

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von

Master of Science Barbara Völker

aus

Tübingen

Tag der mündlichen Prüfung: 25. April 2012

Spektroskopische Charakterisierung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Thomas Bürgi
Prof. (apl.) Dr. rer. nat. Reiner Dahint

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe und dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Gerlingen, den 21.02.2012

Kurzzusammenfassung

Die Beschreibung und das Verständnis einzelner Prozess-Schritte bei der Herstellung einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle ist ein entscheidender Vorgang zur systematischen Weiterentwicklung dieser „dritten Solarzellen-Generation“. Heute ist es bereits möglich, farbstoffsensibilisierte Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von 5 bis 11 Prozent zu fertigen. Für eine erfolgreiche industrielle Anwendung sind einerseits die systematische Steigerung des Wirkungsgrades und die zuverlässige Kontrolle der einzelnen Prozessschritte notwendig, andererseits ist die Erhöhung der Lebensdauer von einigen Tagen bis Monaten auf mehrere Jahre unabdingbar. Um dies zu ermöglichen, wird im Rahmen dieser Arbeit zunächst eine analytische Methode entwickelt, um die Herstellung der farbstoffsensibilisierten Solarzelle kosequent zu beleuchten. Es muss realisierbar sein, die molekularen Zusammenhänge zu beschreiben und gleichzeitig Rückschlüsse auf die Zellfunktion zu ermöglichen. Aus diesem Grund wird aus der Prozess-Kette der farbstoffsensibilisierten Solarzelle ein wichtiger Schritt herausgegriffen. Dabei handelt es sich um die Infiltration des Farbstoffs in das poröse System. Dieser Schritt birgt großes Potential hinsichtlich der Verbesserung der Zelle und des Prozesses selbst. Die Anbindung des Farbstoffs an poröses Titandioxid ist ausschlaggebend für die Übertragung von Elektronen. Die Kenntnisse der molekularen Zusammenhänge ermöglichen nicht nur eine gezielte Verbesserung des Wirkungsgrades, sondern auch einen effektiven Schutz vor möglicher Degradation.

Um diesen Herstellungsschritt zu untersuchen wurde überwiegend die Methode der ATR-IR-Spektroskopie eingesetzt. Eine optimierte ATR-IR-Durchflusszelle ermöglicht dabei zeitaufgelöste Untersuchungen der Anbindungsreaktion in einem Vakuum-Spektrometer. Mit Hilfe der Transmissions-Spektroskopie auf Silizium-Wafern können Charakteristika des porösen Titandioxids exakt aufgelöst und die Art der Anbindung von Farbstoffen auf Titandioxid analysiert werden. Die experimentell ermittelten Daten wurden durch eine theoretische Beschreibung und eine Simulation der IR-Absorption in Abhängigkeit der Zeit gestützt. Ein weiterer Schritt ist die Korrelation aller spektroskopisch ermittelten Daten mit elektrischen Daten der entsprechenden Solarzelle.

Durch die gezielte Auswahl strukturähnlicher Farbstoffe wurde sowohl der Einfluss der Anker- und Seitengruppe als auch der des Grundgerüsts untersucht. Es wurde gezeigt,

dass diese Gruppen einen Einfluss auf die Anbindungsgeschwindigkeit, aber auch auf die Menge des aufgenommenen Farbstoffs haben. Die Ankergruppen, in den untersuchten Fällen eine Säure- oder eine Anhydridfunktion, reagieren beide mit den Hydroxylgruppen an der Titandioxid-Oberfläche und binden über eine zweizählige Brückenbindung an. Der Anhydridring muss dazu allerdings zunächst geöffnet werden und insgesamt zwei Säuregruppen ausbilden. Das reduziert einerseits die Reaktionsgeschwindigkeit und erhöht andererseits die Anzahl der benötigten Ankerplätze. Dies wurde durch die Simulation bestätigt. Der Adsorptionskoeffizient des Farbstoffs mit Anhydridanker lag bei $k_{ads} = 0.2$. Farbstoffe mit Säureanker hingegen besitzen einen Adsorptionskoeffizienten von $k_{ads} = 75$. Die Diffusion der Moleküle durch das Porensystem zeigt zusätzlich einen großen Einfluss auf die Gesamtreaktion. Moleküle mit voluminösen Gruppen diffundieren deutlich langsamer und benötigen somit mehr Zeit für eine vollständige Infiltration des Porensystems. Auch die Reaktivität der einzelnen Hydroxylgruppen auf der Titandioxid-Oberfläche wurde geprüft. Isolierte oder verbrückte Gruppen reagieren schneller als Gruppen, die mit Wassermolekülen wechselwirken. Außerdem wirken sich die Grundgerüste auf die Reaktivität des Säureankers und somit auch auf die Geschwindigkeit der Anbindungsreaktion aus. Elektronen schiebende Gerüste verlangsamen die Reaktion beispielsweise stark.

Die Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel zeigt im Fall der Anbindungsreaktion ebenfalls eine Wirkung. Während bei einem volumengleichen Gemisch aus Acetonitril und ^tButanol die Farbstoffe auf der Titandioxid-Oberfläche Multilagen bilden, ist in Dichlormethan oder Toluol nur eine Monolage an Farbstoffen zu beobachten. Dieser Effekt wirkt sich direkt auf die Zelleffizienzen aus, die im Falle von Acetonitril und ^tButanol etwa einen Prozent unter denen von Dichlormethan und Toluol liegen.

Auch hinsichtlich der Stabilität der Anbindung wurden Untersuchungen durchgeführt. Es wurde gezeigt, dass protische Lösungsmittel wie Alkohole und auch Wasser die Farbstoffmoleküle von der Oberfläche lösen. Dies stellt einen Degradationspfad innerhalb der Zelle dar, sobald Lösungsmittelreste oder eindiffundiertes Wasser im System vorhanden sind.

Die Korrelation der spektroskopisch ermittelten Ergebnisse mit elektrischen Zelldaten zeigt, dass die spektroskopischen Messungen tatsächlich Rückschlüsse auf die Zellfunktion ermöglichen. Eine kurze Infiltrationszeit und die dadurch niedrige Farbstoffmenge spiegeln sich direkt in der Zelleffizienz wider.

Auch die unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften des porösen Titandioxids, festgestellt durch IR-Messungen, geben Hinweise auf die Qualität der zu fertigenden Solarzelle. So ist sowohl eine frühe Prozesskontrolle als auch eine systematische Weiterentwicklung der farbstoffsensibilisierten Solarzelle möglich.

Summary

The characterisation and understanding of single process steps in the production of dye sensitised solar cells is a crucial step towards systematic development of this so called „third generation solar cells“. Today it is already possible to manufacture dye sensitised solar cells with an efficiency of 5 to 11 percent. The systematic increase of efficiency and the reliable control of the process steps on the one hand, and the rise of lifetime from some days or months up to several years on the other hand, are indispensable for a successful industrial application. To achieve this goal, within this thesis an analytic method is developed to investigate the production of dye sensitised solar cells. It must be possible to describe the molecular coherences and to gain insights into cell function at the same time. To start with this approach, the important step of dye infiltration into the porous system was picked out of the process chain. This step includes high potential with regards to the improvement of the cell and the production process itself. The linkage of dye molecules onto porous titanium dioxide is decisive for the transfer of electrons. A detailed knowledge of the processes on a molecular basis allows not just the improvement of efficiency but also an effective protection from possible degradation.

For the examination of this production step, the IR-spectroscopic method of ATR-IR-spectroscopy is used. In an optimised ATR-IR-flow-through cell, in situ investigations of dye adsorption is done in a vacuum spectrometer. In combination with transmission experiments on silicon wafers, the characteristics of the porous titanium dioxide can be analysed in detail and the linkage of dye onto titanium dioxide can be detected. The experimentally received data are substantiated by a simulation of the IR absorption in dependence of the reaction time. Another important step is the correlation of spectroscopic data with electric data of the appropriate solar cell.

The influence of anchor and side group as well as that of the base frame is examined via systematic selection of dyes similar in molecular structure. It was shown that these groups have an influence on the reaction rate and also on the amount of dye adsorbed. Both anchors, which are an acid or an anhydride function, react with the hydroxyl groups of the titanium dioxide surface and form a bidentate bridging bond. For a possible reaction with the surface groups, the anhydride ring must be opened first to form two separate acid groups. This reduces the reaction rate and doubles the number of active

sites required for adsorption, which is confirmed by the simulation. The adsorption coefficient of the dye with anhydride anchor is $k_{ads} = 0.2$. However, dyes with an acid anchor possess an adsorption coefficient of $k_{ads} = 75$. The diffusion of the molecules through the pore system influence the overall reaction as well. Molecules with sterically demanding side groups diffuse much slower and the entire infiltration reaction is slowed down.

By analysing the reaction of the surface hydroxyl groups it becomes obvious that they show different reactivity. Isolated or bridged hydroxyl groups react faster than the ones which interact with water molecules on the surface. In addition to that, the basic frame has an influence on the acid character of the acid anchor. An electron donating base frame reduces reaction rate as the acidity of the anchor is reduced and the reaction with the basic surface sites is slowed down.

If different solvents are used for the adsorption reaction, divergences can be observed as well. In a mixture of acetonitril and tert-butanol dye multilayers are built. If dichloromethane or toluene are used, the required dye monolayer are obtained. This also effects cell efficiency, which is in case of the acetonitrile / *t*butanol mixture about one percent lower than in case of toluene or dichloromethane. With regards to adsorption stability, the influence of different solvents are compared as well. It is shown that protic solvents like alcohols and water remove dye molecules from the surface. This represents a degradation pathway within the cell, as long as solvent residues or water exist in the system.

The correlation of the spectroscopic results with electric cell data shows that the IR-measurements in fact allow conclusions on cell function. A short infiltration time and therefore low amount of dye adsorbed is directly reflected in low cell efficiency. Also the different surface properties of the porous titanium dioxide, characterised by IR measurements, give indications to the quality of the solar cell to be manufactured. This provides access to an early process control as well as a systematic development of dye sensitised solar cells.

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	i
Summary	iii
1 Einleitung und Motivation der Arbeit	1
2 Theoretische Grundlagen der organischen Photovoltaik und Stand der Forschung	6
2.1 Allgemeine Grundlagen der Photovoltaik	6
2.2 Aufbau und Funktionsweise einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle . . .	11
2.3 Stand der Forschung im Bereich der farbstoffsensibilisierten Solarzellen .	13
2.3.1 Die transparente Elektrode und die Titandioxidschicht	13
2.3.2 Farbstoffe und Lochleiter für den Einsatz in der farbstoffsensibilisierten Solarzelle	19
2.3.3 Gegenelektrode	22
2.3.4 Leistung der Solarzellen	22
2.3.5 Lebensdauer und analytische Untersuchung von organischen Solarzellen	24
3 Experimentelle Arbeiten	30
3.1 Herstellung von Schichten der farbstoffsensibilisierten Solarzelle bis hin zur gesamten Zelle	30
3.1.1 Präparation der Schichten zur Verwendung in der flüssig-ATR-IR-Zelle und zur Messung von IR-Transmissionsspektren	30
3.1.2 Herstellung funktionsfähiger Solarzellen	32
3.2 Spektroskopische Methoden zur Untersuchung der farbstoffsensibilisierten Solarzelle	32
3.2.1 Grundlagen der Infrarot-Spektroskopie	33
3.2.2 Anpassung und Weiterentwicklung der IR-Spektroskopie zur Messung von dünnen Schichtsystemen	38
3.2.3 Grundlagen der UV/VIS-Spektroskopie	42

3.2.4	Grundlagen der RAMAN-Spektroskopie	47
3.2.5	Grundlagen der MAS-NMR-Spektroskopie	49
3.3	Theoretische Betrachtungen zur Entwicklung eines Simulationsprogramms	51
4	Ergebnisse und Diskussion	57
4.1	Grundcharakterisierung der eingesetzten Materialien	57
4.1.1	Charakterisierung der porösen Titandioxid-Schicht	57
4.1.2	Auswahl der Farbstoffe und die Interpretation ihrer IR-Spektren	61
4.2	Zeitlicher Verlauf der Anbindung von Farbstoffen an poröses Titandioxid	65
4.2.1	Anbindung eines Farbstoffs in Abhängigkeit von Lösungsmittel, Konzentration und Molekülstruktur	65
4.2.2	Einfluss der Additivbeaufschlagung auf die Anbindung von Farbstoffen an Titandioxid	76
4.3	Kinetische Modellierung, Interpretation der einzelnen Wirkmechanismen und Abgleich mit Transmissionsmessungen bzw. Zelleffizienzen	78
4.4	Anbindungsreaktion von Farbstoffen an poröses Titandioxid	84
4.4.1	Reaktivität der TiOH-Gruppen gegenüber Farbstoffmolekülen	86
4.4.2	Anbindung von Farbstoffen mit Säureanker	91
4.4.3	Anbindung von Farbstoffen mit Anhydridanker	97
4.4.4	Weitere Messmethoden zur Stützung der Untersuchungen - MAS-NMR-Messungen	106
5	Zusammenfassung der Ergebnisse	109
5.1	Weiterentwicklung IR-spektroskopischer Methoden	109
5.2	Grundcharakterisierung der Materialien	110
5.3	Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Anbindungsreaktion mittels ATR- IR-Spektroskopie	112
5.4	Untersuchung der Anbindungsreaktion mittels Transmissions-Spektroskopie	116
6	Ausblick	119
A	Literaturverzeichnis	i
B	Anhang	xi

1 Einleitung und Motivation der Arbeit

Fossile Energieträger wie Kohle und Öl bildeten für lange Zeit die wesentliche Grundlage zur Energiegewinnung. In scheinbar unendlichen Mengen vorhanden, konnten diese Rohstoffe gefördert werden, waren Jahrhunderte lang der Garant für Arbeitsplätze in ganzen Regionen und bildeten die Basis für eine hohe Wirtschaftskraft.¹ Im Laufe des 20. Jahrhunderts erkannte man allerdings, dass diese extreme Abhängigkeit von Öl und Kohle nicht auf Dauer bestehen bleiben kann. Vor allem die starke Belastung der Umwelt durch den Abbau der fossilen Rohstoffe und ihre Verbrennung wurde nach und nach sichtbar. Insbesondere die durch den Ausstoß der sogenannten Klimagase, wie Stickoxide, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid oder Methan zunehmende Beeinträchtigung des globalen Klimas trägt erkennbar schon heute in vielen Regionen der Welt zu unberechenbaren Wetterveränderungen bei.^{2,3,4,5,6,7} Ein weiterer Nachteil ist die Endlichkeit der fossilen Brennstoffe. Schon die nächsten Generationen müssen sich auf eine Verknappung der Rohstoffe einstellen.^{1,8,9,10} Einige Jahrzehnte lang galt deshalb die Nutzung der Atomenergie als allumfassende Möglichkeit, sowohl die durch Klimagase verursachten Umweltprobleme als auch die Tatsache der Endlichkeit fossiler Energieträger zu lösen.¹¹ Doch vor allem die Entsorgung und Endlagerung des radioaktiven Mülls und die Folgen eines atomaren Unfalls lassen die Nutzung der Kernenergie immer wieder in kritischem Licht erscheinen. Spätestens aber seit dem schweren Reaktorunglück in Japan im Jahr 2011 hat die Akzeptanz dieser Technik der Energiegewinnung in weiten Teilen der Welt stark abgenommen.^{12,13}

Im jetzigen 21. Jahrhundert stehen Industrienationen vor einer weiteren Herausforderung. Nicht mehr nur in Europa und den USA nimmt der Energiebedarf stetig zu. Aufstrebende Wirtschaftsregionen, allen voran der asiatische Raum, benötigen täglich mehr Energie, um den gewünschten Wohlstand und die wirtschaftliche Entwicklung zu gewährleisten.^{1,14,15,16} Heute liegt der weltweite Energieverbrauch bei etwa 10 Terrawatt pro Jahr und es wird davon ausgegangen, dass dieser Bedarf bis zum Jahr 2050 auf 30 Terrawatt ansteigt.¹⁷

Daher stellt sich die Frage, wie dieser Verbrauch auf Dauer gedeckt werden kann und welche Alternativen zur Nutzung von Kohle, Öl und Kernenergie bestehen. Im Forschungsgebiet der erneuerbaren Energien werden dazu unterschiedlichste Möglichkeiten

kontrovers diskutiert.^{18,19} Naheliegender ist mit Sicherheit die Umwandlung von nachwachsenden Rohstoffen, wie zum Beispiel Holz, Mais oder auch Biomasse, in Energie.^{20,21} Soll Energie ohne den Verbrauch von festen Stoffen gewonnen werden, so bietet es sich an, Wind- und Wasserkraft mit verschiedenen technischen Methoden zu nutzen oder auf geothermale Energie zurückzugreifen.^{18,19,22,23,24}

Ein weiterer jederzeit verfügbarer Energielieferant mit einer unvorstellbaren Kraft ist die Sonne. Sie strahlt jährlich eine Energiemenge auf die Erde, die 10 000 Jahren heutiger Nutzung fossiler Energieträger wie Kohle und Öl entspricht.²⁵ Dieses immense Potential wird heute zum Beispiel schon in der Solarthermie genutzt. Dabei werden von einer frostsicheren Flüssigkeit durchströmte Kollektoren eingesetzt. Das Ergebnis ist, dass ein Teil der Strahlungsenergie der Sonne als Wärme aufgenommen und in einem Wärmetauscher-System als heißes Wasser gespeichert werden kann.^{26,27}

Eine alternative Form der Nutzung des Sonnenlichts, die in dieser Arbeit genauer betrachtet werden soll, ist die Photovoltaik, also die direkte Erzeugung von Strom aus der Energie des eingestrahlteten Sonnenlichts.^{17,28,29} Nicht nur aus umweltpolitischer Sicht ist eine Investition in die Photovoltaik lohnenswert, sondern auch unter ökonomischen Gesichtspunkten bietet diese Art der Energiegewinnung große Chancen. Der Photovoltaikmarkt wächst jährlich um 30 bis 40 Prozent und damit ist sein Wachstum vergleichbar mit dem des Telekommunikationsmarktes. Im Jahr 2009 wurden in Europa knapp zwei Gigawatt an Photovoltaikzellen und -modulen produziert. Es ist davon auszugehen, dass die globale Kapazität an installierten Zellen und Modulen auf etwa 25 Gigawatt bzw. 23 Gigawatt ansteigen wird.¹⁷ Dieser beträchtliche Markt kann nicht mehr ausschließlich mit den heute am weitesten verbreiteten kristallinen Siliziumzellen bedient werden. Allein die Bereitstellung des für diese Solarzellen benötigten hochreinen Siliziums bedeutet eine große Herausforderung, obwohl dessen jährliche Produktion heute schon auf 30 000 Tonnen gesteigert werden konnte. Heute gründen 80 Prozent des Photovoltaikmarktes auf Silizium.^{17,30} Kristalline Silizium-Zellen mit Schichtdicken von etwa 400 μm bis 800 μm fordern einen hohen Materialverbrauch.¹⁷ Eine Möglichkeit, diese Schwierigkeiten zu beheben, liegt in der Entwicklung einer zweiten Generation von Solarzellen, den sogenannten Dünnschichtsolarzellen mit Silizium-Schichtdicken deutlich unter 100 μm .¹⁷ In Folge des reduzierten Materialverbrauchs und damit geringerer Masse des Gesamtmoduls besitzen diese Zellen entscheidende Vorteile gegenüber den Dickschichtmodulen. Auch Dünnschichtsolarzellen können unter Verwendung von Silizium produziert werden. Aber auch Solarzellen aus anderen Halbleitermaterialien wie Cadmiumtellurid oder Cadmium-Indium-Gallium-Selenid (CIGS) werden schon heute industriell gefertigt. Sie überzeugen durch Wirkungsgrade von bis zu 20 Prozent bei Schichtdicken von nur einigen Mikrometern.^{17,31,32} Seit einigen Jahren wird zudem an einer weiteren, innovativen Klasse von So-

larzellen geforscht. Die sogenannten organischen bzw. farbstoffsensibilisierten Solarzellen werden häufig als 'dritte Generation' bezeichnet.³³ Anstelle der ausschließlichen Nutzung von Halbleitermaterialien werden hier organische Moleküle verarbeitet, die ebenfalls Sonnenlicht absorbieren und einen Stromfluss ermöglichen. Bei den eingesetzten Molekülen handelt es sich um Polymere oder kleinere Moleküle, die gegenüber Halbleitermaterialien entscheidende Vorteile zeigen. Beispielsweise besitzen die gefertigten Zellen, je nach Zelltyp, eine Gesamtdicke von nur einigen hundert Nanometern bis wenigen Mikrometern. Zusätzlich verspricht man sich eine kostengünstige Herstellung und Verarbeitung der organischen Materialien im großen Maßstab, vor allem im Vergleich zum hochreinen Silizium.²⁹ Durch den Einsatz von Druck- und Vakuumtechniken wird bei der Herstellung von organischen Solarzellen eine sehr hohe Stückzahl erwartet und es kann auf seit Jahren gängige Verfahren zurückgegriffen werden. Ein entscheidender Kostenvorteil entsteht insbesondere dann, wenn es gelingt, die Zellen auf flexiblen Trägermaterialien herzustellen. Dann wäre eine Rolle-zu-Rolle-Produktion mit großen Stückzahlen, einfachem Transport und schneller Installation möglich. Nicht zu unterschätzen ist auch die Tatsache, dass die meisten der eingesetzten Materialien nicht toxisch sind. Deshalb ist eine Entsorgung der Zellen deutlich einfacher zu realisieren.^{17, 29, 33}

Diese Technik stellt Forschung und Industrie aber noch vor einige Herausforderungen. Die Effizienz organischer Solarzellen liegt mit 5 bis 11 Prozent noch deutlich unter der Effizienz der Dünnschichtmodule. Außerdem ist die Lebensdauer der Zellen mit maximal einigen Monaten deutlich zu gering für eine industrielle Anwendung.^{33, 34} Die vorliegende Arbeit soll deshalb die systematische Erforschung und Weiterentwicklung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen zum Thema haben. Die hier untersuchte Zelle besteht aus porösem Titandioxid, das mit einem Farbstoff beschichtet ist, und einem festen organischen Lochleiter. Ein transparentes Leitoxid und Silber bilden die Elektroden (siehe Kapitel 2.2).

