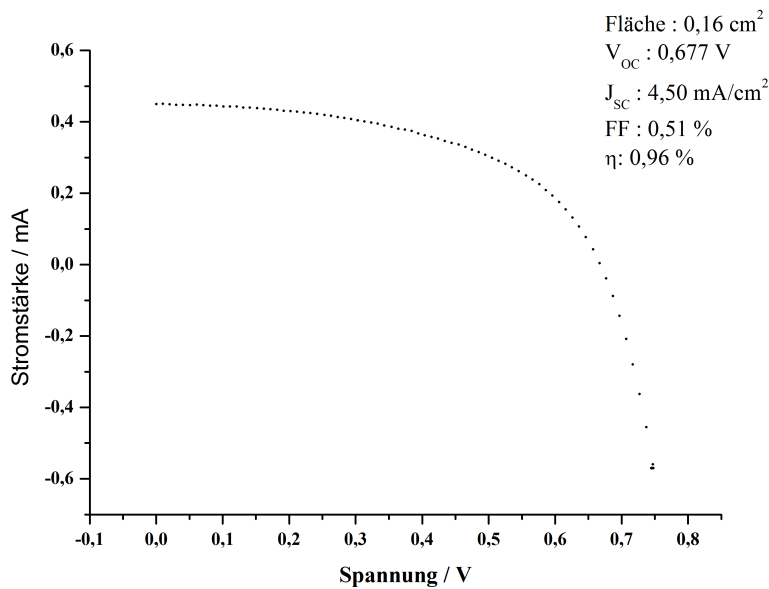


Abbildung C.3.: Strom- Spannungskurve einer Farbstoffsolarzelle aus stäbchenförmigen ZnO Nanopartikeln mit einer Filmdicke von 3,0 µm.

Liste der Publikationen

1. **S. Frank**, L. Steidl, S. A. L. Weber, M. Panthöfer, A. Birkel, D. Koll, R. Berger, W. Tremel and R. Zentel „Electrodeposition of ZnO Nanorods on Opaline Replica as Hierarchically Structured Systems“ *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 1079-1085.
2. A. Birkel, N. Loges, E. Mugnaioli, R. Branscheid, D. Koll, M. Panthöfer, **S. Frank**, and W. Tremel „Interaction of Alkaline Metal Cations with Oxidic Surfaces: Effect on the Morphology of SnO₂ Nanoparticles.“ *Langmuir*, 26(5):3590-3595, 2010.
3. A. Birkel, F. Reuter, D. Koll, **S. Frank**, R. Branscheid, M. Panthöfer, E. Rentschler and W. Tremel „The Interplay of Crystallization Kinetics and Morphology during the Formation of SnO₂ Nanorods: Snapshots of the Crystallization from fast Microwave Reactions“ *CrystEngComm*, 2011, 13, 2487-2493.
4. A. Birkel, Y.-G. Lee, D. Koll, X. Van Meerbeek, **S. Frank**, M.-J. Choi, Y.-S. Kang, K. Char and W. Tremel „Fast Microwave-assisted Synthesis of SnO₂ Nanoparticles and their Application in Dye-Sensitized Solar Cells“ *eingereicht bei J. Am. Chem. Soc.*.