Auf Effizienz und Lebensdauer nimmt, neben anderen Faktoren, insbesondere der Herstellungsprozess der Schichten einen großen Einfluss. Sollen eine industrielle Anwendung und eine Steigerung von Lebensdauer und Effizienz gelingen, ist es erforderlich die Wirkzusammenhänge der einzelnen Prozess-Schritte und die Abläufe innerhalb der Solarzelle genau zu kennen. Am Anfang steht die vollständige und geordnete Erfassung der Prozess-Schritte mit den jeweils ablaufenden Reaktionen. Abbildung 1.1 beschreibt schematisch den Ablauf der Herstellung einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle.

Die Herstellung beginnt mit der Beschichtung des Glassubstrats mit einer transparenten Elektrode. Das entstandene Bauteil ist als Fertigprodukt am Markt erhältlich. Die betriebseigene Produktion setzt an mit dem Aufbringen der Titandioxid-Schicht, deren Porosität und Oberflächeneigenschaften eine bedeutende Rolle spielen für die Qualität

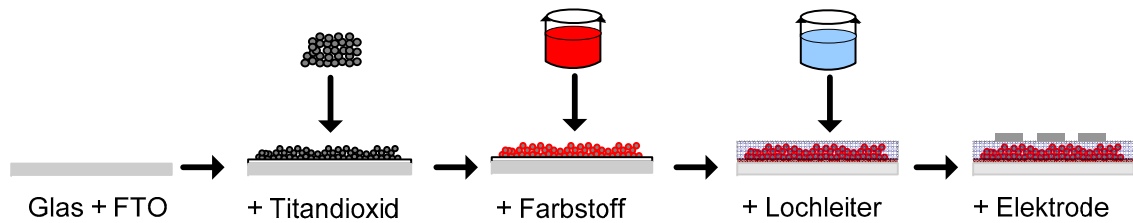


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Prozesskette zur Herstellung einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle.

der Zelle. Im nächsten Schritt erfolgt die Infiltration und Anbindung des Farbstoffs, ein Vorgang, der ein noch großes Potential zur Verbesserung des Zellsystems und des Herstellungsprozesses in sich birgt. Unter Anderem wirkt sich die Menge des aufgenommenen Farbstoffs entscheidend auf die Effizienz der Zelle aus. Die Anbindung der Farbstoffmoleküle an das Titandioxid ist ausschlaggebend für die Übertragung von Elektronen und somit ein zentraler Aspekt für eine gut funktionierende Solarzelle.^{33,34} Kenntnisse über die molekularen Zusammenhänge erleichtern nicht nur die Suche nach Möglichkeiten zur Verbesserung des Systems, sondern helfen auch bei der Untersuchung möglicher Degradationspfade innerhalb des Zellsystems.

Für eine Optimierung des Herstellungsprozesses ist eine dezidierte experimentelle Beschreibung der Produktionsschritte sehr wichtig. Auch die Simulation der Prozesse kann hilfreiche Erkenntnisse liefern. Denn es muss systematisch geklärt werden, wie die Molekülstruktur den Prozess beeinflusst, damit zum Beispiel Annahmen über die Dauer von Prozess-Schritten getroffen werden können. Auch ist es wichtig zu verstehen, welchen Einfluss das im Infiltrationsprozess eingesetzte Lösungsmittel auf die molekularen Vorgänge nimmt, wenn es darum geht den Herstellungsprozess mit einem für die Umwelt unbedenklichen Lösungsmittel durchzuführen.

Eine Erfolg versprechende industrielle Anwendung fordert nicht nur eine Optimierung der Prozesse selbst, sondern auch die Möglichkeit einer frühzeitigen Prozesskontrolle. Heutzutage wird für gewöhnlich erst nach dem vollständigen Bau einer Zelle entschieden, anhand von Kennlinien-Messungen, ob die verwendeten Materialien den Ansprüchen genügen. Diese Vorgehensweise kostet Rohstoffe und Zeit. Experimentelle und theoretische Untersuchungen, wie sie auch in dieser Arbeit vorgestellt werden, können deshalb nur dann von Nutzen sein, wenn ein Zusammenhang zwischen experimentellen Ergebnissen und den Eigenschaften der Zelle hergestellt werden kann.

Um die in der organischen Photovoltaik auftretenden Fragestellungen zu klären, sind heute schon vielerlei Techniken bekannt (siehe Kapitel 2.3.5). Die Schwierigkeit besteht allerdings immer wieder darin, einen Zusammenhang zwischen chemischen Informatio-

nen und den Kenndaten der Zelle zu finden. Außerdem sind die sehr dünnen Schichten oft nur schwer analytisch zu erfassen. Es muss deshalb eine Untersuchungsmethode entwickelt werden, die die charakteristischen Merkmale der Schicht nachbildet und chemisch beschreibt. Zur exakten Untersuchung der Prozesse müssen einzelne Schritte mit der angewendeten Methode nachgestellt werden können und, wenn möglich, sogar zeitaufgelöst dargestellt werden.

2 Theoretische Grundlagen der organischen Photovoltaik und Stand der Forschung

Das folgende Kapitel dient der Einführung in die Thematik der organischen Photovoltaik. Zunächst werden die theoretischen Grundlagen der Photovoltaik diskutiert, bevor dann auf die organische Photovoltaik, insbesondere die Dye Sensitised Solar Cells eingegangen wird. Anhand der einzelnen Prozessschritte werden die Verbesserungen und Forschungsschwerpunkte der eingesetzten Materialklassen betrachtet und die in dieser Arbeit untersuchten Substanzen ins Blickfeld gerückt.

2.1 Allgemeine Grundlagen der Photovoltaik

Nachdem im Jahre 1954 in den Bell Laboratories in den USA die erste Silizium-Solarzelle entwickelt worden war, begann weltweit das Erforschen von Möglichkeiten, die Energie des Sonnenlichts praktisch nutzbar zu machen. Zunächst beschränkten sich die Untersuchungen auf Anwendungen in der Raumfahrttechnik, doch noch während der Ölkrise in den siebziger Jahren begann man, die solare Energie auch als eine Möglichkeit zur industriellen Stromgewinnung zu betrachten.³⁵ In den hierfür entwickelten ersten Solarzellen wurden Halbleitermaterialien eingesetzt, die unter geeigneten Betriebsbedingungen elektrischen leitfähig werden. Einerseits kann dies durch eine Erhöhung der Betriebstemperatur erreicht, andererseits aber auch durch Lichteinstrahlung bewirkt werden.³⁶

Der bekannteste Vertreter der in Solarzellen eingesetzten Halbleitermaterialien ist das Halbmetall Silizium. Um einen in Solarzellen nutzbaren Stromfluss generieren zu können, muss der Siliziumkristall dotiert werden. Dies bedeutet, dass im Kristallgitter einige Siliziumatome durch Fremdatome ersetzt werden. Wählt man zur Dotierung Atome eines Elements aus der III. Hauptgruppe, wie zum Beispiel Atome des Bor, dann spricht man von einer sogenannten p-Dotierung. Da das Boratom ein Außenelektron weniger besitzt als das Siliziumatom, entsteht an den Dotierstellen eine positive Ladung. Ersetzt man Siliziumatome hingegen durch Atome eines Elements der V. Hauptgruppe, zum Beispiel durch Phosphoratome, dann entstehen negative Ladungen aufgrund der im Vergleich mit Siliziumatomen größeren Anzahl an Außenelektronen und man spricht von einer n-Dotierung. Setzt man diese unterschiedlich dotierten Silizium-Halbleiter-Kristalle direkt

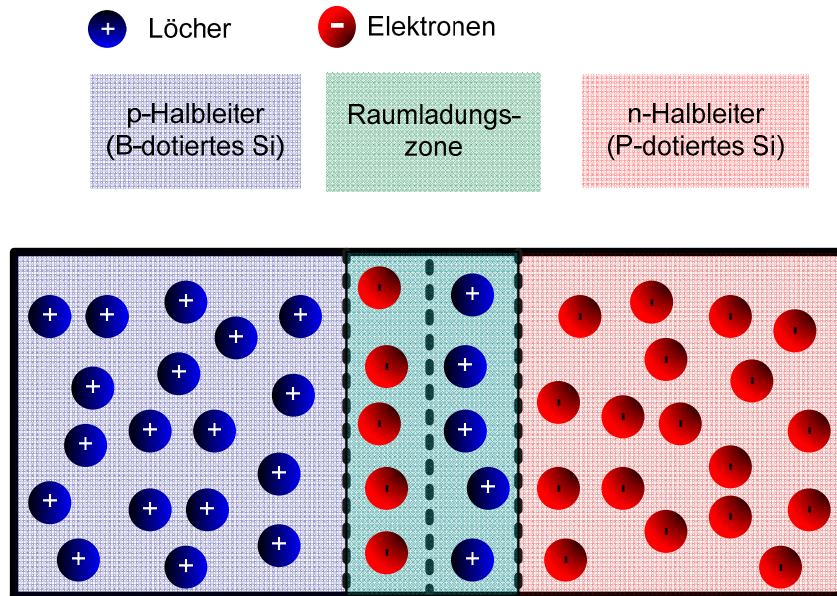


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des p/n-Übergangs in dotierten Silizium-Halbleitern.

nebeneinander, entsteht ein sogenannter p/n-Übergang. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt.³⁷ An der Grenzfläche zwischen p- und n-dotierten Bereichen liegt deshalb eine Ladungsträgerdifferenz vor. Diese hat zur Folge, dass negative Ladungen zum p-Gebiet diffundieren und positive Ladungen im n-Gebiet zurück bleiben. Damit bilden sich im p-Gebiet negative Rumpfladungen an Boratomen aus und im n-Gebiet positive Rumpfladungen an Phosphoratomen. Dieser so gebildete Bereich wird Raumladungszone genannt.³⁷ Die Diffusion der Elektronen hält so lange an, bis ein Gleichgewicht erreicht ist. Im Inneren des Halbleiters entsteht auf diese Weise ein elektrisches Feld. In einer Solarzelle macht man sich nun genau diesen Effekt zu Nutze. In Abbildung 2.2 ist der Aufbau einer konventionellen Solarzelle dargestellt.³⁸

Um einen Stromfluss durch bewegte Elektronen möglich zu machen, ist es notwendig, dass das einfallende Licht eine Mindestenergie besitzt. Erst wenn die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts und somit die Photonenergie $E = h \cdot \tilde{\nu} = \frac{hc}{\lambda}$ einen gewissen Wert erreicht, kann ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband angehoben werden. Bei Silizium liegt dieser Wert bei 1.1 eV. Dies entspricht einer Wellenlänge von $\lambda = 1.11 \mu\text{m}$.³⁹

Das Sonnenlicht trifft zunächst auf die Antireflectionsschicht (Abbildung 2.2). Diese Schicht besteht aus Siliziumdioxid und dient dazu, die Verluste durch Reflektion des einfallenden Lichts an der Oberfläche der Solarzelle möglichst gering zu halten.³⁸ Dann

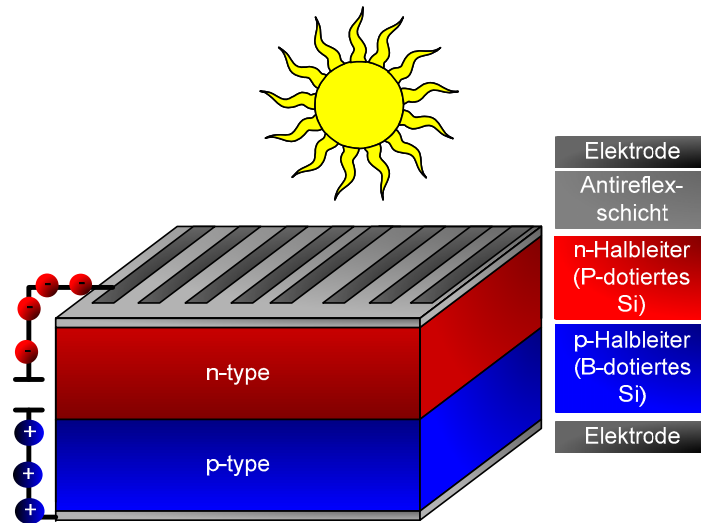


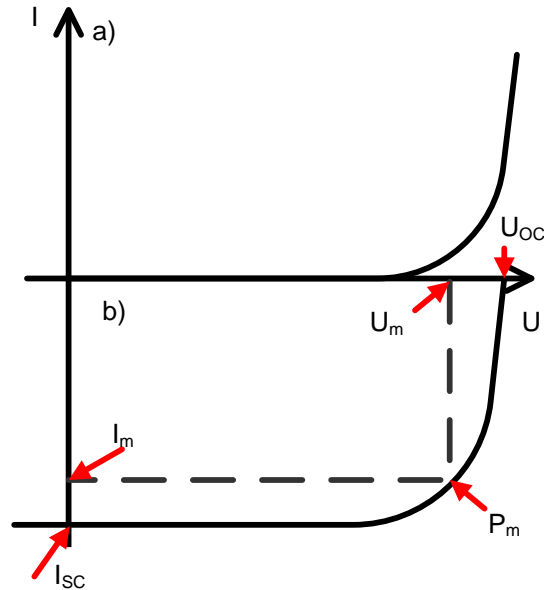
Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau einer Silizium-Solarzelle.

erreicht das Licht die p/n-Halbleiter-Schicht und wird absorbiert. Durch die Absorption der Energie des Sonnenlichts wird ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband angehoben, es wird also quasi frei beweglich. Bewegt sich das Elektron im Kristall, bleibt ein Elektronendefizit, ein Loch, im Valenzband zurück. Das in der Raumladungszone bestehende elektrische Feld zieht immer wieder Ladungen über die Grenzfläche. Wird nun eine Spannung U an den Elektroden angelegt, wandern die Elektronen durch das n-Gebiet bzw. Löcher durch das p-Gebiet zu den Elektroden und ein Stromfluss ist generiert. Durch den Anschluss eines Verbrauches kann elektrischer Strom entnommen werden.⁴⁰ Die Abhängigkeit des entstehenden Stromflusses I in der Solarzelle von der angelegten Spannung U kann durch Gleichung 2.1 beschrieben werden.

$$I = I_0 \cdot \left(\exp \frac{U}{U_T} - 1 \right) - I_L \quad (2.1)$$

Hierbei bezeichnet I_0 den sogenannten Sättigungsstrom. I_L ist der Strom, der durch das einfallende Licht erzeugt wird. U_T wird als thermische Spannung bezeichnet und ist konstant.⁴⁰ Mit der Spannung $U = 0 \text{ V}$ wird $I = -I_L$ und dieser Strom I wird als Kurzschlussstrom I_{SC} bezeichnet. Strom kann jetzt in ein Netz eingespeist werden. In Abbildung 2.3 ist eine typische I/U -Kennlinie einer Solarzelle dargestellt. Anhand dieser Darstellung sollen die für die elektrische Charakterisierung einer Solarzelle wichtigen

Abbildung 2.3: I/U -Kennlinie einer Solarzelle a) zeigt die Kennlinie der unbestrahlten Zelle und b) zeigt die Kennlinie der bestrahlten Zelle. Die Kennlinie wird bei Bestrahlung um den Betrag des Kurzschlussstroms I_{SC} verschoben.



Parameter erläutert werden.

Wird der Solarzelle kein Strom entnommen, so erhält man die Leerlaufspannung U_{OC} . Für diese Spannung gilt (2.2):

$$U_{OC} = U_T \cdot \ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right) \quad (2.2)$$

Eine weitere, für die Charakterisierung einer Solarzelle wichtige Größe ist der Füllfaktor FF. Wie in Gleichung 2.3 notiert, wird dieser Füllfaktor aus dem Verhältnis von maximaler Leistung $U_m \cdot I_m$ und $U_{OC} \cdot I_{SC}$ berechnet.

$$FF = \frac{U_m \cdot I_m}{U_{OC} \cdot I_{SC}} \quad (2.3)$$

I_m und U_m sind definiert als Strom und Spannung am optimalen Arbeitspunkt. Die maximale Leistungsabgabe ist dann $P_m = I_m \cdot U_m$. Bei einer idealen Solarzelle ist der Füllfaktor 1, liegt aber in der Praxis darunter. Das entscheidende Merkmal einer Solarzelle ist ihre Effizienz η . Diese ist definiert als das Verhältnis des Produkts von Füllfaktor FF, I_{SC} und U_{OC} und der eintreffenden Lichtleistung P_{Licht} (Gleichung 2.4):⁴¹

$$\eta = \frac{I_m \cdot U_m}{P_{Licht}} = \frac{FF \cdot I_{SC} \cdot U_{OC}}{P_{Licht}} \quad (2.4)$$

Zur vergleichbaren Angabe der Effizienz von Solarzellen wird diese im allgemeinen auf

eine Sonneneinstrahlung von air mass = 1.5, kurz AM1.5, bezogen. Als air mass bezeichnet man in der Astronomie die relative Weglänge, die das Licht eines Himmelskörpers, wie im hier vorliegenden Fall der Sonne, in der Atmosphäre der Erde zurücklegt. Das Verhältnis des Weges l_{Licht} , den die Strahlung in der Atmosphäre zurücklegt, und die minimal mögliche Weglänge l_0 , wird als Luftmasse, air mass, bezeichnet. Die maximale Intensität der von der Sonne emittierten Strahlung liegt im sichtbaren Bereich. Sie emittiert das Spektrum eines schwarzen Körpers mit einer Temperatur von 5760 K, wobei dieses Spektrum sowohl von der Atmosphäre als auch von der Position der Sonne beeinflusst ist. Während ein großer Teil der ultravioletten Strahlung vor allem von der Ozonschicht absorbiert wird, sind in der Atmosphäre enthaltener Wasserdampf und Kohlendioxid für die Absorption von infraroten Anteilen verantwortlich. Ist der Himmel klar und wolkenfrei, trifft bei senkrechtem Sonnenstand das Maximum an Einstrahlung auf die Erdoberfläche, da die Strahlung dann den kürzesten Weg l_0 durch die Atmosphäre zurücklegt und somit minimale Absorption stattfindet. Für einen im Zenit befindlichen Sonnenstand bei klarem und wolkenfreiem Himmel passiert das Licht also eine Luftmasse $AM = 1$. Zur Abschätzung der winkelabhängigen air mass wird Gleichung 2.5 herangezogen.

$$AM = \frac{l_{\text{Licht}}}{l_0} = \frac{1}{\cos\varphi} \quad (2.5)$$

Dabei ist φ der Zenitwinkel des Sonnenstandes, der 48.2° ist, bei $AM = 1.5$. Die Strahlungsleistung, die sich bei diesem Sonnenstand pro Quadratmeter ergibt, beträgt $1000 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$.³³ Abbildung 2.4 zeigt ein solches Sonnenspektrum bei $AM = 1.5$.⁴²

Die Rekord-Effizienz einer kristallinen Silizium-Solarzelle lag im Jahre 2008 bei knapp 25 Prozent.^{43,17} Neben der konventionell vermarkteten und allgemein bekannten monokristallinen Siliziumzelle wird darüber hinaus die sogenannte Dünnschicht-Solarzelle erprobt.⁴⁴ Auch hierfür gilt das Silizium als vielversprechender Grundstoff. Amorphe und polykristalline Silizium-Solarzellen erreichen momentan einen Wirkungsgrad η von 5 bis 20 Prozent, je nach verwendetem technischen Verfahren.^{45,17} Doch auch Zellen aus anderen Materialien wie Cadmium-Tellurid, Cadmium-Selenid oder Gallium-Arsenid bilden neben den Chalkogenid-Zellen aus Kupfer-Indium-Selenid (CIS) oder Kupfer-Indium-Gallium-Selenid (CIGS) eine vielversprechende Materialklasse und werden teilweise schon von Firmen wie beispielsweise First Solar kommerziell gehandelt.^{33,43,31,32,28}

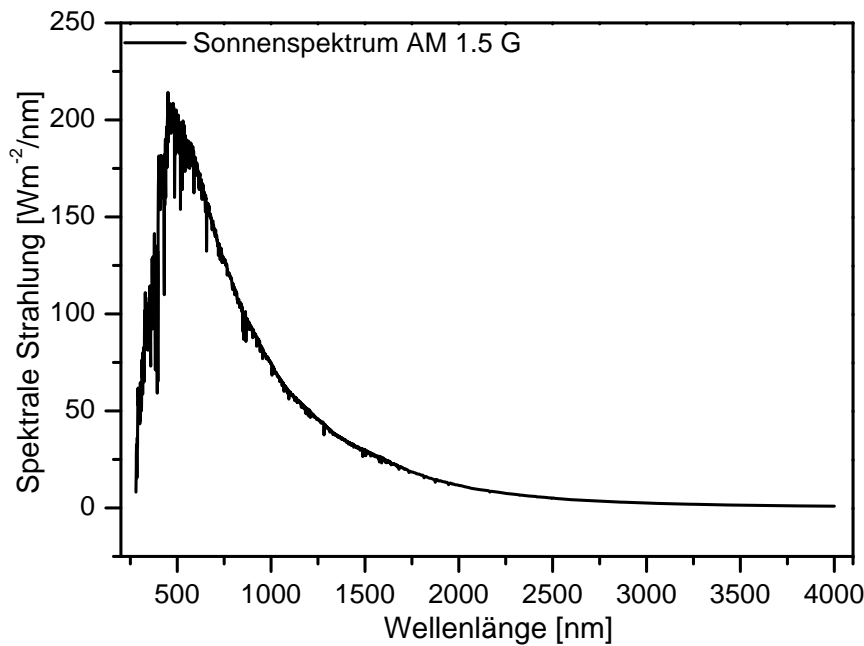


Abbildung 2.4: Sonnenspektrum AM 1.5.

2.2 Aufbau und Funktionsweise einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle

Die in dieser Arbeit betrachteten Solarzellen bestehen nicht aus anorganischen Halbleitermaterialien. Stattdessen werden zur Umwandlung von Sonnenlicht in elektrischen Strom spezielle organische Moleküle eingesetzt. Je nach Aufbau der Zelle wird zwischen Dye Sensitised Solar Cells (DSC)⁴⁶ und Heterojunction Solar Cells (HJC) unterschieden.^{47, 48, 49} Ihren großen Vorteilen der kostengünstigen Herstellung, der Flexibilität und des geringen Gewichts³³ stehen allerdings beim jetzigen Stand der Forschung noch eine relativ geringe Effizienz von etwa 5 bis 11 Prozent,^{50, 51, 52, 53} je nach Zelltyp, gegenüber. Auch die verhältnismäßig kurze Lebensdauer von, im besten Fall, nur wenigen Monaten^{33, 54, 55, 56} stellt eine Herausforderung für eine großflächige Industrialisierung dar. Im Folgenden soll auf den Aufbau und die Entwicklung der farbstoffsensibilisierten Solarzelle genauer eingegangen werden.

Zur Umwandlung von Sonnenlicht in Strom werden in farbstoffsensibilisierten Solarzellen nicht nur organische Materialien eingesetzt, sondern auch eine poröse Titandioxid-Schicht, die neben verschiedensten Farbstoffen einen fundamentalen Bestandteil der Solarzelle bildet. Abbildung 2.5 zeigt schematisch den Aufbau und die Funktionsweise einer solchen Zelle.

Eine lohnende Serienproduktion organischer Solarzellen setzt nicht nur einen akzep-

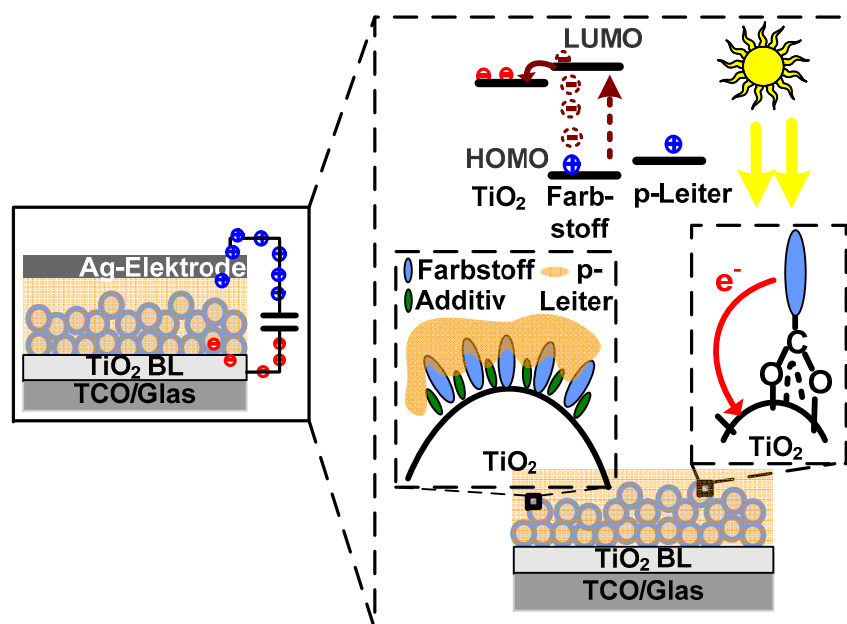


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle.

tablen Wirkungsgrad oder eine annehmbare Lebensdauer voraus. Diese positiven Eigenschaften müssen in Kombination zu einer kostengünstigen Produktion stehen. Die Herstellung farbstoffsensibilisierter Solarzellen erfolgt im Rahmen dieser Arbeit deshalb anhand von Methoden, die sehr gut für eine günstige und unkomplizierte Produktion geeignet sind, und sollen im Folgenden kurz erläutert werden. Auf ein transparentes Glassubstrat wird ein ebenfalls transparentes Elektrodenmaterial aufgebracht.⁵⁷ Das Standardverfahren zur Herstellung dieser Schicht ist das Ionenstrahlsputtern, es können aber auch andere Methoden, wie zum Beispiel das Laserstrahlverdampfen, eingesetzt werden.^{57,58} Für den Aufbau einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle wird als Elektrodenmaterial ein mit Fluor dotiertes Zinnoxid, kurz FTO genannt, verwendet. Darauf wird durch Spraypyrolyse⁵⁹ eine geschlossene, 50 nm dicke Schicht Titandioxid, die sogenannte Blocking Layer, aufgebracht. Diese Schicht ist notwendig, um den direkten Kontakt von Lochleiter und transparenter Elektrode zu vermeiden, da die Zelle ansonsten kurzgeschlossen würde.⁶⁰ Anschließend wird mittels Siebdruck⁶¹ eine etwa 2 μm dicke Schicht porösen Titandioxids aufgetragen, in welche dann ein Farbstoff infiltriert wird.^{50,51}

Die in dieser Arbeit untersuchten Solarzellen arbeiten mit dem festen organischen Lochleiter Spiro-OMeTAD und werden gemeinhin auch als solid Dye Sensitised Solarcells (sDSC) bezeichnet. Auf den Einsatz flüssiger Elektrolyte wird im Abschnitt Lochleiter genauer eingegangen. Damit das poröse System möglichst vollständig und gleichmäßig

mit dem Lochleiter beschichtet werden kann, wird dieser in Chlorbenzol gelöst und über einen Spincoating-Prozess auf das Material aufgebracht. Sowohl dem Lochleiter als auch den Farbstoffen werden zur Optimierung ihrer Eigenschaften unterschiedliche Additive zugesetzt. Das Aufdampfen der Silber-Gegenelektrode ist der letzte Schritt im Herstellungsprozess.⁶⁰

Das eingesetzte Titandioxid besitzt eine Bandlücke von 3.2 eV, es absorbiert also Licht im ultravioletten Bereich. Um unerwünschte Nebenreaktionen des so aktivierten Titandioxids zu unterbinden, wird ein entsprechender Cut-off-Filter verwendet. So bleibt die Wirkung des einfallenden Sonnenlichts auf die Farbstoffmoleküle beschränkt.

Man stellt sich die Funktionsweise einer farbstoffsensibilisierte Solarzelle so vor, dass zunächst ein Elektron aus dem Highest-Occupied-Orbital (HOMO) in das Lowest-Unoccupied-Orbital (LUMO) des Farbstoffs angehoben wird. Es bildet sich ein Ladungspaar, das sogenannte Exciton. Erst wenn dieses Exciton an die Grenzfläche zum Titandioxid diffundiert ist, wird das Elektron in das Titandioxid abgegeben und die Ladung getrennt.³³ Die Elektronen werden über das Titandioxid zur transparenten Elektrode geleitet, die Löcher „wandern“ durch den p-Leiter zur Gegenelektrode. Ladungstrennung und Ladungstransport sind somit auf verschiedene Materialien aufgeteilt. Dadurch sinkt die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination der Ladungen, was einen entscheidenden Vorteil gegenüber der Silizium-Photovoltaik darstellt.

2.3 Stand der Forschung im Bereich der farbstoffsensibilisierten Solarzellen

Eine erfolgreiche Weiterentwicklung der farbstoffsensibilisierten Solarzelle hängt in hohem Maß vom Verständnis der Funktionsweise und der zur Herstellung notwendigen Prozessschritte ab. Zunächst soll deshalb der Stand der Erforschung der farbstoffsensibilisierten Solarzelle anhand des in Abbildung 2.6¹ schematisch dargestellten Prozessablaufs behandelt werden.

2.3.1 Die transparente Elektrode und die Titandioxidschicht

2.3.1.1 Transparente Elektrode

Indium-Zinnoxid (90:10)⁶² besitzt mehrere sehr gute Eigenschaften für den Einsatz in der organischen Photovoltaik.⁵⁷ Der geringe spezifische Widerstand von $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ bis

¹Identisch mit Abbildung 1.1. Zur besseren Lesbarkeit nochmals dargestellt.

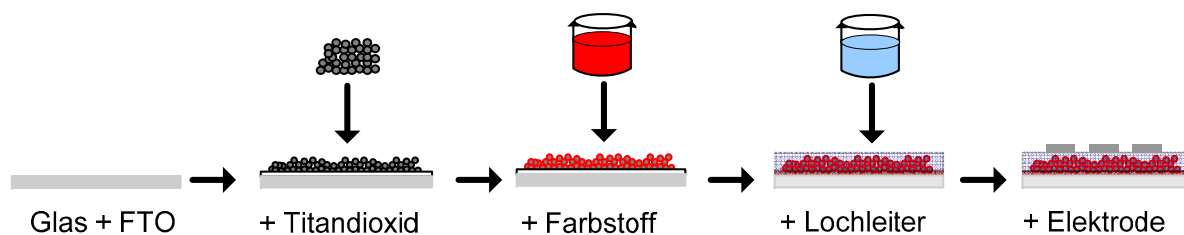


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Herstellung einer festen farbstoffsensibilisierten Solarzelle.

$10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ und die hohe Transparenz von 80 bis 90 Prozent im sichtbaren Wellenlängenbereich (400-800 nm) sind gute Gründe für einen breiten Einsatz dieses Materials im Bereich der organischen Photovoltaik. Auch bei der Herstellung von organischen Leuchtdioden wird auf dieses Material zurückgegriffen.^{57,63} Zur Herstellung einer Vielzahl an Produkten wird allerdings das Metall Indium eingesetzt. Schon für den Bau von Flüssigkristallbildschirmen (LCD) wird weltweit eine sehr große Menge an Indium verbraucht. Für dieses heute schon relativ teure und seltene Metall ist deshalb schon in naher Zukunft ein Mangel absehbar. Aus diesem Grund werden für den Einsatz als transparente Elektrode ständig neue Materialien entwickelt.⁶⁵ Ein bedeutender Fortschritt in der Herstellung der farbstoffsensibilisierten Solarzelle war deshalb der Ersatz des ITO durch mit Fluor dotiertem Zinnoxid (FTO), das heute standardmäßig über Ionenstrahlspattern als Elektrodenmaterial auf das transparente Substrat aufgebracht wird.⁵⁸ FTO hat gegenüber ITO außerdem den Vorteil, dass es auch in dem zur Kalzinierung des Titandioxid-Materials notwendigen Sinterschritt bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$ stabil ist. Der elektrische Widerstand der ITO-Schicht steigt bei einer Kalzinierung bei über $300 \text{ }^\circ\text{C}$ auf das Mehrfache an. Durch das Erhitzen der Schicht kann sich Sauerstoff aus der Umgebung an die Fehlstellen des Indium-Zinnoxids binden und diese somit „ausheilen“. Da diese Fehlstellen wichtig für die Funktion der Zelle sind, sinkt die Zelleistung nach der Besetzung dieser Zentren ab.⁶⁶ Experimente zeigten, dass durch den Austausch von ITO durch FTO die Leistung einer Zelle mit Rutheniumfarbstoff und einem flüssigen Elektrolyt von $\eta = 2.24 \%$ auf $\eta = 9.6 \%$ verbessert werden kann.⁶⁴

Bestrebungen, auch flexible Substrate wie beispielsweise Polymerfolien einzusetzen, scheitern momentan unter anderem an der Herstellung der transparenten Elektrode bzw. der porösen Titandioxid-Schicht, da die in beiden Prozessen enthaltenen Temperstritte die Polymerfolien zerstören. Deshalb arbeitet man intensiv daran, eine nass-chemische Herstellungsmethode von transparenten Oxiden zu entwickeln. Mit Aluminium oder Gallium dotierte Zinkoxide (AZO) bergen dabei das größte Potential für eine industrielle Anwendung, da deren Grundmaterialien ungiftig und in der Anschaffung relativ güns-

tig sind. Der theoretisch mögliche geringste spezifische Widerstand von AZO ist zudem vergleichbar mit dem von ITO. Problematisch ist bei diesen Materialien allerdings die ungleichmäßige Verteilung des spezifischen Widerstands innerhalb der Schicht und die geringe Oxidationsbeständigkeit in feuchter Umgebung. Man geht jedoch davon aus, dass diese Probleme lösbar sind.⁶⁷

2.3.1.2 Titandioxid

Auf die transparente Elektrode wird zunächst die Blocking Layer aufgebracht. Dazu wird das Substrat auf 450 °C erhitzt und mit einer ethanolischen Lösung von Diisopropoxytitanium(IV)bis(acetylacetonat), kurz TAA, der Konzentration $0.2 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ besprüht. Der Sprühvorgang wird je nach gewünschter Schichtdicke mehrmals wiederholt, wobei zwischen den Sprühgängen etwa 30 Sekunden Sinterzeit abgewartet wird.⁶⁸ Für die hier untersuchten Zellen wird eine Schichtdicke von 50 nm vorgelegt. Die Blocking Layer hat sehr gute n-Halbleiter-Eigenschaften, die unter anderem durch die partielle Dotierung durch Reste der organischen Lösemittelreste verbessert wird. Die geschlossene Schicht bewirkt außerdem, dass die Oxidationen am transparenten Oxid blockiert wird, wie zum Beispiel die des Farbstoffs oder des Lochleiters.⁵⁹ Auch schon eine sehr dünne, noch nicht einmal vollständig geschlossene Schicht kann die Zelleistung verbessern. Allerdings ist die Funktion der Blocking Layer erst dann vollständig vorhanden, wenn diese tatsächlich eine geschlossene Schicht bildet. Wird die Blocking Layer zu dick aufgebracht, ist es den Elektronen nicht mehr möglich durch die Blocking Layer zur transparenten Elektrode zu wandern und die Zelleffizienz verschlechtert sich.⁶⁸

Auf diese Blocking Layer wird nun die poröse Titandioxid-Schicht aufgebracht. In der Solarzellenforschung wird gerade dem porösen Titandioxid viel Aufmerksamkeit gewidmet, da hier großes Potential zur Verbesserung der Zelleffizienz vermutet wird. Die Verwendung von Titandioxid als poröses Material hat diverse Vorteile. Es kommt in der Natur sehr häufig vor, ist weit verbreitet und deshalb sehr günstig zu beziehen. Zudem ist es ungiftig und findet sogar in der Medizin Anwendung. Das Material kann mit extrem hoher Porosität hergestellt werden, sodass die spezifische Oberfläche des Materials sehr hoch ist und somit die Fläche für den adsorbierten Farbstoff zwei bis drei Mal größer wird als die ebene Fläche des Substrats.⁶⁹

Rutil, Anatas und Brookit sind in ihrer kristallinen Struktur unterschiedliche Titandioxidminerale, wobei Rutil die thermodynamisch stabilste Form darstellt. Anatas ist photochemisch aktiver als Rutil und Brookit. Es hat außerdem eine Bandlücke von 3.29 eV, während Rutil eine Bandlücke von 3.05 eV aufweist. Dies bedeutet, dass die Bandkante des Leitungsbandes im Anatas höher liegt als im Rutil und zu einer höhe-

ren Leerlaufspannung U_{OC} führt.⁷⁰ Die Herstellungsmethoden der porösen Schicht sind sehr vielfältig und haben sich in den letzten Jahren stetig weiterentwickelt. Eine bewährte und häufig angewendete Methode zur Herstellung des porösen Materials ist die Hydrolyse eines Titan(IV)alkoxids. Die formal und stark vereinfachte Syntheseroute ist in den Gleichungen 2.6 bis 2.8 dargestellt.⁷¹ Zunächst wird Titantetrachlorid mit einem Alkohol, häufig Isopropanol, umgesetzt, wobei das entsprechende Titanalkoxid und Chlorwasserstoff entstehen. Heutzutage sind die meisten Metallalkoxide kommerziell erhältlich, sodass dieser erste Schritt praktisch nicht durchgeführt werden muss.



Das entstandene Alkoxid wird anschließend mit einem Überschuss an Wasser in einer säure- oder basenkatalysierten Hydrolyse umgesetzt. Formal entstehen die reaktiven Titanhydroxid-Zentren.



Die spontan ablaufenden Kondensationsreaktionen verbinden die einzelnen Zentren über verbrückende Sauerstoffatome.



Auf diese Weise entsteht ein amorpher Niederschlag der sich in einem kolloidchemischen Reifeprozess, hydrothermale Ostwaldreifung genannt, und anschließender Kristallisation je nach Reaktionsbedingungen in Rutil oder Anatas-Einkristalle umwandelt. Parameter wie die Temperatur, Hydrolyserate und Wassermenge kontrollieren dabei die Partikelgröße, während die Wahl einer sauer bzw. basisch katalysierten Hydrolyse die Form und Eigenschaften der Partikel grundlegend beeinflusst. Da die (101)-Orientierung der Anatas-Partikel die geringste Oberflächenenergie ausweist, liegen die Einkristalle hauptsächlich in dieser Kristallstruktur vor.⁶⁹ Die so gebildeten Titandioxid-Nanopartikel werden mit Polymeradditiven zu Pasten verarbeitet. Diese sind heute auch kommerziell erhältlich und können durch Siebdruck oder Rakeln auf die Blocking Layer aufgebracht werden. Im nachfolgenden Temperschritt werden bei 450 °C die organischen Bestandteile entfernt und die einzelnen Nanopartikel verbinden sich zu einem porösen Netzwerk. Die

Porosität des gebildeten Films kann durch die Art und die Menge des Polymer-Additivs gesteuert werden und liegt typischerweise bei 50 bis 60 Prozent. Die Porengrößenverteilung schwankt zwischen 4 nm und 18 nm bei einem durchschnittlichen Porenvolumen von $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$.⁷³ Eine höhere Porosität hat eine schlechtere Verbindung der Partikel zur Folge und wird demnach nicht angestrebt.³³ Die Dicke des nanoporösen Titandioxids hat ebenfalls einen sehr großen Einfluss auf die Zelleffizienz. Li und Hagen zeigten schon 1999, dass Schichten, die dicker als $10 \mu\text{m}$ sind, im Gegensatz zu Schichten kleiner als $5 \mu\text{m}$ zwar eine sehr hohe Lichtabsorption gewährleisten, aber die Verluste durch Rekombination sehr viel höher liegen.⁷⁰

Zur Verbesserung der Eigenschaften des porösen Materials wurden unter anderem auch unterschiedliche Behandlungsmethoden des fertigen Materials entwickelt. Eine davon ist die 1993 von Nazeeruddin für relativ unreine Degussa P25-Partikel angewandte Titan-tetrachloridbehandlung.⁷² Dabei wird die getemperte Titandioxid-Schicht bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ für dreißig Minuten in eine Titan-tetrachlorid-Lösung getaucht. Der Photostrom der Zelle kann dadurch um bis zu 40 Prozent verbessert werden. Man nimmt an, dass dies sowohl an der stark verringerten Rekombinationsrate als auch am besseren Ladungstransport liegt.⁷⁴ Allerdings ist der Erfolg der Behandlung stark von der Qualität des Ausgangsmaterials abhängig, sodass der relative Effekt der Behandlung umso größer ist, je schlechter das Ausgangsmaterial ist.⁷⁵

Poröses Titandioxid ist auch heute noch das am weitesten verbreitete Material zur Sensibilisierung.⁷⁶ Alternativ werden neben Titandioxid-Nanopartikeln auch Nanodrähte, Nanostäbchen oder Nanoröhren untersucht. Tetreault und seine Mitarbeiter entwickelten beispielsweise im Jahre 2010 Nanostäbchen, bei deren Einsatz der Ladungstransport verbessert und zudem eine durchdringendere Infiltration des p-Leiters gewährleistet wird. Bekannt ist, dass die feste farbstoffsensibilisierte Solarzelle schon allein durch ihre relativ geringe Schichtdicke des porösen Materials von 2 bis $3 \mu\text{m}$ und die daraus resultierende schlechte Lichtausbeute eine geringere Zelleistung aufweist als eine Zelle mit flüssigem Elektrolyt und einer Schichtdicke des porösen Materials von 5 bis $10 \mu\text{m}$.