Abkürzungsverzeichnis

Additive

2ABS: 2-Aminobuttersäure

4ABS: 4-Aminobuttersäure

BES: Bernsteinsäure

ACS: Acetylendicarbonsäure

Asp: Asparaginsäure

BrBES: Brombernsteinsäure

MS: Maleinsäure

MeBES: Methylbernsteinsäure

ZIS: Zitronensäure

Messmethoden

REM: Rasterlektronenmikroskopie

XRD: Röntgenbeugungsuntersuchung

TEM: Transmissionselektronenmikroskopie

C-AFM: Leitfähigkeits- Rasterkraftmikroskopie

Solarzellen

DSSC: Dye Sensitize Solar Cells - Farbstoffsolarzellen

MMP: Maximum Power Point - maximaler Leistungspunkt

EQE: Exteren Quanteneffizienz

ff: Füllfaktor

ITO: Indium tin oxide - Indiumzinnoxid

FTO: fluorine doped tin oxide - Fluor dotiertes Zinnoxid

LB: Leitungsband

VB: Valenzband

N3 Di-Thiocyanato-Bis-2,2'-Bipyridin-Ruthenium(II) Komplex

Index

- 2-Aminobuttersäure, 78
4-Aminobuttersäure, 75
Acetylendicarbonsäure, 84
Anode, 14
Asparaginsäure, 68
Bernsteinsäure, 87
Brenzcatechin, 45
Brombernsteinsäure, 92
Elektroabscheidung, 20
Eosin Y, 37
Ethylendiamintetraacetat, 101
Externe Quanteneffizienz, 16
Füllfaktor, 17
Farbstoffe, 15
Hydrochinon, 51
Kathode, 14
Kern- Schale Nanostruktur, 139
Maleinsäure, 81
Merbromin, 41
Methylbernsteinsäure, 95
N3, 15
Nanopartikel, 129
Opal, 121
PMMA, 122
Polyglycerin, 60
Probenpräparation (RDE), 27
Redoxelektrolyt, 16
Replikastruktur, 123
Resorcin, 48
Setup, RDE, 26
Standardbed. RDE, 28
Wirkungsgrad, 18
Zinkoxid, Eigenschaften, 19
Zitronensäure, 98

Literaturverzeichnis

- [1] O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737.
- [2] Keis, K.; Magnusson, E.; Lindstrom, H.; Lindquist, S.; Hagfeldt, A. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2002**, *73*, 51–58.
- [3] Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6595–6663.
- [4] Ito, S.; Liska, P.; Comte, P.; Charvet, R.; Péchy, P.; Bach, U.; Schmidt-Mende, L.; Zakeeruddin, S. M.; Kay, A.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Chemical communications (Cambridge, England)* **2005**, 4351–3.
- [5] Benkstein, K. D.; Kopidakis, N.; van de Lagemaat, J.; Frank, A. J. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 7759–7767.
- [6] Lorenzi, R.; Lauria, A.; Mochenova, N.; Chiodini, N.; Paleari, A. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2011**, *In Press, Corrected Proof*, –.
- [7] Ferrere, S.; Zaban, A.; Gregg, B. A. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 4490–4493.
- [8] Tang, H.; Berger, H.; Schmid, P.; Lévy, F.; Burri, G. *Solid State Communications* **1993**, *87*, 847 – 850.
- [9] Srikant, V.; Clarke, D. R. *Journal of Applied Physics* **1998**, *83*, 5447.

- [10] Nazeeruddin, M. K.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Viscardi, G.; Liska, P.; Ito, S.; Takeru, B.; Grätzel, M. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 16835–47.
- [11] Saito, M.; Fujihara, S. *Energy & Environmental Science* **2008**, *1*, 280.
- [12] Olsen, E. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2000**, *63*, 267–273.
- [13] Papageorgiou, N.; Maier, W. F.; Grätzel, M. *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, *144*, 876–884.
- [14] Horiuchi, T.; Miura, H.; Uchida, S. *Chemical communications (Cambridge, England)* **2003**, 3036–7.
- [15] Hara, K. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2000**, *64*, 115–134.
- [16] Sayama, K.; Sugino, M.; Sugihara, H.; Abe, Y.; Arakawa, H. *Chemistry Letters* **1998**, 753–754.
- [17] Hara, K. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2001**, *70*, 151–161.
- [18] Kubo, W.; Murakoshi, K.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Hanabusa, K.; Shirai, H.; Yanagida, S. *Chemistry Letters* **1998**, 1241–1242.
- [19] Nazeeruddin, M. K.; A. Kay, I. R.; Humphry-Baker, R.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 6382.
- [20] Keis, K.; Lindgren, J.; Lindquist, S.-E.; Hagfeldt, A. *Langmuir* **2000**, *16*, 4688–4694.
- [21] Kisi, E. H.; Elcombe, M. M. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* **1989**, *45*, 1867–1870.
- [22] Callahan, M.; Harris, M.; Suscavage, M.; Bliss, D.; Bailey, J. *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research* **1999**, *4*, art. no.–10.
- [23] Ozgur, U.; Alivov, Y. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Dogan, S.; Avrutin, V.; Cho, S.-J.; Morkoc, H. *Journal of Applied Physics* **2005**, *98*, 041301.
- [24] Bunn, C. W. *Proceedings of the Physical Society* **1935**, *47*, 835–842.
- [25] Wang, X.; Summers, C. J.; Wang, Z. L. *Nano* **2004**, 2–5.