Ein weiteres Problem ist, vor allem beim Einsatz fester Lochleiter, dass die Poren des Titandioxids nicht vollständig gefüllt werden und deshalb die Elektron-Loch-Rekombination im Vergleich zu Zellen mit flüssigem Elektrolyt um bis zu zwei Größenordnungen höher liegt. Außerdem wandern die Elektronen nach einem komplizierten Mechanismus durch das poröse Titandioxid, was die Elektron-Diffusionslänge um etwa eine Größenordnung herabsetzt. Ein 3D-Fasernetzwerk aus selbstordnenden, verschmolzenen Anatas-Einkristall-Nanodrähten, wie sie Tetreault entwickelte, soll die Elektronen deshalb noch effizienter ableiten. Die vergrößerten Poren verbessern dabei die Infiltration des Lochleiters. Die aufgrund der größeren Poren geringere innere Oberfläche

wird durch eine hohe Rauigkeit, kombiniert mit mehrfacher Reflektion des einfallenden Lichts, ausgeglichen. So wird das Lightharvesting so stark verbessert, dass eine sehr gute Zelleffizienz von 4.9 Prozent bei 1.5 AM erhalten wird.⁷³ Ein weiteres Ziel bei der Prozessierung von festen farbstoffsensibilisierten Solarzellen ist es, mittelfristig auf flexiblen Substraten zu arbeiten. Dazu ist es notwendig, den Temperschnitt des porösen Materials von Temperaturen bei 450 °C auf Temperaturen unter 150 °C herabzusetzen, da sonst beispielsweise Folien aus Polyethylenterephthalat nicht mehr eingesetzt werden können. Die hohen Sintertemperaturen gewährleisten allerdings das vollständige Ausbrennen der organischen Bestandteile, außerdem wird die Agglomeration der Partikel verhindert. Wichtig ist auch, dass durch Sintern bei hohen Temperaturen in der Schicht weniger Spannungen entstehen und damit ihre Stabilität erhöht wird. Ein weiterer und sehr wichtiger Aspekt ist die gute Verbindung der einzelnen Partikel, wichtig für eine verlustarme und schnelle Übertragung von Elektronen.⁷⁷ Deshalb muss ein potentiell Niedrigtemperaturmaterial so hergestellt werden, dass diese genannten Eigenschaften erhalten werden. Heute ist es schon möglich, die Materialien durch hydrothermale Kristallisation, chemische Gasphasenabscheidung und Sol-Gel-Herstellungsrouten oder über die Behandlung mit Mikrowellen- und UV-Strahlung so zu verbessern, dass Wirkungsgrade bis zu 4.2 % erzielt werden. Insbesondere der Einsatz von P25-Titandioxid-Partikeln ist in Kombination mit einem Ti(IV)isopropoxid sehr erfolgreich.⁷⁸

Titandioxid war allerdings nicht das erste Material, das in der farbstoffsensibilisierten Solarzelle eingesetzt wurde. Ursprünglich konzentrierte man sich auf den Einsatz von Zinkoxid. Mit einer Bandlücke von 3.2 eV bis 3.4 eV ähnelt es in dieser Hinsicht sehr dem Titandioxid, wie es in dem Mineral Anatas vorliegt. Außerdem ist die Elektronenmobilität in Zinkoxid höher als im Titandioxid und es ist sehr leicht möglich, hochkristallines Zinkoxid in der benötigten Wurtzit-Struktur zu synthetisieren. Nachteilig ist allerdings die geringe chemische Stabilität von Zinkoxid. Sowohl in saurem als auch in basischem Milieu ist Zinkoxid sehr gut löslich, und schon die Protonen einer Farbstoff-Ankergruppe mit Säurefunktion können partiell mit dem Zinkoxid reagieren. Demzufolge können in diesem Material nur Farbstoffe eingesetzt werden, deren Moleküle zur Protolyse nicht befähigt sind. Dennoch ist diese Materialklasse das nach Titandioxid am häufigsten eingesetzte poröse Substrat, und es konnten schon Solarzellen mit einer Effizienz von 6.6 % hergestellt werden.^{33,79} Neben diesen Materialien wird auch der Einsatz von Zinnoxid als Farbstoffträger geprüft. Da die Bandlücke des Zinnoxids etwa 0.5 eV kleiner ist als die des Anatas, ist die Verwendung von Zinnoxid vor allem bei Farbstoffen mit niedrig liegendem LUMO sehr von Vorteil. Beispielsweise können einige perylenbasierte Farbstoffe ihre Elektronen nur schwer in die Titandioxid-Schicht übertragen, wohingegen dieser Schritt beim Einsatz von Zinnoxid erleichtert ist.⁸⁰ Dar-

über hinaus wird mit anderen Metalloxiden, wie Diniobpentoxid, Nb_2O_5 , oder ternären Oxiden, wie zum Beispiel Strontiumtitanoxid, SrTiO_3 , und Zinkstannat, Zn_2SnO_4 , experimentiert. Auch mit Zinkoxid beschichtete Zinnoxidpartikel werden erprobt. Damit erweitert sich das Spektrum der in der farbstoffsensibilisierten Solarzelle einsetzbaren Materialien mit der Option einer Verbesserung der Zelleffizienz.^{34,33}

2.3.2 Farbstoffe und Lochleiter für den Einsatz in der farbstoffsensibilisierten Solarzelle

2.3.2.1 Farbstoffe

Ein Schwerpunkt in der Entwicklung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen liegt in der Steigerung der Effizienz und damit in der Suche nach Farbstoffen mit optimalen Absorptionseigenschaften. Der Ansatz der Bildung von Multilagenn zur Erhöhung der Lichtausbeute brachte wenig Erfolg. Deshalb konzentrierte man sich bald auf die Bildung von nur einer Monolage. Aus diesem Grund wurden für die farbstoffsensibilisierte Solarzelle in den letzten zwei Jahrzehnten mehrere tausend neue Farbstoffe synthetisiert, um eine Verbesserung unter anderem hinsichtlich des Absorptionskoeffizienten zu erzielen.³³ Dies soll einerseits die Lichtausbeute und somit den Photostrom erhöhen, andererseits die HOMO und LUMO-Level der Farbstoffe optimal auf den p-Leiter und das Titandioxid abstimmen.⁸¹ Inzwischen gibt es mehrere Varianten an Komplexfarbstoffen wie die der Rutheniumfarbstoffe³³ oder verschiedener Phthalocyanine.⁸² Aber auch rein organische Moleküle finden in farbstoffsensibilisierten Solarzellen ihre Anwendung. Hierbei kann auf die in großer Zahl in der Farbstoffchemie vorliegenden klassischen Perylene, Indoline, Quinoline, Cumarine, Porphyrine, Xanthene, Cyanine und Merocyanine zurückgegriffen werden.^{83,84} In der hier vorliegenden Arbeit werden größtenteils die

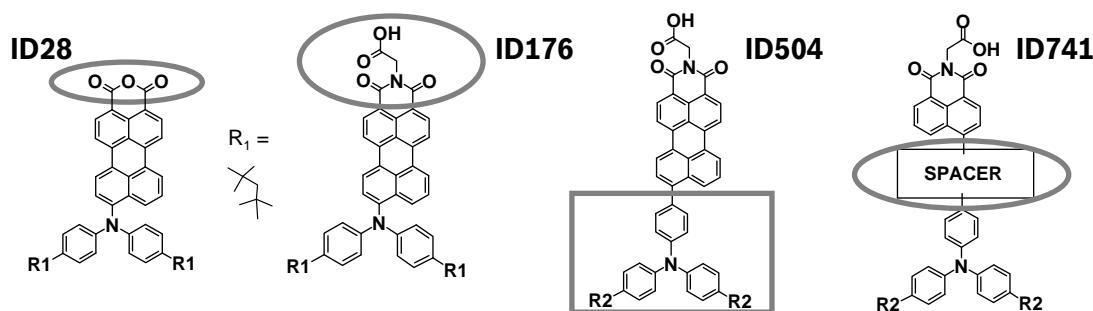


Abbildung 2.7: Strukturformeln der Perylenfarbstoffe, die in der farbstoffsensibilisierten Solarzelle eingesetzt werden. Sie unterscheiden sich in der Ankergruppe, der Seitengruppe oder im Mittelteil des Moleküls, wobei $R_2 \gg R_1$.

Wirkmechanismen von Perylenfarbstoffen betrachtet. Aufgrund ihres hohen Extinktionskoeffizienten von bis zu $10^5 \frac{L}{mol \cdot cm}$ und ihrer außerordentlichen photophysischen und photochemischen Stabilität ist diese Farbstoffklasse für den Einsatz in Solarzellen sehr attraktiv (Abbildung 2.7).⁸⁰ Durch die Substitution von Seitengruppen und die Änderungen am Mittelteil des Moleküls können viele verschiedene Perylenfarbstoffe für fast alle Farben synthetisiert werden.^{81, 83, 85, 86, 87} Zunächst schien der Einsatz von Zinnoxid zur Sensibilisierung besser geeignet als bei Titandioxid, da die Übertragung von Elektronen auf Zinnoxid energetisch um 500 mV günstiger ist, erklärbar durch die relative Lage der Leitungsbänder. Doch Ferrere und Gregg entwickelten im Jahr 2002 für den Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit porösem Titandioxid eine Reihe verschiedener Perylene. Diese Farbstoffe besitzen eine sehr gute Löslichkeit in vielen gängigen Lösemitteln, neigen nicht zur Agglomeration und ihre Absorptionseigenschaften, vor allem im sichtbaren Bereich des Spektrums, sind stark verbessert.⁸⁸ Die in dieser Arbeit eingesetzten Farbstoffe sind von Wissenschaftlern der BASF SE und ihren Partnern entwickelt worden (Abbildung 2.7).⁸⁹ Die Farbstoffe ID176 und ID28 enthalten eine Diphenylamino-Gruppierung als Donorgruppe, die Farbstoffe ID504 und ID741 eine Triphenylamino-Gruppierung. Dadurch erhöht sich die sonst eher niedrige Lage des LUMO und wird dem des Titandioxids sehr ähnlich. Außerdem weisen diese Moleküle einen sehr hohen intramolekularen Charge-Transfer-Charakter auf. Somit wird die Ladungstrennung an der Grenzfläche deutlich verbessert und die Lebensdauer der Ladungsträger erhöht. Diese Eigenschaften bewirken, dass die Ausbeute an zur Elektrode fließenden Elektronen deutlich steigt und die Zelleffizienz zunimmt.⁸⁹

Zur Verbesserung der Zellfunktion und von Prozessparametern werden mittlerweile, zusätzlich zu den sensibilisierenden Farbstoffen, sogenannte Co-Adsorbentien eingesetzt. Deren Aufgabe ist es unter anderem die Farbstoffmoleküle so auszurichten, dass möglichst viele Moleküle an der Oberfläche adsorbiert werden können und die Farbstoffmoleküle möglichst geordnet vorliegen. Co-Adsorbentien mit Alkylketten erschweren beispielsweise auch die Agglomeration von Farbstoffmolekülen an der Oberfläche. Weiterhin wird die Elektronenübertragung vom angeregten Zustand des Farbstoffes zum porösen Titandioxid verbessert. Ein zusätzlicher positiver Effekt beim Einsatz von Additiven ist, dass diese im Vergleich zum Farbstoff sehr kleinen Moleküle Löcher auf der Titandioxid-Oberfläche schließen, die von den voluminösen Farbstoffmolekülen nicht ausgefüllt werden können. Dadurch kommt der Lochleiter nicht mit dem Titandioxid in Berührung und ein Kurzschluss der Zelle wird verhindert bzw. die Rekombination von Elektronen und Löchern unterbunden.⁵⁸ Als Additive werden beispielsweise kleine Säuremoleküle wie die Guanidinalkysäure eingesetzt.^{90, 91}

2.3.2.2 Lochleiter

Die ursprüngliche Variante der farbstoffsensibilisierten Solarzellen ist auch bekannt als Grätzel-Zelle. Im Jahr 1991 veröffentlichten O'Regan und Grätzel die erste Version einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle mit einem flüssigen Iodid/Triiodid-Elektrolyten.⁴⁶ Weitere Verbesserungen unter anderem im Herstellungsprozess und dem Elektrolyten ermöglichen es inzwischen, eine flüssig-DSC mit einem Wirkungsgrad von immerhin $\eta = 10\%$ zu bauen.⁵⁰ Allerdings stellt ein flüssiger Elektrolyt die Hersteller der farbstoffsensibilisierten Solarzelle vor besondere Herausforderungen, da die Zellen so sicher verpackt sein müssen, dass ein Auslaufen von Elektrolytflüssigkeit unterbunden wird. Aus diesem Grund wird auch auf dem Gebiet der festen Lochleiter intensiv geforscht. Dazu müssen Materialien gefunden werden, die in der Lage sind, Löcher zur Elektrode zu transportieren, und deren Bandkanten zum Oxidationspotential des Farbstoffs passen. Darüber hinaus ist es zwingend notwendig, dass der p-Leiter möglichst vollständig in das Porensystem infiltriert wird. Im Jahre 1995 entwickelten Tennakone und andere die erste farbstoffsensibilisierte Solarzelle mit Kupfer(I)iodid als festem Lochleiter, jedoch noch mit schlechter Stabilität, da das Kupfer(I)iodid schnell kristallisierte.⁹² Bald darauf gelang die Entwicklung der ersten Iodid-freien p-Leiter. Außerdem wurde versucht, auf Basis von Triphenyldiaminen (TPD) einen leistungsstarken, festen Lochleiter zu finden. Allerdings blieb die Infiltration in das poröse Medium und damit auch die Zelleffizienz noch weit hinter der eines flüssigen Elektrolyten zurück.⁹³ Die Fortschritte in der Entwicklung im Bereich der organischen Gläser für den Einsatz in Elektrolumineszenz-Bauteilen trugen auch zu einer technischen Verbesserung der festen organischen Lochleiter bei. Auf der Basis von Molekülen mit geringer Masse, also Molekülen, die keine polymere Struktur aufweisen, sollte eine Substanz mit möglichst hohem Glaspunkt entwickelt werden. Dies gelang dadurch, dass das schon bekannte und vielfach in Elektrolumineszenz-Anwendungen eingesetzte Molekül TPD zu einer Spiro-Verbindung weiterentwickelt wurde. So konnten die elektronischen und optischen Eigenschaften erhalten bleiben und auch die Prozessierbarkeit und morphologische Stabilität verbessert werden. Zusätzlich wurden noch acht elektronenspendende p-methoxy-Gruppen an die Spiro-Verbindung addiert, sodass das Oxidationspotential im Vergleich zu TPD um 0.22 V verringert wurde. Die Barrierehöhe zu bestimmten Elektroden war damit um 0.22 eV abgesenkt. Im Vergleich zu TPD ($T_g = 62\text{ °C}$) besitzt dieses sogenannte Spiro-OMe-TAD einen Glaspunkt von $T_g = 120\text{ °C}$. Dadurch wird eine Kristallisation des Materials verhindert und der Kontakt zwischen dem farbstoffsensibilisierten Titandioxid und dem p-Leiter bleibt erhalten.⁹⁴ Der Einsatz dieser Verbindung als organischer Lochleiter verbesserte die Lichtausbeute um mehr als zwei

Größenordnungen und sie liegt bei 33 %.⁹³ Additive wie $(\text{PhBr})_3\text{SbCl}_6$ und das Lithium-Salz $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ müssen zugefügt werden, um die Quanteneffizienz, IPCE, von 5 % auf 33 % zu erhöhen.⁶⁰

2.3.3 Gegenelektrode

Auf den Lochleiter wird die Gegenelektrode aufgebracht. Sehr gute Ergebnisse wurden insbesondere bei flüssigen Elektrolyten durch die Verwendung von Platin erzielt. Allerdings sind die Kosten für Platin sehr hoch und außerdem ist es in Kombination mit Wasser und Sauerstoff korrosionsbeschleunigend. Hergestellt werden kann eine solche Elektrode nach vielfältigen Methoden wie beispielsweise der Spray-Pyrolyse, durch Sputtern oder der Gasphasenabscheidung. Mit dem Ziel Platin als Gegenelektrodenmaterial zu ersetzen, wurde zunächst der Ansatz verfolgt, es in Verbindungen mit Nickel bzw. Nickeloxid zu verwenden. Aber auch platinfreie Elektroden aus nanoskaligen Kohlenstoffmaterialien oder Poly(3,4-ethyldioxythiophen) (PEDOT) wurden in der farbstoffsensibilisierten Solarzelle eingesetzt.^{58,33} Für die bei der Firma Bosch hergestellten farbstoffsensibilisierten Solarzellen wird ein Silberrückkontakt aufgedampft. Eine Alternative dazu ist, das Metall Silber als Paste vorzulegen und dann aufzudrucken. Dies wäre ein entscheidender Vorteil für die Entwicklung einer Rolle-zu-Rolle-Produktion auf flexiblen Substraten.⁹⁵

2.3.4 Leistung der Solarzellen

Wie in den oberen Abschnitten beschrieben, gibt es diverse Möglichkeiten, das Zellmaterial zu optimieren. Dem Ziel, die Leistung der Solarzellen signifikant zu verbessern, wird man nur dann entscheidend näher kommen, wenn ein grundlegendes Verständnis aller Wirkmechanismen vorliegt. Das komplexe System der farbstoffsensibilisierten Solarzellen ermöglicht zwar Optimierungen an vielen kritischen Punkten, aber es muss auch auf das günstige Zusammenwirken der Materialien geachtet werden. Die Effizienz η wird nach Gleichung 2.4 vom Füllfaktor, dem Kurzschlussstrom I_{SC} und der Leerlaufspannung U_{OC} entscheidend beeinflusst. Bei der flüssig-DSC kann beispielsweise ein Füllfaktor von 0.65 schon sehr leicht erreicht werden. Dies liegt an der großen Diffusionslänge der Ladungsträger von etwa 20 μm , welche wiederum mit der hohen Lebensdauer und dem hohen Diffusionskoeffizienten der Elektronen im porösen Titandioxid zusammenhängt. Kationische Verbindungen, die sich im porösen Material einlagern, verbessern die Diffusionskonstante und können einerseits aus dem flüssigen Elektrolyten, aber andererseits, beim Einsatz von festen Lochleitern, durch Additive in das System eingebracht werden.⁵⁸

Sowohl der Kurzschlussstrom als auch die Leerlaufspannung können verbessert werden, sofern die Rekombination von Ladungsträgern unterdrückt wird. Das Rückfließen von Elektronen aus dem Titandioxid in den Farbstoff und die anschließende Rekombination können verhindert werden, indem das poröse Material ummantelt wird, beispielsweise mit Diniobpentoxid, Nb_2O_5 . Dadurch steigt die Bandkante des porösen Materials um ca. 100 mV, der Rückfluss von Elektronen wird erschwert.⁹⁶ Wie schon angesprochen, kann auch eine Titan-tetrachlorid-Behandlung des porösen Materials den Kurzschlussstrom verbessern. Die Injektion der Elektronen wird vereinfacht und die Effizienz der Ladungstrennung erhöht sich, indem unter anderem die Anbindung des Farbstoffs verbessert wird.⁷⁵ Auch die Verwendung von Additiven zur Absättigung von Adsorptionsplätzen auf dem Titandioxid verhindert die Rekombination und verbessert die Leerlaufspannung U_{OC} und den Kurzschlussstrom I_{SC} .

Wie schon im Abschnitt zum porösen Titandioxid diskutiert, konnte Tetreault eine Zelleffizienz von 4.9 % erreichen, indem er das Titandioxid-Material so verbesserte, dass die Lichtausbeute durch gesteigerte Lichtstreuung erhöht wurde.⁷³ Im Jahre 2007 konnten Snaith und seine Mitarbeiter die Elektronendifusionslänge in einer DSC mit 2,2',7,7'-Tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenyl-amin)9,9'-spirobifluoren (Spiro-OMe-TAD) als festem Lochleiter und einem Rutheniumfarbstoff so weit verbessern, dass sich eine Zelleffizienz von knapp 4.7 % einstellte. Zusätzlich zur herabgesetzten Rekombinationsrate wurde durch Änderung der Reflektivität der Gegenelektrode die optische Weglänge des einfallenden Lichts im Zellsystem deutlich verbessert und ein positiver Einfluss auf die Gesamteffizienz erreicht.⁹⁷ Diese Entwicklungen stellen eine enorme Verbesserung dar, wenn man die Tatsache betrachtet, dass die erste Zelle mit festem Elektrolyt aus dem Jahre 1998 nur einen Wirkungsgrad von 0.74 % erzielte.⁶⁰ In den Jahren 2001 und 2005 konnten Krüger und Mende feste DSCs mit Effizienzen von 2.56 % und schließlich von mehr als 4 % entwickeln. Krüger gelang es die Rekombinationsrate deutlich herab zu setzen, indem der Lochleiter durch Zusatz des neuen Additivs 4-tert-Butylpyridin verbessert wurde. Das schon bekannte Lithium-Salz löst sich sehr gut in dem neuen Additiv und die Homogenität des Lochleiters erhöht sich. Somit werden einerseits die Löslichkeit des Salzes im p-Leiter, andererseits aber auch die Verarbeitbarkeit des p-Leiters selbst verbessert.⁹⁸ Mende hingegen konzentrierte sich auf den Einsatz neuer Farbstoffe. Während die Verwendung von Rutheniumfarbstoffen im Gegensatz zu Perylenen, Kumarinen und Porphyrinen bisher zu den besten Ergebnissen führte, entwickelte diese Arbeitsgruppe einen Indolinfarbstoff, der ohne weitere Optimierung der Zelle eine Effizienz von 4 % erzielte. Dies begründete man vor allem mit dem vier mal höheren Absorptionskoeffizienten des Indolins im Vergleich zum Rutheniumfarbstoff.⁸³ Im Zuge der Weiterentwicklung von Farbstoffen gelang es im Jahre 2008, eine feste DSC mit einem Wirkungsgrad von

4.8 % aufzubauen. Der dafür entwickelte Farbstoff zeichnet sich dadurch aus, dass im Farbstoffmolekül Triphenylanilin und Thiophen verknüpft sind und mit einer Säuregruppe als Anker versehen werden, die zusätzlich noch eine Cyanogruppe trägt. Durch diese Kombination und die daraus resultierende Lage der HOMO- und LUMO-Orbitale ist die Elektronenübertragung vom angeregten Molekül zum porösen Titandioxid beschleunigt und die Rekombination erschwert.⁹⁹

Die erste zertifizierte Zelle mit 5 % Wirkungsgrad konnte schließlich im Jahr 2010 entwickelt werden. Hierfür wurde der Extinktionskoeffizient eines Ruthenium-Farbstoffs soweit gesteigert, dass sich die Lichtausbeute deutlich erhöhte. Dies konnte dadurch erreicht werden, dass die im Ruthenium-Farbstoffmolekül enthaltenen Pyridin-Liganden durch Verknüpfung mit Hexylthio-Thiophen-Einheiten gezielt verändert wurden.¹⁰⁰

Im Bereich der flüssigen DSC sind gegenwärtig deutlich höhere Wirkungsgrade realisiert. Eine Zelle, ebenfalls mit einem stark streuenden Titandioxid-Material und dadurch stark erhöhter Lichtausbeute, konnte eine Effizienz von 11.1 % erreichen.¹⁰¹ Aus der Grätzel-Gruppe werden ebenfalls Effizienzen von über 10 % Wirkungsgrad erzielt. Auch hier liegt der Schwerpunkt unter anderem auf der Verbesserung des porösen Materials, welches durch Titantetrachlorid-Behandlung oder das Aufbringen von Antirefleksions-schichten systematisch optimiert wird.⁵⁰

2.3.5 Lebensdauer und analytische Untersuchung von organischen Solarzellen

Neben der Verbesserung der noch zu geringen Effizienz besteht in der organischen Photovoltaik auch eine besondere Herausforderung darin, die Lebensdauer der Zellen so weit zu erhöhen, dass sie für den praktischen Einsatz tauglich sind. Wie schon angesprochen absorbiert beispielsweise das eingesetzte Titandioxid Licht im ultravioletten Wellenlängenbereich. Die Folge einer solchen Anregung wären stark oxidierende Löcher, die zerstörend auf den Farbstoff wirken. Dieser unerwünschte Effekt muss durch einen in die Zelle eingesetzten Cut-off-Filter unterbunden werden. Der Filter absorbiert ultraviolette Strahlung und verhindert somit eine Aktivierung des Titandioxid.¹⁰²

Allgemein kann bei Degradationsprozessen zwischen extrinsischer und intrinsischer Alterung unterschieden werden, die sich zusätzlich noch überlagern und kombinieren können. Extrinsische Einflüsse liegen zum Beispiel vor, wenn Sauerstoff und Wasser zugegen sind. Vor allem in Kombination mit Licht sind organische Materialien anfällig gegenüber Redoxreaktionen.¹⁰³ Eine intrinsische Degradation findet hingegen statt, wenn Aluminium- oder Silberpartikel in die organischen Schichten diffundieren und dort reduzierend wirken.

Auch die Reaktion von durch Sonneneinstrahlung aktivierten Doppelbindungen wird zu dieser Klasse gezählt. Die Art der Degradation wird entsprechend dem ablaufenden Mechanismus in physikalische und chemische Degradation unterteilt. Während bei einer chemischen Alterung tatsächlich Reaktionen stattfinden, ist eine physikalische Degradation beispielsweise bei einer Delamination zweier Schichten gegeben.⁵⁴ Eine systematische Untersuchung der Vorgänge ist im komplexen Zellsystem nicht trivial. Im Schichtsystem liegen vielerlei Wirkzusammenhänge vor, die für eine sorgfältige Analyse ausnahmslos in Betracht gezogen werden müssen. Die Herausforderung besteht somit darin, analytische Methoden zu entwickeln, die sowohl einen Einblick in die chemischen und physikalischen Abläufe liefern als auch Rückschlüsse auf die Zellfunktion ermöglichen. Prinzipiell besteht die Möglichkeit, zunächst das komplette Zellsystem auf seine Langzeitstabilität zu prüfen. Durch die Messung von I/U-Kennlinien in Abhängigkeit der Zeit kann die Zellfunktion direkt untersucht werden. Zusätzliche Belastungsprogramme können gefahren werden durch Auslagerungsversuche, beispielsweise in einem Klimaschrank. Zudem ist eine Lagerung in inerter Atmosphäre unter paralleler Messung der Kennlinie möglich. Es werden zunächst Informationen über den Kurzschlussstrom, die Leerlaufspannung, den Füllfaktor oder herrschende Widerstände erhalten. Die Änderung des Kurzschlussstroms I_{SC} spiegelt die Fähigkeit der Zelle wider, Photonen in Energie umzuwandeln, und ist somit ein direktes Maß für die Degradation der Zelle. Die Leerlaufspannung U_{OC} hingegen ändert sich nicht immer direkt parallel zur Degradation der Zelle und eine Interpretation des Verlaufs ist deshalb erschwert. Wird nun der gemessene Kurzschlussstrom als Funktion der Zeit aufgetragen, so kann die Zerfallskurve linear oder exponentiell verlaufen oder auch eine Kombination beider Funktionen darstellen, je nachdem, welche Mechanismen in der Zelle ablaufen.⁵⁴

Wichtig bei Degradationsuntersuchungen ist die Angabe der gewählten Parameter. Schwierigkeiten beim Vergleich von Forschungsergebnissen treten immer wieder auf, da es lange keinen Konsens über die anzuwendenden Stressfaktoren gab. Die Intensität des eingestrahlten Lichts oder auch die gewählte Atmosphäre beeinflussen naturgemäß den Alterungsverlauf der Zelle. Aus diesem Grund wurde im Jahr 2008 erstmalig ein Kongress zum Thema Stabilität von organischen Solarzellen ins Leben gerufen. Ein Ziel des International Summit on Organic Photovoltaic Stability (ISOS) war es, einen Standard zur Alterungsuntersuchung von organischen Solarzellen festzulegen. In Tabelle 2.1 sind die festgelegten Parameter zur einheitlichen Untersuchung von Solarzellen aufgelistet. Zugleich wurden weitere Regeln zum Test von Modulen und Zellen beschlossen bzw. auftretende Schwierigkeiten adressiert. Auf Basis dieser Konferenzbeschlüsse ist jetzt die systematische Bearbeitung der Themen unter gleichen Bedingungen möglich und es sind Lebensdauervoraussagen denkbar.¹⁰⁴

Tabelle 2.1: Parameter zur Alterung von organischen Solarzellen.

Einfluss	Licht	Feuchtigkeit Hitze	Licht, Temp. Hitze	Zyklen
Bestrahlung	0.6 - 1 Sonne	keine	1 Sonne	keine
Temperatur	30 °C bis 50 °C	40 °C, 65 °C 85 °C	40 °C, 65 °C, 85 °C	-30 °C bis 80 °C
Feuchtigkeit	Raum- temperatur	85 % rel. Feuchte	35 % rel. Feuchte	Raum- temperatur
Umgebung	Light Soaking Chamber	Klimakammer	Klimakammer	Klimakammer
Belastung	Aktiv und Passiv	keine	keine	keine

Die Messung der I/U-Kennlinie ist auch heute noch die am häufigsten angewendete Methode zur Untersuchung der Lebensdauer einer Zelle. Um allerdings auf molekularer Basis ein tiefer gehendes Verständnis aufzubauen, ist es erforderlich, möglichst viele chemische Analysemethoden einzusetzen. Außerdem ist es notwendig, bestehende Methoden dahingehend weiterzuentwickeln, dass Fragestellungen der organischen Photovoltaik erschöpfend untersucht werden können. In Tabelle 2.2 sind einige der schon bestehenden und eingesetzten Methoden zur Untersuchung und Charakterisierung von organischen Solarzellen aufgelistet.

Es gibt also eine Vielzahl an Methoden, die zur Problemlösung eingesetzt werden können. Sie unterscheiden sich hinsichtlich der Informationen, die sie liefern, aber beispielsweise auch darin, ob die Probe bei der Messung zerstört wird oder nicht. Im laufenden Alterungsversuch können diese Unterschiede für die Wahl der Methode entscheidend sein. Es muss beispielsweise geprüft werden, ob pro Messschritt eine Probe endgültig aus dem Versuchsfeld entnommen werden kann oder ob der Verbleib der Probe für den Verlauf des Versuchs wichtig ist. Die Messung der I/U-Kennlinie gibt ein Bild der gesamten Zelle, ohne diese dabei zu zerstören. Auch mit Hilfe von Messungen der Externen Quanten-Effizient (EQE) oder durch die Anwendung der Impedanz-Spektroskopie können Informationen über das elektrische Verhalten der gesamten Zelle erhalten werden.

Bildgebende Verfahren, beispielsweise die Atomic Force Microscopy (AFM) oder die Scattering Electron Microscopy (SEM), sind ebenfalls sehr hilfreiche Messmethoden, die es ermöglichen die Oberflächen der Materialien und auch der Zellen abzubilden. Durch eine AFM-Messung können, bedingt durch die Einstellungen und Messmodi, auch chemische Informationen erhalten werden.⁵⁴ Ortsaufgelöste Photostrom-Messungen liefern Informationen auf mikroskopischer Ebene über lokale Unterschiede im Photostrom, in der Photospannung oder dem Füllfaktor.^{105,106} Sollen allerdings chemische Zusammen-

Tabelle 2.2: Methoden zur Untersuchung organischer Solarzellen

Methoden	Bulk-analyse	Oberflächen-analyse	2D-imaging	Tiefenprofil	chem. Information	morph. Information
I/U-Kurven	ja	nein	nein	nein	nein	nein
IPCE	ja	nein	nein	nein	nein	nein
Impedanz	ja	nein	nein	nein	evtl.	evtl.
UV/Vis	ja	nein	nein	nein	ja	evtl.
IR	ja	nein	nein	nein	ja	evtl.
RAMAN	ja	nein	nein	nein	ja	evtl.
TOF-SIMS	nein	ja	ja	ja	ja	nein
AFM	nein	ja	ja	nein	ja	ja
SEM	nein	ja	ja	nein	nein	ja
XPS	nein	ja	ja	ja	ja	evtl.
Ellipsoidometrie	evtl.	nein	nein	evtl.	evtl.	ja

hänge betrachtet werden, ist es oft schwierig das gesamte organische System mit nur einer Methode zu erfassen. Auch ist es häufig nicht vermeidbar den Aufbau des Zellsystems entsprechend der angewendeten Methoden zu verändern. Beispielsweise kann eine Zelle zwar ohne weiteres UV/VIS-spektroskopisch untersucht werden, für eine infrarotspektroskopische Untersuchung ist sie allerdings nicht zugänglich. Dazu muss das IR-absorbierende Glassubstrat durch ein IR-transparentes Material, beispielsweise durch einen Silizium-Wafer, ersetzt werden. Über eine UV-spektroskopische Messung kann die Entfärbung, also das Ausbleichen der Schicht, oder die Verschiebung des Spektralbereichs kontrolliert werden, in dem ein Farbstoff absorbiert. Über die Infrarot- oder Raman-Spektroskopie können Informationen über die chemischen Bindungen in den im Material vorkommenden Moleküle gewonnen werden. Es werden für jede Bindungsart spezifische Signale erhalten, welche dann auf ihre Reaktionen bei unterschiedlichen Temperaturen, wechselnder Atmosphäre oder veränderter Lichteinstrahlung untersucht werden können.

Bei der energiedispersen Röntgenreflektometrie wiederum wird die Intensität der vom Material reflektierten Röntgenstrahlen gemessen. Hierdurch werden die Dicke, Rauigkeit und Elektronendichte des Materials bestimmt. Abgesehen von den bildgebenden Methoden liefert die oben beschriebene Auswahl an analytischen Methoden lediglich Informationen über einen nicht genauer spezifizierten Bereich der Probe. Es ist zwar möglich, durch die Auswahl des Messflecks eine grobe räumliche Auflösung zu erreichen,

aber das Vordringen in einen atomaren bzw. nanometerfeinen Bereich ist nicht ohne Weiteres zu erreichen. Außerdem wird häufig ein Signal aus allen Schichten erhalten, dessen Entstehungsort nur schwer zugeordnet werden kann. In Kombination mit allen genannten Techniken können allerdings häufig Reaktionszentren identifiziert werden.

Oberflächensensitive Methoden, die gleichzeitig Tiefenprofile erstellen, bieten den Vorteil, dass sie direkt ein räumlich hochaufgelöstes 3D-Bild erzeugen. Die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie liefert Informationen über die Elementzusammensetzung an der Oberfläche und die Bindungszustände der sich dort befindenden Atome. Durch Sputtern kann zudem eine Information in der Tiefe erhalten werden, wie zum Beispiel ein quantitatives Elementtiefenprofil.¹⁰⁷ Bei Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF-SIMS) erhält man Informationen über die molekulare Zusammensetzung in den oberen Atomlagen einer Schicht. Zudem kann eine Tiefenprofilierung bis zu einem Nanometer Tiefe durchgeführt werden.¹⁰⁸ Alle diese Analysemethoden können grundsätzlich zur Charakterisierung von organischen Solarzellen eingesetzt werden. Auch die Alterung der Materialien lässt sich damit untersuchen. Meist ist allerdings eine zeitaufgelöste Messung nicht möglich. Deshalb sind diese Methoden entweder nur begrenzt anwendbar oder müssen für eine zeitaufgelöste Messung weiterentwickelt werden. Es bereitet auch immer noch Schwierigkeiten, die ablaufenden Reaktionen lokal zu orten und den Reaktionsherd, also das degradierende Material, zu identifizieren. Da die Wirkzusammenhänge sehr komplex sind, befassen sich viele Veröffentlichungen lediglich mit der Messung einer I/U-Kennlinie in Abhängigkeit der Zeit. Eine breit angelegte Studie zur Alterung von flüssig-DSC-Modulen wurde im Jahr 2000 von Hinsch veröffentlicht.⁵⁵ Hundert Module, bestehend aus jeweils fünf Zellen ($5 \times 0.8 \text{ cm}^2$) mit einem Ruthenium-Farbstoff und einem Iod-System als Elektrolyten, wurden systematisch gealtert. Durch kontinuierliche Bestrahlung mit einer Schwefel-Plasmalampe (400 bis 800 Nanometer) sowie einer UV-Lampe (345 bis 400 Nanometer) bei verschiedenen Temperaturen wurde die Alterung der Zellen beschleunigt. Im wöchentlichen Rhythmus wurde die I/U-Kennlinie gemessen und Impedanzspektren aufgenommen. Zur chemischen Charakterisierung wurde der Elektrolyt gaschromatographisch untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Bestrahlung mit sichtbarem Licht keinen dominanten Stressfaktor darstellt. Nach Anregung eines Elektrons in das HOMO des Farbstoffs wird dieses schnell genug an das Titandioxid abgegeben, bevor eine unerwünschte Reaktion stattfinden kann. Auf Grund einer Band-Band-Anregung von Elektronen im Titandioxid durch UV-Licht werden Farbstoffe und Elektrolyt irreversibel reduziert. Der Einsatz von UV-Filtern verbessert diesen Zustand ebenso wie die Zugabe von Magnesiumiodid als Additiv.⁵⁵ Die Degradation von Farbstoffen im Zellsystem, insbesondere in denen der Ruthenium-Komplexe, wurde in den letzten Jahren intensiv untersucht. Mittels UV/VIS- und IR-Spektroskopie konnte beispielswei-

se gezeigt werden, dass Thiocyanat-Liganden sehr anfällig für Alterungsreaktionen in DSC-Zellen sind. Eine Abgabe des Liganden kann schon ohne Bestrahlung bei erhöhter Temperatur, aber auch durch UV-Bestrahlung bei Raumtemperatur geschehen. Vor allem der Austausch des Liganden durch Triiodid und Wasser wurde durch Bestrahlung beschleunigt.^{109,110}

Abschließend kann gesagt werden, dass Untersuchungen der Lebensdauer von organischen Solarzellen zunehmend an Bedeutung gewinnen. Die Verbesserung des Wirkungsgrads und die damit zusammenhängende potentielle Vermarktung des Produkts eröffnen neue Fragestellungen, insbesondere hinsichtlich der Stabilität von organischen Solarzellen. Aus diesem Grund wird die konsequente und systematische Analyse einer degradierten bzw. degradierenden Zelle immer wichtiger. Hierbei muss das Augenmerk zunächst auf der genauen Beobachtung der Vorgänge im kompletten System liegen, aber auch das Verstehen der chemischen Vorgänge muss ständig verbessert und vervollständigt werden. Im vorangehenden Abschnitt wurde ein nur kleiner Einblick in die vorhandenen analytischen Methoden gegeben. Es gibt viele Möglichkeiten, sich der geschilderten Problemstellung zu nähern. Traditionelle Methoden und auch Weiterentwicklungen sind erforderlich, um zu einem besseren und tieferen Verständnis der komplizierten Prozesse zu gelangen.

3 Experimentelle Arbeiten

Das folgende Kapitel befasst sich mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten und den Grundlagen der angewendeten Analysemethoden. Insbesondere soll hier auf die Probenpräparation und die Weiterentwicklung gängiger infrarotspektroskopischer Techniken eingegangen werden. Zudem beinhaltet der letzte Abschnitt die theoretischen Überlegungen zur Entwicklung eines Simulationsprogramms zur Beschreibung der Adsorptionsreaktion von Farbstoffmolekülen an Titandioxid.

3.1 Herstellung von Schichten der farbstoffsensibilisierten Solarzelle bis hin zur gesamten Zelle

Die Herstellung der DSC-Solarzellen beschränkt sich im Rahmen dieser Arbeit weitgehend auf die Titandioxid-Blocking Layer, die poröse Titandioxid-Schicht und die darauf aufgebraute Farbstoffschicht. Weitere Schichtstufen werden nicht untersucht. Der allgemeine Aufbau der bei der Robert Bosch GmbH entwickelten Zellen ist in Abschnitt 2.2 beschrieben.

3.1.1 Präparation der Schichten zur Verwendung in der flüssig-ATR-IR-Zelle und zur Messung von IR-Transmissionsspektren

Der grundlegende Anspruch an die Präparation der Proben ist, den Herstellungsprozess einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle bestmöglichst nachzustellen. Nur so ist es möglich, Vergleiche anzustellen zwischen Experimenten zur Zellfertigung und spektroskopischen Untersuchungen zum Prozess. Da in dieser Arbeit die Sensibilisierung des porösen Titandioxids im Vordergrund steht, muss zunächst das poröse Titandioxid auf geeignete Substrate aufgebracht werden. Die Herausforderung besteht darin, im Versuchsverlauf stabile und reproduzierbare Schichten auf den entsprechenden Substraten herzustellen.

Für die in Abschnitt 3.2.2.2 beschriebene flüssig-ATR-IR-Spektroskopie (Abgeschwächte-Total-Reflektions-Infrarot-Spektroskopie) wird als Substrat ein Germanium-Element verwendet. Auf dieses Element muss die poröse Titandioxid-Schicht aufgebracht werden, um die Anbindung der Farbstoffmoleküle nachstellen zu können. Erste Präparationen scheiterten, da die poröse Titandioxid-Schicht nach dem Temperschnitt (s.u.) auf dem Element nicht mehr stabil war. Dieses Problem konnte gelöst werden, indem die Titandioxid-Blockinglayer zwischen porösem Titandioxid und ATR-Element eingesetzt wurde und die Synthesebedingungen leicht variiert wurden (s.u.). Sämtliche Schichten für die ATR-IR-Spektroskopie wurden deshalb wie folgt präpariert: Die Germanium-ATR-Elemente werden auf 300 °C aufgeheizt und mit einer Präkursorlösung besprüht. Eine Standard-Präkursorlösung besteht aus einer Lösung von TAA in Ethanol mit einer Konzentration von $0.2 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. Gesprüht wird mit einem Bar und einer Geschwindigkeit von $200 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$. Nach sechsmaligem Besprühen des Elements mit Präkursorlösung und einer Wartezeit von jeweils fünf Sekunden zwischen zwei Sprühzyklen wird das Element um 180° gedreht und erneut sechs Mal besprüht. Anschließend werden die Substrate für 30 Minuten bei 300 °C getempert.

Für die Herstellung des porösen Titandioxid wird das Standard-Material Dyesol-18-NRT eingesetzt. Diese Paste wird zur Verwendung in den analytischen Experimenten mit Terpeneol in einem Massenverhältnis von 5:2 verdünnt. Eine Standardsolarzelle wird mit einer 5:1-Verdünnung hergestellt. Das ist im Fall der analytischen Untersuchungen nicht möglich, da die Schichten ansonsten aufgrund ihrer Dicke im Ofen brüchig werden und nicht mehr auf den Substraten haften.

Die Paste wird als Schicht durch Rakeln zwischen Klebestreifen auf das Element aufgebracht. Anschließend werden die Schichten bei 450 °C für 30 Minuten getempert. Die Aufheizrate beträgt $1.5 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ und unterscheidet sich ebenfalls von der Standardheizrampe. Im Fall einer Zellpräparation wird mit einer Rate von $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ aufgeheizt. Die hier beschriebenen Änderung zur Standardpräparation ermöglichen die reproduzierbare Herstellung stabiler Titandioxid-Schichten auf Germanium.

Zur Herstellung der Proben für die IR-Transmissionsmessungen wird als Substrat ein Silizium-Wafer eingesetzt. Silizium ist durchlässig für infrarote Strahlung und deshalb für die Untersuchungen geeignet. Die Probenpräparation der porösen Schicht unterscheidet sich nicht von der Präparation von Schichten auf Germanium. Allerdings kann hier auf die geschlossene Titandioxid-Blockinglayer verzichtet werden. Für UV/VIS-Messungen wird als Substrat ein Objektträger verwendet, der ebenfalls in der gleichen Weise mit porösem Titandioxid beschichtet wird.

Zur Infiltration der Farbstoffe werden diese in Dichlormethan, Toluol oder Acetonitril / $t\text{BuOH}$ mit einer Konzentration von $0.5 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ gelöst. Additive werden mit einer

Konzentration von $5 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ in Ethanol infiltriert.

3.1.2 Herstellung funktionsfähiger Solarzellen

Für den Bau von Solarzellen wird das benötigte FTO-Substrat von der Firma Hartford Glass Company bezogen. Das Glassubstrat hat die Maße $2.2 \times 15 \times 25$ mm und ist ganzflächig mit der transparenten leitfähigen Schicht aus fluordotiertem Zinnoxid beschichtet. Der Flächenwiderstand beträgt $15 \frac{\Omega}{\text{cm}^2}$. Die Titandioxid-Blockinglayer wird, wie oben beschrieben, über Spraypyrolyse auf das Substrat aufgebracht. Mittels Siebdruck wird anschließend die poröse Titandioxid-Schicht als Paste (Dyesol-18-NRT verdünnt mit Terpeneol im Verhältnis 5:1) präpariert und bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$ für 30 Minuten getempert. Die Aufheizrate beträgt $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$. Das getemperte poröse Titandioxid wird umgehend in eine Farbstofflösung mit $0.5 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ gegeben und die Lösung für 16 Stunden infiltriert. Nachdem die Schicht hinreichend mit Lösungsmittel gespült wurde, wird die p-Leiter-Schicht aus Spiro-OMeTAD der Firma Merck (Kurzbezeichnung „Spiro“) über Spincoating aufgebracht. Dazu wird eine Stammlösung Spiro mit einer Konzentration von $0.122 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}$ hergestellt und mit den Additiven 4-tert-Butylpyridin und Bis(trifluoromethane)sulfonimide-Lithiumsalz versetzt. Anschließend wird das Gemisch gefiltert und $100 \mu\text{L}$ für 30 Sekunden bei $2000 \frac{\text{U}}{\text{min}}$ gespincoated. Ein 3 mm breiter Streifen zur Kontaktierung der FTO-Schicht wird freigelegt und die Proben für drei Stunden an trockener Luft gelagert. Die Silberrückkontakte werden mit einer Rate von $1 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ aufgedampft und weisen eine Dicke von 200 Nanometern auf. Nach dem Aufdampfen werden die Proben für 16 Stunden an trockener Luft im Dunkeln gelagert und anschließend charakterisiert.¹¹¹

3.2 Spektroskopische Methoden zur Untersuchung der farbstoffsensibilisierten Solarzelle

Zur Untersuchung der farbstoffsensibilisierten Solarzelle werden unterschiedlichste analytische Methoden eingesetzt. Im Folgenden werden lediglich die Grundlagen der für diese Arbeit wichtigsten Methoden erläutert.