- [26] Tseng, Y.-K.; Huang, C.-J.; Cheng, H.-M.; Lin, I.-N.; Liu, K.-S.; Chen, I.-C. *Advanced Functional Materials* **2003**, *13*, 811–814.
- [27] *Science (New York, N.Y.)* **2001**, *292*, 1897–9.
- [28] Taubert, A.; Glasser, G.; Palms, D. *Langmuir* **2002**, *18*, 4488–4494.
- [29] Galli, G. *Applied Physics Letters* **1970**, *16*, 439.
- [30] Shiloh, M.; Gutman, J. *Journal of Crystal Growth* **1971**, *11*, 105–109.
- [31] Croxall, D. *Journal of Crystal Growth* **1974**, *22*, 117–124.
- [32] Ku, C.-H.; Wu, J.-J. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 505706.
- [33] Tiku, S. K.; Lau, C. K.; Lakin, K. M. *Applied Physics Letters* **1980**, *36*, 318.
- [34] Maeda, K.; Sato, M.; Niikura, I.; Fukuda, T. *Semiconductor Science and Technology* **2005**, *20*, S49–S54.
- [35] Park, W. I.; Kim, J. S.; Yi, G.-C.; Bae, M. H.; Lee, H.-J. *Applied Physics Letters* **2004**, *85*, 5052.
- [36] Noack, V.; Weller, H.; Eychmüller, A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 8514–8523.
- [37] Wu, J.-J.; Chen, G.-R.; Lu, C.-C.; Wu, W.-T.; Chen, J.-S. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 105702.
- [38] Chang, S. T.; Leu, I. C.; Hon, M. H. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2002**, *5*, C71–C74.
- [39] Schrebler, R.; Bello, K.; Vera, F.; Cury, P.; Munoz, E.; del Rio, R.; Meier, H. G.; Cordova, R.; Dalchiale, E. A. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2006**, *9*, C110–C113.
- [40] Natarajan, C.; Nogami, G. *Journal of the Electrochemical Society* **1996**, *143*, 1547–1550.
- [41] Karuppuchamy, S.; Amalnerkar, D. P.; Yamaguchi, K.; Yoshida, T.; Sugiura, T.; Minoura, H. *Chemistry Letters* **2001**, 78–79.
- [42] Izaki, M.; Omi, T. *Applied Physics Letters* **1996**, *68*, 2439.
- [43] Yoshida, T. *Thin Solid Films* **2004**, *451-452*, 166–169.

- [44] C.H. Hamann, W. V. *Elektrochemie, 4. Auflage*; Wiley-VCH, 2005.
- [45] Yoshida, T.; Terada, K.; Schlettwein, D.; Oekermann, T.; Sugiura, T.; Minoura, H. *Advanced Materials* **2000**, *12*, 1214–1217.
- [46] Sophie, P.; Daniel, L. *Advanced Materials* **1996**, *05*, 166–170.
- [47] Yoshida, T.; Pauporte, T.; Lincot, D.; Oekermann, T.; Minoura, H. *Journal of the Electrochemical Society* **2003**, *150*, C608–C615.
- [48] Canava, B.; Lincot, D. *Journal of applied electrochemistry* **2000**, *30*, 711–716.
- [49] Pauporté, T.; Yoshida, T.; Goux, a.; Lincot, D. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, *534*, 55–64.
- [50] Yoshida, T.; Iwaya, M.; Ando, H.; Oekermann, T.; Nonomura, K.; Schlettwein, D.; Wöhrle, D.; Minoura, H. *Chemical communications (Cambridge, England)* **2004**, *38*, 400–1.
- [51] Loewenstein, T.; Nonomura, K.; Yoshida, T.; Michaelis, E.; Wöhrle, D.; Rathousky, J.; Wark, M.; Schlettwein, D. *Journal of The Electrochemical Society* **2006**, *153*, A699–A704.
- [52] Rathousky, J.; Loewenstein, T.; Nonomura, K.; Yoshida, T.; Wark, M.; Schlettwein, D. **2005**, *156*, 315 – 320.
- [53] Boeckler, C.; Feldhoff, A.; Oekermann, T. *Solar Hydrogen and Nanotechnology II* **2007**, *6650*, 665009.
- [54] Gelb, R. I.; Schwartz, L. M.; Laufer, D. A. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 5664–5673.
- [55] Doyne, T.; Pepinsky, R.; Watanabe, T. *Acta Crystallographica* **1957**, *10*, 438–439.
- [56] Chandler, E. E. *Journal of the American Chemical Society* **1908**, *30*, 694–713.
- [57] Míguez, H.; Chomski, E.; García-Santamaría, F.; Ibisate, M.; John, S.; López, C.; Mesguier, F.; Mondia, J. P.; Ozin, G. a.; Toader, O.; van Driel, H. M. *Advanced Materials* **2001**, *13*, 1634–1637.