Ein Großteil der Informationen zu chemischen Fragestellungen innerhalb des Zellsystems werden mit Hilfe der Infrarotspektroskopie erhalten. Hierfür müssen schon bestehende Messgeometrien erweitert und ausgebaut werden. Insbesondere ist es notwendig die Infrarot-Spektroskopie für den Einsatz im Bereich sehr dünner Schichten und Grenzflächenreaktionen mit geringen Reaktandenmengen weiterzuentwickeln.

3.2.1 Grundlagen der Infrarot-Spektroskopie

Durch Absorption von Licht im infraroten Bereich werden in der IR-Spektroskopie Bindungen in Molekülen zu Schwingungen und Rotationen angeregt. Ein Molekül mit N Atomen besitzt dabei $3N$ Freiheitsgrade. Drei dieser Freiheitsgrade repräsentieren die Translation auf der x -, y - und z -Achse und drei weitere die Rotation um diese Achsen. Die verbleibenden $3N - 6$ Freiheitsgrade geben die Anzahl der möglichen Schwingungen an, die ein nichtlineares Molekül einnehmen kann. Bei Betrachtung der Atome eines Moleküls mit $N = 2$ Atomen als einzelne Punktmassen, die mit elastischen Federn verbunden sind, entsteht durch die Änderung des Gleichgewichtsabstandes r_0 , um einen definierten Betrag eine rücktreibende Kraft K . Diese Kraft ist nach dem Hookschen Gesetz proportional zur Auslenkung Δr und die entsprechende Proportionalitätskonstante beschreibt im Fall eines Moleküls die Bindungsstärke zwischen den Atomen. Je größer diese Konstante ist, desto höher liegt die Schwingungsfrequenz $\tilde{\nu}$ des Moleküls. Je kleiner die schwingenden Atommassen sind, umso höher liegen ebenfalls deren Frequenzen.¹¹² Für jeden Schwingungsmodus i schwingen die Atome also bei einer bestimmten Frequenz $\tilde{\nu}_i$. Abbildung 3.1 zeigt die potentielle Energie als Funktion des Kernabstandes.

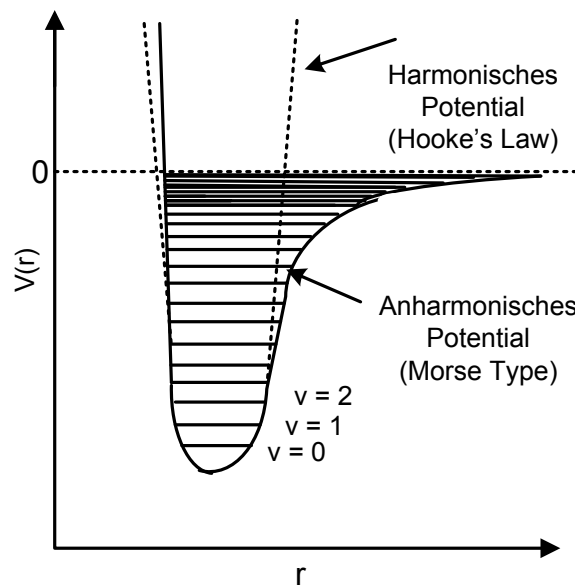


Abbildung 3.1: Potentielle Energie eines zweiatomigen Moleküls in Abhängigkeit des Kernabstandes r .¹¹²

Die gestrichelte Linie im Diagramm gibt den Fall eines harmonischen Oszillators wieder. Für jeden Schwingungsmodus des Moleküls, kann nach Gleichung 3.1 das Potential

$V_{i\nu}(r)$ berechnet werden.

$$V_{i\nu}(r) = h \cdot \tilde{\nu}_i \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) \quad (3.1)$$

Hierbei ist h die Planck'sche Konstante, $\tilde{\nu}$ bezeichnet die Grundfrequenz der Schwingung in Hertz und ν_i ist die Quantenzahl der i 'ten Schwingung ($\nu_i = 0, 1, 2, \dots$). Es muss beachtet werden, dass das Zeichen $\tilde{\nu}$ normalerweise nur für Frequenzen in cm^{-1} verwendet wird. Im verbleibenden Teil der Arbeit werden Frequenzen ebenfalls nur in cm^{-1} angegeben. Wird nun ein Molekül vom Grundzustand $\nu_i = 0$ in den ersten angeregten Zustand $\nu_i = 1$ angehoben, entspricht das für die meisten Schwingungen der Energie von Strahlung des mittleren Infrarot von 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} . Die Schwingungen eines Moleküls werden durch Normalkoordinaten Q beschrieben, die gemeinhin Abweichungen von einem Gleichgewichtszustand beschreiben. Eine Anregung in einen energetisch höher liegenden Zustand ist nur möglich, wenn sich das Dipolmoment μ der Molekülbindung durch die Schwingung ändert. Es kann sein, dass einige Schwingungen entartet sind, also mehrere Schwingungen dieselbe Frequenz aufweisen. Andere Schwingungen treten im Spektrum hingegen überhaupt nicht auf. Tatsächlich folgt die Potentialänderung in Abhängigkeit von r allerdings nicht einem harmonischen Oszillator. Vielmehr kann sie durch den anharmonischen Fall, in Abbildung 3.1 als durchgezogene Linie dargestellt, beschrieben werden. Die Gleichung 3.1 gilt also nur für kleine Werte von ν_i . Soll die potentielle Energie für größere Werte von ν_i berechnet werden, so kann Gleichung 3.2 angewendet werden.

$$V_{i\nu}(r) = h \cdot \tilde{\nu}_i \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) + h \cdot \tilde{\nu}_i x_i \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (3.2)$$

Die dimensionslose Anharmonizitätskonstante x_i nimmt, je nach Schwingung, Werte zwischen -0.001 und -0.02 ein. Durch den anharmonischen Beitrag werden die Auswahlregeln, nach denen Schwingungen auftreten oder nicht, entspannt. So werden auch die Oberton- und Kombinationsschwingungen, die in einem Spektrum als schwache Signale auftreten, erfasst.¹¹²

Bei der Auswertung eines IR-Spektrums spielt der sogenannte Fingerprint-Bereich eine entscheidende Rolle. Die für funktionelle Gruppen charakteristischen Signale liegen bei Wellenzahlen von 600 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} und dienen meist zur Identifikation von Molekülen bzw. Molekülklassen. Im Bereich sehr niedriger Wellenzahlen, also unter 600 cm^{-1} , liegen die Gerüstschwingungen, die zur Identifikation eines Moleküls oft nur

eine untergeordnete Rolle spielen. Allerdings können auch hier wichtige Informationen über die Substanzen gefunden werden.

In der Infrarotspektroskopie sind allerdings nicht nur qualitative, sondern auch quantitative Messungen möglich. Durch das Gesetz nach Lambert-Beer, definiert in Gleichung 3.12, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Absorption von Strahlung und Konzentration der absorbierenden Moleküle. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit stets Absorptionsspektren gezeigt, nicht wie gemeinhin üblich die Transmissionsspektren.¹¹²

3.2.1.1 Aufbau und Funktionsweise eines FTIR-Spektrometers

Fast alle der infrarotspektroskopischen Messungen dieser Arbeit werden auf einem Vertex 80v-Vakuum-Spektrometer der Firma Bruker durchgeführt. Als Quelle für das mittlere Infrarot dient in diesem Gerät ein Globar. Hierbei handelt es sich um einen etwa 50 mm langen Siliziumstift aus Siliciumcarbid mit einem Durchmesser von etwa 5 mm. Dieser Stift wird elektrisch auf 1300 K bis 1500 K aufgeheizt und es entsteht kontinuierliche Strahlung im infraroten Bereich.¹¹³ Zur Detektion dieser Strahlung wird, je nach Fragestellung, ein deuterierter mit L-Alanin dotierter Triglycinsulfat (DLaTGS)-Detektor oder ein Quecksilber (Mercury)-Cadmium-Tellurid (MCT)-Detektor eingesetzt. Der DLaTGS ist für einen breiten Spektralbereich von 12000 cm^{-1} bis 250 cm^{-1} einsetzbar, besitzt aber eine geringere Empfindlichkeit als der MCT-Detektor. Als spektraler Bereich sind beim MCT-Detektor allerdings nur Wellenzahlen von 12000 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} möglich.¹¹⁴ Im DLaTGS-Detektor findet die Signalbildung über einen pyroelektrischen Detektor statt. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes werden die kristallinen Halbleiterplättchen aus Triglycinsulfat polarisiert. Die Polarisation bleibt auch nach Entfernen des Feldes erhalten und ist stark temperaturabhängig. Es kann deshalb durch das Anbringen von Elektroden ein temperaturabhängiger Kondensator gebildet werden. Durch Bestrahlung mit infrarotem Licht und der dadurch einher gehenden Temperaturerhöhung, ändert sich die Ladungsverteilung im Kristall, die sich als elektrisches Signal nachweisen lässt. Durch die Dotierung mit L-Alanin werden die Empfindlichkeit und die Wärme-Stabilität des Detektors verbessert. Im Gegensatz dazu steht der photoleitende MCT-Detektor.

Ein Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Photohalbleiter wird auf einer nichtleitenden Glasoberfläche niedergeschlagen und durch Versiegeln in einer evakuierten Umhüllung vor Atmosphäre geschützt. Durch Bestrahlung mit infrarotem Licht werden Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband angehoben und der elektrische Widerstand des Halbleiters ändert sich. Normalerweise ist der Photohalbleiter mit einer Spannungsquelle und einem Lastwiderstand in Reihe geschaltet. Durch Einstrahlung des Lichts trifft am

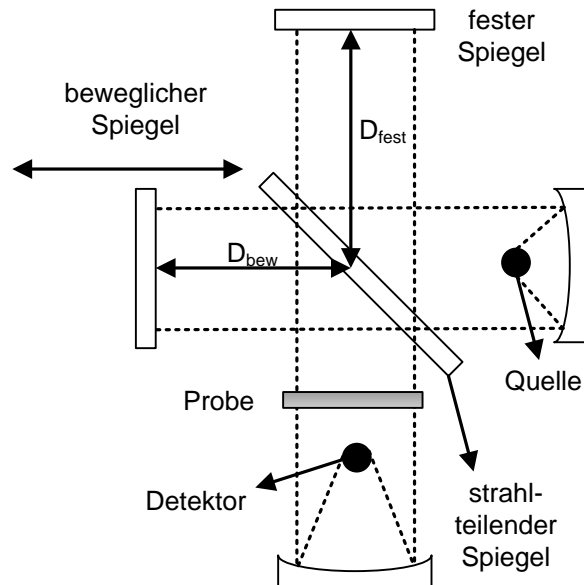


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Michelson-Interferometers.¹¹³

Lastwiderstand ein Spannungsabfall auf, der als Maß für die Lichtstärke dient. Um das thermische Rauschen zu minimieren, muss der MCT-Detektor mit Stickstoff gekühlt werden.¹¹³ Zur Untersuchung chemischer Reaktionen der Materialien, insbesondere der ATR-Messungen, wird der MCT-Detektor eingesetzt. Sollen quantitative Aussagen gemacht werden, muss man auf die Schichtdicke des porösen Titandioxid normieren. Deshalb wird für diese Messungen der DLaTGS-Detektor eingesetzt, da der MCT-Detektor die Phononenbanden des Titandioxids nicht vollständig detektiert.

Das Herzstück des Infrarotspektrometers ist allerdings das in Abbildung 3.2 dargestellte Michelson-Interferometer. Der vom Globar über Spiegel auf den Kaliumbromid-Strahlteiler treffende IR-Strahl wird in zwei Strahlen mit nahezu gleicher Intensität aufgeteilt. Eine Hälfte durchläuft den Strahlteiler, die andere Hälfte reflektiert. Die reflektierte Strahlung wird auf einen fixierten Spiegel, die transmissierte Strahlung auf einen beweglichen Spiegel geleitet. Nach der Reflexion an den jeweiligen Spiegeln, recombiniert die Strahlung wieder am Strahlteiler und interferieren je nach Phasendifferenz destruktiv bzw. konstruktiv. Durch die Bewegung des einen Spiegels wird die Phasendifferenz und somit die Strahlungsleistung, die letztendlich auf den Spiegel trifft, für jede Wellenlänge definiert variiert. Stehen beide Spiegel im selben Abstand zum Strahlteiler, so ist die Leistung auf Grund der konstruktiven Interferenz maximal. Je nach Stellung des Spiegels kann die Leistung deshalb auch durch destruktive Interferenz bis auf null absinken. Die Differenz der Weglängen der beiden Strahlen $2(D_{bew} - D_{fest})$ wird Retardierung δ genannt. Ein Interferogramm wird erhalten, indem die vom Globar aus-

gehende Lichtleistung gegen die Retardierung aufgetragen wird. Dieses Interferogramm entspricht im Fall von monofrequenter Strahlung einer Cosinusfunktion. Bewegt sich der Spiegel um eine Wegstrecke einer halben Wellenlänge $\frac{\lambda}{2}$, so entspricht das einem Zyklus des Signals. Im Falle einer konstanten Spiegelgeschwindigkeit v_M , bezeichnet man die dafür benötigte Zeit mit t_{Spiegel} und die Frequenz f des Signals am Detektor entspricht dann der Gleichung 3.3.

$$f = \frac{1}{t_{\text{Spiegel}}} = \frac{v_M}{\lambda/2} = \frac{2 \cdot v_M}{\lambda} \quad (3.3)$$

Wird diese Frequenz mit der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ der Strahlung in Beziehung gesetzt, so wird Gleichung 3.4 erhalten.

$$f = 2 \cdot v_M \cdot \tilde{\nu} \quad (3.4)$$

Der Zusammenhang der optischen Frequenz ν und der Frequenz f des Interferogramms kann über $\lambda = \frac{c}{\nu}$ durch Gleichung 3.5 beschrieben werden.

$$f = \frac{2 \cdot v_M}{c} \cdot \nu \quad (3.5)$$

Sofern die Spiegelgeschwindigkeit v_M konstant ist, sind f und ν direkt proportional. Die zeitabhängige Leistung des Interferogrammsignals $P(\delta)$ kann mit Hilfe der frequenzabhängigen Strahlungsleistung $P(\tilde{\nu})$ nach Gleichung 3.6 beschrieben werden.

$$P(\delta) = \frac{1}{2} \cdot P(\tilde{\nu}) \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot ft) \quad (3.6)$$

Hierbei stellt $P(\tilde{\nu})$ die in das Interferometer einfallende Strahlungsleistung dar, $P(\delta)$ wiederum die Amplitude bzw. die Leistung des Interferometersignals. Da Detektor und das Verhalten des Verstärkers frequenzabhängig sind, muss zur vollständigen Beschreibung eine weitere Variable $B(\tilde{\nu})$ eingeführt werden, die von $P(\tilde{\nu})$ abhängig ist. Durch Umformung und Einsetzen von Gleichung 3.4 kann $P(\delta)$ in Abhängigkeit des Retardierungsfaktors und der Wellenlänge des optischen Eingangssignals dargestellt werden. Dies

ist in Gleichung 3.7 ausgedrückt.

$$P(\delta) = B(\tilde{\nu}) \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot \delta \cdot \tilde{\nu}) \quad (3.7)$$

Für eine kontinuierliche Strahlungsquelle kann das Interferogramm, wie in Gleichung 3.8 beschrieben, als Summe von unendlich vielen Cosinus-Termen betrachtet werden.

$$P(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\tilde{\nu}) \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot \delta \cdot \tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (3.8)$$

Die Leistung des Interferometersignals $P(\delta)$ muss über δ aufgetragen werden und anschließend über die in Gleichung 3.9 dargestellte Fourier-Transformation so umgeformt werden, dass $B(\tilde{\nu})$ als eine Funktion der Frequenz $\tilde{\nu}$ aufgetragen werden kann.

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(\delta) \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot \tilde{\nu} \cdot \delta) d\delta \quad (3.9)$$

Die Fouriertransformation wird automatisch von einem Rechner durchgeführt und soll hier nicht näher betrachtet werden. Für detailliertere Informationen können gängige Lehrbücher herangezogen werden.¹¹⁵

3.2.2 Anpassung und Weiterentwicklung der IR-Spektroskopie zur Messung von dünnen Schichtsystemen

Die Aufnahme von IR-Spektren in denen die Materialien in hoher Konzentration vorliegen, führen im Allgemeinen nicht zu großen Schwierigkeiten hinsichtlich der Empfindlichkeit der Messung. Sollen allerdings sehr dünne Schichten im Submonolagenbereich vermessen werden, müssen die Methoden weiterentwickelt bzw. angepasst werden. Die Anpassungen und Weiterentwicklungen die in dieser Arbeit eingesetzt wurden, sollen im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

3.2.2.1 Transmissionsmessungen

Je nach Fragestellung können in der Infrarotspektroskopie unterschiedliche Messgeometrien angewendet werden. Sämtliche Pulverspektren, die als Referenzen für die Farbstoffe gelten, wurden auf einem Hyperion Mikroskop, das am Equinox 55 angeflanscht ist, als

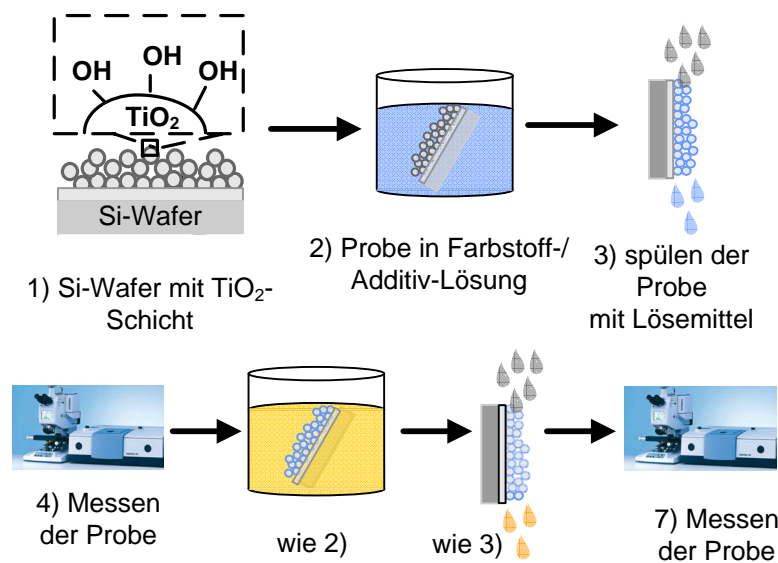


Abbildung 3.3: Schematischer Versuchsaufbau zur Messung von Titandioxid-Farbstoff-Schichten.

Kaliumbromid-Pressling in Transmission gemessen.

Zur Untersuchung der Anbindung von Farbstoffen an das Titandioxid und für Vergleiche zur adsorbierten Farbstoffmenge wurden die Schichten auf Silizium-Wafer präpariert und in Transmission gemessen. Für diese Messungen ist eine hohe Sensitivität des Messgeräts erforderlich. Aus diesem Grund ist eine Vakuumapparatur unabdingbar, da in normaler Atmosphäre störende Absorptionen von Wasser und Kohlendioxid entstehen. Insbesondere der Wellenzahlenbereich von 1400 cm^{-1} bis 1800 cm^{-1} liefert entscheidende Hinweise zu Reaktionsabläufen die durch Wasser und Kohlendioxid verfälscht werden.

In systematischen Vorversuchen wurde festgestellt, dass durch die Einstrahlung des infraroten Lichts in einem Winkel von 60° die beste Auflösung der Hydroxylgruppen des porösen Titandioxid erreicht werden kann. Durch den schrägen Einfall des Lichts wird die Weglänge der Strahlung durch die Probe erhöht und somit auch die Empfindlichkeit der Messung. Zudem beeinflusst der Winkel auch die angeregten Schwingungen. Je nachdem in welchem Winkel bestimmte Gruppen auf der Oberfläche stehen, werden diese stärker oder auch schwächer zu Schwingungen angeregt.¹¹⁶

In Abbildung 3.3 ist der Versuchsablauf einer Transmissions-Messung zur Untersuchung der Anbindungen von Farbstoffmolekülen an Titandioxid schematisch dargestellt. Die auf Silizium-Wafer präparierte Titandioxid-Schicht wird zunächst trocken in Transmission vermessen. Die Existenz der Hydroxylgruppen auf der Titandioxid-Oberfläche wird festgestellt und deren Eigenschaften charakterisiert. Anschließend wird die Schicht für eine definierte Zeit in Farbstoff- oder Additivlösung getaucht. Die Infiltrationszeit ist

von der Intention des Versuchs abhängig. Soll die Menge an aufgenommenem Farbstoff untersucht werden, so beträgt die Infiltration 120 Minuten. Soll die Anbindung der Farbstoffe bzw. Additive an die Titandioxid-Oberfläche untersucht werden, so wird zunächst für 3, 30 und 60 Sekunden infiltriert, anschließend, bis zu 15 Minuten Infiltrationszeit im Minutentakt, dann im 5- bzw. 15-Minutentakt. Nach der Infiltration wird die Probe mit 6 Millilitern des entsprechenden Lösungsmittels gespült und dann vermessen. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die Versuchsreihe beendet ist. Es ist ebenfalls möglich, nach der Infiltration des Farbstoffs Additive zu infiltrieren oder vice versa.

3.2.2.2 Abgeschwächte-Total-Reflektions-Infrarot-Spektroskopie

Die Methode der „Abgeschwächten Totalreflektion“ (ATR) wird hauptsächlich für Proben eingesetzt, die gar nicht oder nur zu einem geringen Teil durchlässig für infrarotes Licht sind und somit durch die klassische Transmissionsspektroskopie nicht zugänglich sind. Dies ist beispielsweise bei einigen Polymeren, insbesondere Folien der Fall, aber auch bei Pasten, Pulvern oder Fasern. Deshalb werden solche Proben zur Untersuchung auf ein ATR-Element aufgebracht und der IR-Strahl, wie in Abbildung 3.4 dargestellt, in das Element eingekoppelt. So werden die physikalischen Eigenschaften von Licht genutzt, das beim Eintritt von einem dichteren in ein dünneres Medium reflektiert wird. Je größer der Einfallswinkel, desto größer der Anteil des reflektierten Lichts. Ab einem bestimmten Winkel, dem sogenannten kritischen Winkel, tritt eine Totalreflektion auf. Durch theoretische Betrachtungen und Experimente konnte gezeigt werden, dass der Infrarotstrahl bei einer totalen Reflektion zu einem gewissen Teil in das dünne Medium eintritt. Der Anteil der elektromagnetischen Welle, der senkrecht zur Oberfläche ins Medium eintritt, wird evaneszentes Feld genannt und nimmt mit dem Abstand zur Grenzfläche exponentiell ab.

Die Eindringtiefe ist hierbei abhängig von der Wellenlänge, dem Brechungsindex des Mediums und dem Einfallswinkel des Strahls in Bezug zur Grenzfläche. Welche Wellenlängenbereiche untersucht werden können, hängt vom eingesetzten ATR-Element ab. Für

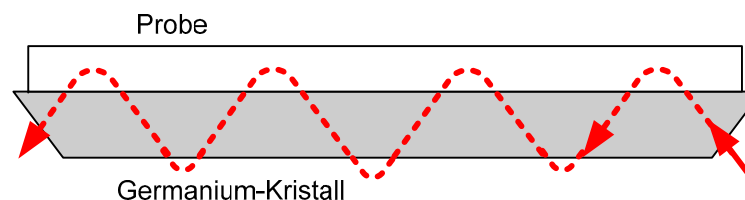


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der ATR-Spektroskopie.

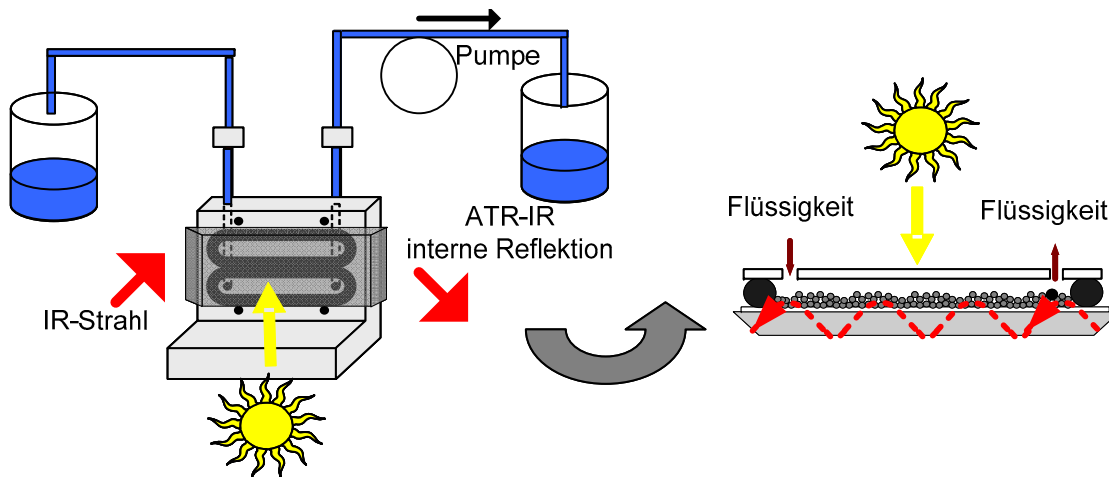


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der ATR-Durchflusszelle.

die hier beschriebenen Versuche wurde ein Germaniumelement mit einem Brechungsindex von $n = 4.00$ (bei 589 nm) eingesetzt, der im Bereich von $1.8 \mu\text{m}$ bis $23 \mu\text{m}$ (5555 cm^{-1} bis 400 cm^{-1}) für infrarotes Licht durchlässig ist.¹¹⁷

Um die Anbindung von Farbstoffen an Titandioxid in Echtzeit untersuchen zu können, wurde der klassische Aufbau eines ATR-Spektrometers durch eine Durchflusszelle erweitert, siehe dazu Abbildung 3.5. Ausgehend von einer schon bestehenden Zelle aus dem Arbeitskreis Bürgi,¹¹⁸ wurde im Rahmen einer Diplomarbeit die in Abbildung 3.6 dargestellte vakuumfähige ATR-Zelle entwickelt und konstruiert. Wie schon beschrieben, liegt der entscheidende Vorteil eines im Vakuum betriebenen Versuchs in der erstens gleichbleibenden Atmosphäre, die zweitens lediglich Spuren von Wasser und Kohlendioxid enthält. Versuche mit der schon vorhandenen Zelle zeigten, dass atmosphärische Einflüsse sehr stark wirken. Zudem wurde diese Zelle in einem nicht klimatisierten Raum betrieben und nicht nur die Zusammensetzung der Raumluft unterlag extremen Schwankungen, sondern auch die Temperatur schwankte enorm. Diese negativen Einflüsse auf die Messoptik können in einer Vakuumapparatur ausgeglichen werden, sodass kein Basisliniendrift auftritt und selbst schwache Signale im Bereich zwischen 1400 cm^{-1} bis 1700 cm^{-1} sehr gut erkennbar sind.

Zur Anwendung der Durchflusszelle in einer Vakuumapparatur sollten die Grundeigenschaften der Zelle erhalten bleiben. Die Durchflusszelle aus dem Arbeitskreis Bürgi ermöglicht ATR-IR-Messungen von Schichten unter ständigem Fluß einer Lösung. In einer Vakuumapparatur soll das mit ethanolischen, aber auch chlorierten organischen Lösungsmitteln möglich sein. Die Dichtung muss deshalb so verbessert werden, dass sie auch unter Vakuum möglichst vielen Lösungsmitteln standhält und kein Lösungsmittel in die Messkammer austritt.

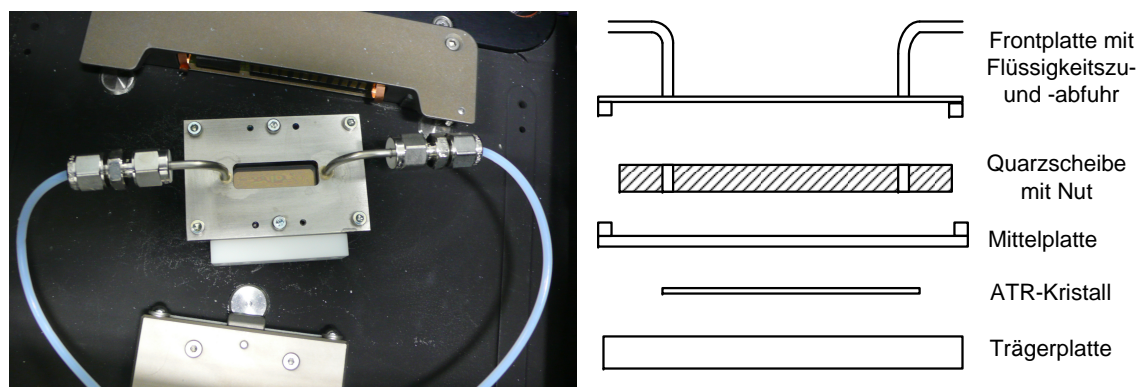


Abbildung 3.6: Links ist eine Fotografie der neu entwickelten Durchflusszelle zu sehen. Die rechte Grafik stellt den schematischen Aufbau der verbesserten Zelle dar.

Zusätzlich ist die Schicht in der ursprünglichen Zelle durch eine Glasscheibe bestrahlbar. Diese Möglichkeit soll auch in einer vakuumtauglichen Zelle bestehen bleiben, um beispielsweise Versuchsreihen zur Degradation der Farbstoffe durchführen zu können (siehe dazu Kapitel 6). Um diese Eigenschaft zu realisieren, wurde ein Quarzglas Suprasil 2 Grade A eingebaut, das auch eine Bestrahlung mit UV-Licht zulässt.

Versuche in der herkömmlichen Zelle zeigten auch, dass der Austausch von Lösungsmitteln unterschiedlicher Dichte nicht vollständig möglich ist und zudem die notwendige Zeit für einen Austausch verringert werden soll. Deshalb wurde die Kavität der Zelle verringert, so dass ein Austausch des Lösungsmittels bei einer Flussrate von $1.5 \frac{mL}{min}$ nicht mehr in 20 Sekunden, sondern in nur noch 5 Sekunden für ein Volumen von 128.56 mm^2 vonstatten geht. Außerdem geschieht der Austausch ohne starke Verwirbelungen und es kann ein laminarer Strom erwartet werden. Exakte Beschreibungen, insbesondere Konstruktionszeichnungen sind der Diplomarbeit von Florian Wölzl zu entnehmen.¹¹⁹ Die Probe kann, wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, auf das ATR-Element aufgebracht und in die Zelle eingebaut werden. Ein Austausch von Lösungsmitteln zu Farbstofflösung oder anderen Lösungsmitteln ist ohne weiteres möglich. Durch Spektrennahme im Minutentakt kann der Adsorptionsvorgang zeitaufgelöst verfolgt werden.

3.2.3 Grundlagen der UV/VIS-Spektroskopie

Bei der UV/VIS-Spektroskopie kann die zu vermessende Probe sowohl als Festkörper als auch als Flüssigkeit vorliegen. Je nach Messmodus wird die Probe mit elektromagnetischer Strahlung einer Wellenlänge bestrahlt, oder ein definierter Wellenlängenbereich untersucht und die Transmission, Reflektion oder Absorption des eingestrahnten Lichts

gemessen. Die Charakterisierung der elektromagnetischen Strahlung erfolgt über Wellenlänge und Frequenz, die im in Gleichung 3.10 dargestellten Zusammenhang stehen. Dabei ist c_{Licht} die Lichtgeschwindigkeit und beträgt $2.998 \times 10^{-10} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$.

$$c = \nu \cdot \lambda \quad (3.10)$$

Nach Einstrahlung des Lichts, wechselwirkt dieses, abhängig von seiner Frequenz, mit der Probe. Im Bereich des ultravioletten und sichtbaren Lichts beschränkt sich diese Wechselwirkung auf Valenzelektronen. Trifft nun Licht mit einer geeigneten Frequenz ν auf ein sich im energetischen Grundzustand befindendes Molekül, so kann dieses das Licht absorbieren. Ein Elektron wird aus einem Orbital in ein energetisch höher liegendes Orbital angehoben und das Molekül in einen elektronisch angeregten Zustand überführt. Durch Emission der Strahlung fällt das Molekül in seinen Grundzustand zurück. Ob ein Elektron in ein höheres Orbital angehoben wird hängt allerdings nicht allein von der dafür notwendigen Energie ab. Ein weiterer sehr wichtiger Punkt ist die Übergangswahrscheinlichkeit, die in vereinfachter Form über Auswahlregeln bzw. Übergangsverbote bestimmt werden kann. Das Spin-Verbot besagt beispielsweise, dass sich der Gesamtspin S und damit die Multiplizität $M = 2S + 1$ während des Überganges nicht ändern darf. Singulett-Zustände können deshalb nur in Singulett-Zustände übergehen. Ein Übergang in einen Triplett-Zustand ist demnach von einem Singulett aus nicht möglich. Das Symmetrie- bzw. Paritätsverbot besagt, dass Übergänge nur zwischen Orbitalen möglich ist, deren Wellenfunktionen bezüglich der Inversion am Symmetriezentrum gegensätzlich verlaufen. Es ist somit nur ein Übergang von einer symmetrischen (geraden) zu einer antisymmetrischen (ungeraden) Wellenfunktion oder umgekehrt möglich. Wichtig ist auch, dass die Orbitale räumlich nicht zu weit voneinander entfernt liegen und eine Überlappung denkbar ist. Die einzelnen Absorptionsbanden werden durch ihre Lage, Intensität und Feinstruktur bestimmt, die wiederum durch die Art des Elektronenübergangs zustande kommen. Die Elektronen stammen meistens aus bindenden π -, σ -Orbitalen oder aus nichtbindenden n -Orbitalen und werden in ein leeres, antibindendes π^* -, oder σ^* -Orbital angehoben.¹²⁰

Fällt nun ein Lichtstrahl der Intensität $I_{\text{Licht},0}$ auf ein Medium, so wird ein Teil des Strahls $I_{\text{Licht},\text{abs}}$ absorbiert und nur ein weniger intensiver Strahl I_D wird im Detektor registriert, Gleichung 3.11.¹²⁰

$$I_D = I_{\text{Licht},0} - I_{\text{Licht},\text{abs}} \quad (3.11)$$

Nach Lambert-Beer kann für monochromatisches Licht in verdünnten Lösungen, bei Kenntnis des molaren Absorptionskoeffizienten ϵ_{mol} daraus die Absorption berechnet werden, Gleichung 3.12.

$$A = \log \frac{I_D}{I_{Licht,0}} = \epsilon_{mol} \cdot c \cdot d \quad (3.12)$$

Mit ϵ_{mol} als molarem Absorptionskoeffizienten in $\frac{L}{mol \cdot cm}$, der Konzentration c des Mediums in $\frac{mol}{L}$ und der Schichtdicke d des Mediums in cm . Da die Absorption über das Lambert-Beersche Gesetz direkt mit der Konzentration der absorbierenden Spezies verknüpft ist, können quantitative Aussagen getroffen werden.

Das für diese Arbeit eingesetzte Gerät ist ein Lambda 900 von Perkin Elmer, anwendbar im UV/VIS und NIR-Bereich. Als Quellen dienen hier, wie allgemein üblich, eine Wolfram-Halogen- und eine Deuteriumlampe. Durch Anregung von Deuteriummolekülen bei niedrigem Druck kann ein kontinuierliches Spektrum im ultravioletten Bereich erzeugt werden. Das angeregte Deuteriummolekül dissoziiert in zwei Atome und ein ultraviolettes Photon. Die Energie und Frequenz des Photons variieren kontinuierlich. Zur Generierung von Strahlung im visuellen Bereich und im nahen Infrarot wird eine Wolfram-Halogenlampe verwendet. Das innerhalb des Quarzgehäuses enthaltene Iod verlängert die Lebensdauer der Wolframlampe um das Doppelte, allein durch die Reaktion von Iod mit gasförmigen Wolframatomten. Das entstehende Wolframiodid zersetzt sich beim Auftreffen auf die Heizwendel wieder zu Iod und Wolfram.

Durch ein Spiegelsystem wird das jeweilige Spektrum in den Strahlengang eingekoppelt. Mit Hilfe eines Monochromators werden die einzelnen Wellenlängen selektiert und schrittweise abgerastert. Über ein Spiegelsystem wird der Lichtstrahl auf die Probe und anschließend auf den Detektor geleitet. Zur Detektion der Strahlung wird ein Photomultiplier eingesetzt.

Auch in der UV/VIS-Spektroskopie ist es möglich, durch Wahl der Messgeometrie auf die Gegebenheiten der Probe einzugehen. Der klassische Modus ist hier die Lösungsspektroskopie in Küvetten. Schichten auf Glas können ebenfalls direkt in Transmission vermessen werden. Als Referenz dient, je nach Fragestellung, der leere Strahlengang oder das eingesetzte Lösungsmittel bzw. das Substrat. Reflektierende Proben können über gerichtete Reflektion im Einfallswinkel von 6° gemessen werden. Mit Hilfe einer Ulbricht-Kugel kann sowohl die diffuse Reflektion als auch die Streuung einer Probe bei Transmission von Licht erfasst werden.

3.2.3.1 Bestimmung der maximalen Adsorbatendichte

Für die theoretischen Betrachtungen der Adsorptionsreaktion in Abschnitt 3.3 ist es notwendig, die Adsorbatendichte der Farbstoffmoleküle auf dem porösen Titandioxid zu ermitteln. Dazu wird zunächst für das UV/VIS-Spektrometer bei definierter Wellenlänge eine Kalibriergerade in Lösung für die Farbstoffe ID176, ID504 und ID28 aufgenommen. Die Absorption der zu untersuchenden Farbstoffmoleküle wird bei einer Ausgangskonzentration $43.5 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$ für ID176 bzw. $42.7 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$ für ID504 und ID28 in jeweils 6.5 mL bestimmt und die Transmissivität τ nach Gleichung 3.13 bei definierter Wellenlänge berechnet.

$$\tau = \frac{I_\lambda}{I_{\text{Licht},0}} = e^{-\epsilon_{\text{mol}} \cdot c \cdot d} \quad (3.13)$$

Die Eichkurve wird anschließend mit der Formel 3.14 in Origin über die Least-Square-Methode gefittet, wobei α den Fitparameter darstellt. Für ID176 wird bei 482 nm ein Fitparameter $\alpha = 38.97 \frac{\text{L}}{\text{mmol}}$ ermittelt, für ID504 bei 402 nm $\alpha = 9.33 \frac{\text{L}}{\text{mmol}}$ und für ID28 bei 468 nm ein Fitparameter von $\alpha = 42.56 \frac{\text{L}}{\text{mmol}}$. Daraus ergeben sich für die Extinktionskoeffizienten ϵ_{mol} Werte von $19.49 \frac{\text{L}}{\text{mmol} \cdot \text{cm}}$ für ID176, $4.66 \frac{\text{L}}{\text{mmol} \cdot \text{cm}}$ für ID504 und $21.28 \frac{\text{L}}{\text{mmol} \cdot \text{cm}}$ für ID28 bei einer Durchstrahlänge von $d = 2 \text{ cm}$. Für sämtliche Werte muss ein Fehler von etwa zwei Prozent angenommen werden.

$$\tau = e^{-\alpha c} \quad (3.14)$$

Um die Adsorbatmenge der Farbstoffmoleküle ID28, ID176 und ID504 zu bestimmen, wird die Farbstofflösung im UV/VIS-Spektrometer vermessen und anschließend mehrere Male über das nanoporöse Titandioxid gespült. So wird gewährleistet, dass alle Adsorptionsstellen belegt werden. Die Adsorption des Farbstoffs wird mit dem FT-IR-Spektrometer verfolgt. Nachdem eine Sättigung erreicht ist, also die Intensität der Absorptionsbanden nicht weiter zunimmt, wird die Farbstofflösung wieder im UV/VIS-Spektrometer vermessen. Hierbei ist zu beachten, dass im Zu- und Abflussschlauch zurückbleibende Lösung die dominante Fehlerquelle bei der Bestimmung der Adsorbatmenge darstellt. Da ein Teil des Lösungsmittels über die Versuchsdauer verdampft, muss zusätzlich das Volumen der erhaltenen Lösung bestimmt werden. Aus diesem Grund wird für die Belegungsversuche auch nicht das Standardlösungsmittel Dichlormethan, sondern das Gemisch Acetonitril / ^tButanol verwendet, da das Gemisch aufgrund des niedrigeren Dampfdrucks nicht so schnell verdampft. Anhand der Differenz der Konzen-

tration vor und nach der Adsorption, sowie das Volumen des Lösungsmittels, kann auf die Stoffmenge n_{adsorb} des adsorbierten Farbstoffs geschlossen werden. Die Adsorbatendichte ρ_{max} ist die Menge an Farbstoff, die in einem Volumenelement mit der Länge l , der Breite b und der Höhe h_V der nanoporösen Titandioxid-Schicht adsorbiert. Sie kann nach Gleichung 3.15 berechnet werden.

$$\rho_{max} = \frac{n_{max}}{l \cdot b \cdot h_V} \quad (3.15)$$

In Tabelle 3.1 sind die ermittelten Werte für die Transmissivitäten τ , die Konzentration c der Farbstofflösung nach vollständiger Adsorption, die Menge der Lösung $V_{nachher}$ und die daraus ermittelte Adsorbatendichte ρ_{max} für die untersuchten Farbstoffe wiedergegeben.