- [58] Blanco, a.; Chomski, E.; Grabtchak, S.; Ibisate, M.; John, S.; Leonard, S.; Lopez, C.; Meseguer, F.; Miguez, H.; Mondia, J.; Ozin, G.; Toader, O.; van Driel HM, *Nature* **2000**, *405*, 437–40.
- [59] Holland, B. T. *Science* **1998**, *281*, 538–540.
- [60] Chen, J. I. L.; Ozin, G. a. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 2675.
- [61] Egen, M.; Zentel, R. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004**, *205*, 1479–1488.
- [62] Müller, M.; Zentel, R.; Maka, T.; Romanov, S. G.; Sotomayor Torres, C. M. *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 2508–2512.
- [63] Egen, M.; Voss, R.; Griesebock, B.; Zentel, R.; Romanov, S.; Torres, C. S. *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 3786–3792.
- [64] Juarez, B.; Garcia, P.; Golmayo, D.; Blanco, A.; Lopez, C. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 2761–2764.
- [65] Birkel, A.; Loges, N.; Mugnaioli, E.; Branscheid, R.; Koll, D.; Frank, S.; Panthöfer, M.; Tremel, W. *Langmuir* **2010**, *26*, 3590–3595, PMID: 20020761.
- [66] *Inorganic chemistry* **2006**, *45*, 1208–14.
- [67] Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 69–96.
- [68] Pekakis, P. A.; Xekoukoulotakis, N. P.; Mantzavinos, D. *Water Research* **2006**, *40*, 1276 – 1286.
- [69] Lin, C. J.; Yu, Y. H.; Liou, Y. H. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *93*, 119 – 125.
- [70] Elder, S. H.; Cot, F. M.; Su, Y.; Heald, S. M.; Tyryshkin, A. M.; Bowman, M. K.; Gao, Y.; Joly, A. G.; Balmer, M. L.; Kolwaite, A. C.; Magrini, K. A.; Blake, D. M. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 5138–5146.
- [71] Hu, J.-S.; Ren, L.-L.; Guo, Y.-G.; Liang, H.-P.; Cao, A.-M.; Wan, L.-J.; Bai, C.-L. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 1269–1273.
- [72] Yi, R.; Qiu, G.; Liu, X. *Journal of Solid State Chemistry* **2009**, *182*, 2791 – 2795.

- [73] Greene, L. E.; Yuhas, B. D.; Law, M.; Zitoun, D.; Yang, P. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 7535–7543.
- [74] Shin, Y.-J.; Lee, J.-H.; Park, J.-H.; Park, N.-G. *Chemistry Letters* **2007**, *36*, 1506–1507.
- [75] *GADDS 4.1.19*, Bruker AXS, Madison, WI, USA; 2004.
- [76] *EVA 10.0*, Bruker AXS, Madison, WI, USA; 2004.
- [77] *PDF-2*, JCPDS International Centre for diffraction Data; 2004.
- [78] Coelho, A. *TOPAS Academic V4.1*, Coelho Software, Brisbane, Australia; 2007.
- [79] Baur, W. H. *Acta Crystallographica* **1956**, *9*, 515–520.
- [80] Aminoff, G. *Zeitschrift für Kristallographie* **1921**, *56*, 495–505.
- [81] Järvinen, M. *Journal of Applied Crystallography* **1993**, *26*, 525–531.