Tabelle 3.1: *Ermittelte Werte zur Berechnung der Adsorbatendichte.*

Farbstoff	λ [nm]	τ	c [$\frac{\mu\text{mol}}{L}$]	V_{nach} [mL]	l [mm]	b [mm]	h_V [μm]	ρ_{max} [$10^{-18} \frac{\text{mol}}{\mu\text{m}^3}$]
ID176	482	0.425	23.6	6.5	33.0	6.5	6	100.5
ID504	402	0.789	25.3	3.7	33.4	8.0	6	110.2
ID28	468	0.01	54.0	4.4	35.2	6.9	6	22.5

Wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, erfolgt die Herstellung der porösen Titandioxid für die ATR-IR-Messungen, anders als bei der Zellherstellung, über Rakeln. Die für Gleichung 3.15 benötigte Schichtdicke muss zunächst experimentell ermittelt werden. Die Bestimmungen wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) an einem REM

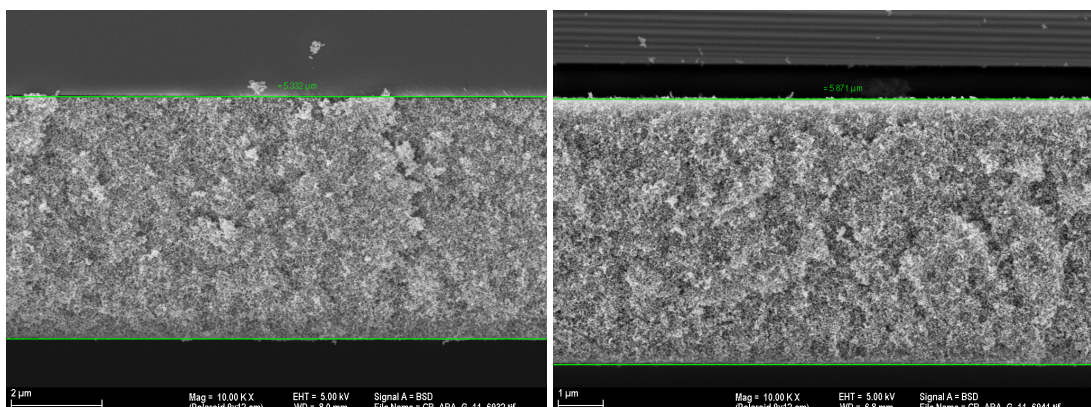


Abbildung 3.7: *REM-Bilder zur Schichtdickenbestimmung des porösen Titandioxid.*

1530 von Zeiss mit Rückstreuelektronendetektor durchgeführt. Abbildung 3.7 zeigt die entsprechenden REM-Bilder der Schichten. Die Schichtdicke wurde auf etwa $6 \mu\text{m}$ vermessen.

3.2.4 Grundlagen der RAMAN-Spektroskopie

Eine Methode, die die IR-Spektroskopie sehr gut ergänzt ist die 1928 von C.V. Raman entdeckte und entwickelte RAMAN-Spektroskopie. Im Gegensatz zur Infrarot-Spektroskopie wird hier allerdings nicht das Transmissionsspektrum gemessen, sondern das von der Probe gestreute Licht registriert. Dazu wird die Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt. Allerdings entspricht die Energie des eingestrahlt Lichts nicht der Energie, die für eine Absorption nötig ist. Vielmehr werden die Photonen inelastisch gestreut. Dieses Streulicht kann detektiert werden, allerdings ist seine Intensität sehr gering. Wird die Intensität des Streulichts gegen die Wellenlänge aufgetragen, so erhält man das sogenannte RAMAN-Spektrum. Darin ist als stärkstes Signal die Anregungswellenlänge zu sehen. Signale des Streulichts mit einer größeren Wellenlänge als das Anregungslicht werden Stokes-Linien genannt, Signale des Streulichts mit geringerer Wellenlänge als das Anregungslicht werden als Anti-Stokes-Linien bezeichnet. Die Stokes-Linien können entstehen, da das angeregte Molekül nicht immer vollständig in den Grundzustand zurück fällt. Teilweise gelangt es in einen Schwingungszustand und besitzt weiterhin Energie. Diese Energie fehlt der Streustrahlung und sie ergibt ein Signal bei höheren Wellenlängen. Da zwei Photonen im RAMAN-Prozess beteiligt sind, spricht man auch von einem 2-Photon-Prozess.

Die Anti-Stokes-Linien entstehen, wenn das Molekül vor dem RAMAN-Prozess, zum Beispiel durch Zusammenstöße mit anderen Molekülen, in einem energiereicheren Zustand ist. Nach der Anregung in das virtuelle Niveau fällt dieses Molekül in den Grundzustand zurück und gibt all seine Energie in Form von Strahlung ab, die dann eine höhere Energie besitzt als die Anregungswellenlänge. Dieser Prozess führt zu weniger intensiven Signalen als der Stokes-Prozess, aber sie sind ungefähr symmetrisch zu den Stokes-Linien.

Soll ein Schwingungsspektrum erhalten werden, so muss die Energiedifferenz zwischen den Stokes-Linien und der Anregungswellenlänge gegen die Intensität des Streulichts aufgetragen werden. Denn genau diese Energiedifferenz entspricht der Energie die notwendig ist, die Moleküle zu Schwingungen anzuregen.

Wie in der Infrarot-Spektroskopie sind auch im RAMAN-Spektrum nicht alle Schwingungen aktiv. Während in der IR-Spektroskopie die Änderung des Dipolmoments der Molekülbindung das Kriterium für eine Schwingungsanregung darstellt, so ist es im Fall

der RAMAN-Spektroskopie die Polarisierbarkeit der schwingenden Bindung. Bildlich gesprochen beschreibt die Polarisierbarkeit, wie leicht sich Elektronen in der Bindung bewegen lassen. Ändert sich die Polarisierbarkeit während einer Schwingung, so ist diese RAMAN-aktiv. Als einfache Fausregel kann gesagt werden, dass unpolare Molekülteile sowie symmetrische Schwingungen RAMAN-aktiv sind.¹²¹

Homonukleare Moleküle, wie beispielsweise Chlor oder Wasserstoff, weisen kein Dipolmoment auf, aber die Polarisierbarkeit ihrer Bindung variiert im schwingenden Zustand. Somit sind diese Moleküle zwar IR-inaktiv, liefern aber ein RAMAN-Signal. Der für diese Arbeit interessante Fall ist vergleichbar mit der symmetrischen und antisymmetrischen Schwingung von Kohlendioxid. Die antisymmetrische Schwingung weist eine deutliche Änderung des Dipolmoments auf und ist deshalb IR-aktiv. Im RAMAN-Spektrum ist diese Schwingung jedoch nicht zu sehen. Im Gegensatz dazu weist die symmetrische Schwingung des Kohlendioxids keine Änderung des Dipolmoments auf, die Polarisierbarkeit der Bindung hingegen ist bei einer Schwingung nicht gleichbleibend. Es entsteht ein Signal im RAMAN-Spektrum.¹²²

3.2.4.1 Aufbau des konfokalen RAMAN-Spektrometers und Durchführung der Messungen

In Abbildung 3.8 ist der schematische Aufbau eines konfokalen RAMAN-Spektrometers gezeigt. Im Falle des eingesetzten Spektrometers LabRAM ARAMIS VIS von HORIBA Jobin Yvon ist der Einsatz von drei Lasern mit den Anregungswellenlängen 473 nm, 633 nm und 785 nm möglich.

Das Laserlicht wird durch ein Objektiv fokussiert und trifft auf die Probe. Das rückgestreute RAMAN-Signal wird auf eine Aperturblende gelenkt, die als „räumlicher Filter“ fungiert. Streustrahlung, die außerhalb des optischen Fokus liegt, wird durch diese Blende herausgefiltert. Da jetzt nur noch fokussierte Strahlung auf den Detektor trifft, ist die Auflösung im Vergleich zu einem herkömmlichen RAMAN-Mikroskop erhöht.¹²³

Für alle RAMAN-Messungen wurden sowohl die Pulver als auch die mit Farbstoff sensibilisierten Titandioxid-Schichten herangezogen. Während die Farbstoff-Pulver auf ein Galssubstrat aufgegeben wurden, konnten für die Infrarotspektroskopie auf Wafer hergestellten Titandioxid-Schichten eingesetzt werden. Zur Anregung wurde für alle Proben ein Laser mit einer Wellenlänge von 473 Nanometern eingesetzt und eine hundertfache Vergrößerung gewählt. Die Messzeit betrug je nach Probe 15 bis 30 Sekunden bei fünffacher Akkumulation der Messungen.

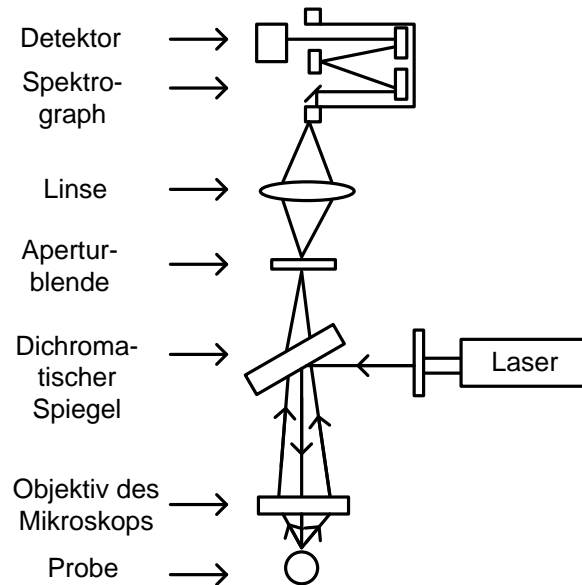


Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau des konfokalen RAMAN-Spektrometers.

3.2.5 Grundlagen der MAS-NMR-Spektroskopie

Die genaue Theorie der Kernresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance - NMR) wird in dieser Arbeit nicht dargelegt, da diese Technik nur am Rande eingesetzt wurde. In der Chemie wird diese Methode zur Strukturaufklärung unbekannter Substanzen verwendet. Die Grundlage dieser Methode ist die Resonanzwechselwirkung zwischen Radiowellen und Atomkernen mit ungeradzahliger Nukleonenzahl. Wird ein Magnetfeld an die Probe angelegt, bestimmt dieses zusammen mit der Molekülstruktur die jeweilige Resonanzfrequenz. Detaillierte Beschreibungen zur NMR-Spektroskopie können in gängigen Lehrbüchern nachgelesen werden.^{124,125} Im Folgenden soll kurz auf die NMR-Spektroskopie von Festkörpern eingegangen werden, da im Rahmen dieser Arbeit diese Methode zur Anwendung kam.

Über das sogenannte Magic-Angle-Spinning (MAS) ist es möglich, von festen Proben NMR-Spektren aufzunehmen. Da dadurch Einblicke in den molekularen Aufbau von Festkörpern gewonnen werden können, ist diese Methode für die Materialwissenschaft von großer Bedeutung. Normalerweise liegen dabei die Proben in pulverisierter anisotroper Form vor, bestehend aus vielen Kristalliten in unterschiedlicher und zufälliger Ordnung. Das hat zur Folge, dass aufgrund fehlender Translations- und Rotationsbewegung anisotrope, also nicht kugelsymmetrische Anteile des Kopplungstensors nicht ausgeglichen werden. Im NMR-Spektrum entstehen deshalb sehr breite Linien. Die daraus resultierende mangelnde Auflösung kann zum Verlust wichtiger Informationen führen.¹²⁶

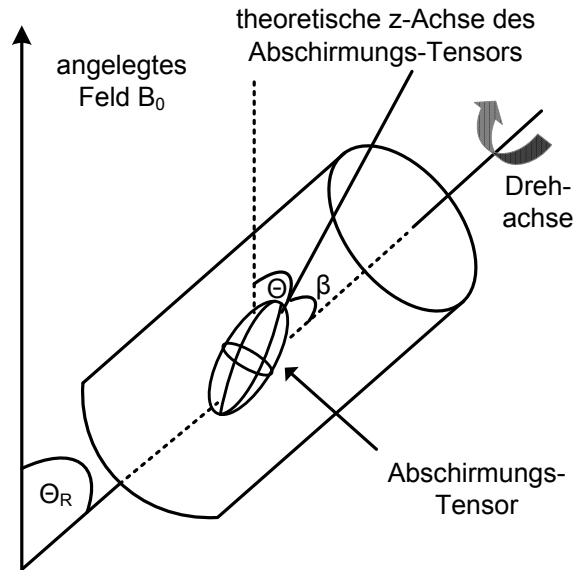


Abbildung 3.9: Versuchsanordnung im MAS-NMR-Spektrometer.

In flüssigen Proben werden durch die schnellen Molekülbewegungen die chemische Verschiebungsanisotropie (CSA) oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ausgeglichen. Durch MAS kann auch in Festkörpern ein solches Resultat erlangt werden. Der dazu verwendete Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Der Winkel θ_{NMR} beschreibt die Orientierung des Abschirmungstensors in Abhängigkeit des angelegten Magnetfeldes B_0 . Dieser wird in flüssigen Proben durch die schnelle Molekülbewegung über alle möglichen Werte gemittelt. Das hat zur Folge, dass die Abhängigkeit $(3 \cdot \cos^2 \theta_{NMR} - 1)$ der Übertragungsfrequenz gleich null wird. Die Änderung der Orientierung der Moleküle ist sehr viel schneller als die Verschiebungsanisotropie und die Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Dreht man die feste Probe um eine Achse, die im Winkel θ_R zum angelegten Magnetfeld B_0 steht, variiert θ_{NMR} mit der Zeit. Der Durchschnitt der Übertragungsfrequenz ist in diesem Fall nach Gleichung 3.16 gegeben.

$$(3 \cdot \cos^2 \theta_R - 1) = \frac{1}{2}(3 \cdot \cos^2 \theta_R - 1)(3 \cdot \cos^2 \beta - 1) \quad (3.16)$$

Dabei bildet θ_R den Winkel zwischen B_0 und der Drehachse, β ist der Winkel zwischen z-Achse des Abschirmungstensors und der Drehachse und θ bildet den Winkel zwischen der z-Achse des Abschirmungstensors und B_0 . Die Winkel θ und β nehmen in einer festen Probe jeden möglichen Wert an und β ist zudem abhängig vom gemessenen Kern. Der Winkel θ_R hingegen kann variiert werden. Die Drehachse wird im Winkel $\theta_R = 57.74^\circ$

ausgerichtet. Dadurch wird $(3 \cdot \cos^2 \theta_R - 1) = 0$ und somit wird der Durchschnitt von $(3 \cdot \cos^2 \theta - 1)$ ebenfalls gleich null. Der Winkel θ und somit die Wechselwirkungsanisotropie kann nur auf null gemittelt werden, wenn sich die Probe sehr viel schneller dreht, als sich die Wechselwirkungsanisotropie auswirkt. Deshalb verwendet man für die MAS-NMR-Spektroskopie Rotoren aus Keramik, die bis zu 35 kHz schnell gedreht werden können. Die Linienbreiten des Spektrums können so verringert werden. Allerdings sind sie verglichen zu flüssig-NMR-Messungen immer noch vergleichsweise hoch.

3.2.5.1 Besondere Messmethoden - Kreuzpolarisation (cross polarisation - CP)

Bei Kernen mit geringer Häufigkeit oder Empfindlichkeit ist oft das Signal-zu-Rausch-Verhältnis sehr klein. Außerdem besitzen diese Kerne eine lange Relaxationszeit. Es fehlen starke, die Relaxationszeiten stimulierende, homonukleare Dipolwechselwirkungen. Nur schwache, heteronukleare Dipolwechselwirkungen sind vorhanden. Zur Aufnahme von Spektren muss deshalb zwischen den einzelnen Scans eine verhältnismäßig lange Zeit, oft im Bereich von Minuten, relaxiert werden. Die benötigte Anzahl an Scans, um ein Spektrum mit gutem Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten, liegt oft bei mehreren Tausend. Dadurch wird zur Spektrenaufnahme sehr viel Zeit benötigt. Um dem entgegenzuwirken, kann die sogenannte Kreuzpolarisation angewendet werden. Man verstärkt das Signal des zu messenden Kerns, indem das Netzwerk naher sensitiverer Spins, in diesem Fall der ^1H -Kern, magnetisiert wird. Dieses nur vergleichsweise starke Magnetfeld kann auf die eigentlich zu messenden Kerne übertragen werden und verstärkt so ihr Signal. Auf diese Weise können hochaufgelöste Spektren mit einem guten Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufgenommen werden.¹²⁷

Die in Abschnitt 4.4.4 gezeigten MAS-NMR-Spektren wurden mit einem AvanceTM II Spektrometer (300 MHz) von Bruker in einem 4 mm Doppelresonanz MAS-Probenkopf aufgenommen.

3.3 Theoretische Betrachtungen zur Entwicklung eines Simulationsprogramms

Der folgende Teil dieser Doktorarbeit wurde ebenfalls im Rahmen der Diplomarbeit von Florian Wölzl entwickelt. Durch eine mathematische Betrachtung sollen die in Abschnitt 4.2 erlangten Ergebnisse durch eine Simulation des Adsorptionsvorgangs untermauert werden.

Die Infiltration des Farbstoffs in das poröse Material kann in zwei Schritte unterteilt

werden. Zunächst diffundieren die Farbstoffmoleküle durch das poröse Material und adsorbieren dann an vakante Stellen auf der Titandioxid-Oberfläche. Als erste Annäherung an das System liegt eine eindimensionale Beschreibung dieser Vorgänge zu Grunde. Diese Annahme ist möglich, da die Homogenität der porösen Schicht für die Funktion der Solarzelle notwendig ist und somit vorausgesetzt werden kann. Außerdem wurde die Durchflusszelle, wie in Abschnitt 3.2.2.2 beschrieben, so verbessert, dass der Flüssigkeitsaustausch bei einer Flussrate von $1.5 \frac{mL}{min}$ innerhalb von 5 Sekunden für ein Volumen von 128.56 mm^3 erfolgt. Die für das System relevanten Variablen können deshalb in Abhängigkeit der Eindringtiefe z in das poröse Medium betrachtet werden.

Der Adsorptionsvorgang wird durch die Langmuir-Isotherme beschrieben, die folgenden Voraussetzungen unterliegt:¹²⁸

- Die Bindungsenthalpien aller aktiven Zentren sind gleich und die Oberfläche ist einheitlich.
- Durch die Adsorption wird maximal eine Monolage adsorbierter Teilchen gebildet.
- Zwischen den adsorbierten Teilchen gibt es keine Wechselwirkungen. Die Adsorption wird also nicht vom Besetzungsgrad beeinflusst.

Als Maß für die Bedeckung der Oberfläche ist der Bedeckungsgrad Θ als Anzahl der besetzten Adsorptionsstellen pro vorhandenen Adsorptionsstellen definiert und kann nach Gleichung 3.17 berechnet werden. Für $\Theta = 1$ sind demnach alle Bindungsstellen mit Farbstoff belegt, ist die Oberfläche leer, so ist $\Theta = 0$.

$$\Theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad (3.17)$$

In Gleichung 3.17 stellt K die Gleichgewichtskonstante der Reaktion dar und p den Partialdruck der zu adsorbierenden Spezies. Wie aus dieser Gleichung leicht zu erkennen ist, beschreibt die Langmuir-Isotherme die Adsorption von Teilchen aus der Gasphase. Loebenstein hat diesen Ansatz auf die Adsorption aus Lösung übertragen.¹²⁹ Die Gleichung 3.18 beschreibt die Adsorption vor Erreichen des Gleichgewichtszustands. $\rho(z,t)$ ist definiert als die Menge des Farbstoff in μmol , die bis zum Zeitpunkt t in Sekunden an der Position z in μm auf ein Volumenelement des Titandioxids adsorbiert.

$$\frac{d\rho(z,t)}{dt} = k_{\rho ads} \cdot c(z,t) \cdot (1 - \Theta) - k_{\rho des} \cdot \Theta \quad (3.18)$$

Hierbei stellt ρ die Adsorbatendichte, also die Masse des Adsorbaten bezogen auf ein Volumenelement des porösen Materials dar. Dies setzt voraus, dass die Porosität des Materials homogen verteilt ist und unabhängig von der Tiefe z im Material (s.o.). In Gleichung 3.18 wird die Adsorption des Farbstoffs durch den ersten Summanden beschrieben und ist proportional zum Adsorptionskoeffizienten $k_{\rho ads}$, zur Konzentration $c(z,t)$ der Lösung und zu den freien Bindungsstellen $(1 - \Theta)$. Die Desorption wird wiederum durch den zweiten Summanden $k_{\rho des} \cdot \Theta$ beschrieben. Diese Gleichung geht davon aus, dass der Adsorptionsprozess für $c = 0$ vollständig reversibel ist. Das ist bei der Anbindung von Farbstoffmolekülen allerdings nicht der Fall. Eher kann davon ausgegangen werden, dass nach Bindungsknüpfung des Farbstoffmoleküls mit der Titandioxid-Oberfläche keine Desorption stattfindet. Aus diesem Grund wird in Gleichung 3.19 lediglich die Änderung der Adsorbatendichte $\Delta\rho$ in Abhängigkeit der Zeit t und Tiefe z während des Adsorptionsprozesses betrachtet.

$$\frac{d\rho(z,t)}{dt} = k_{\rho} \cdot c(z,t)(1 - \Theta) \quad (3.19)$$

Der Belegungsgrad ergibt sich mit $\Theta = \frac{\rho}{\rho_{max}}$ aus dem Verhältnis der Adsorbatendichte zur bei Sättigung eintretenden maximal möglichen Adsorbatendichte. Bei der Adsorption von Farbstoff an Titandioxid bleibt die Gesamtteilchenzahl erhalten, da die adsorbierten Moleküle lediglich der Lösung entzogen werden. Während der Adsorption ändert sich also die Konzentration der Lösung und bei einem Porenvolumen V_{Poren} entsprechen die entzogenen Teilchen $\Delta c \cdot V_{poren}$. Die Teilchenmenge, die auf das poröse Material adsorbiert, kann durch $\Delta\rho \cdot V_{ges}$ beschrieben werden, wobei V_{ges} dem Gesamtvolumen der porösen Schicht entspricht. Auf Grund der Tatsache, dass die Anzahl an adsorbierenden Teilchen genau der Anzahl an Teilchen entspricht, die der Lösung entzogen werden, können die Terme, wie in Gleichung 3.20 dargestellt, gleichgesetzt werden.

$$\Delta\rho \cdot V_{ges} = \Delta c \cdot V_{Poren} \quad (3.20)$$

Soll nun die Änderung der Konzentration dargestellt werden, kann Δc in Abhängigkeit der Zeit und der Tiefe wie in Gleichung 3.21 ausgedrückt werden. Der Term $\frac{V_{Poren}}{V_{ges}}$ ist gemeinhin auch als Porosität ϵ definiert.¹³⁰

$$\frac{dc(z,t)}{dt} = \frac{d\rho(z,t)}{dt} \cdot \frac{1}{\epsilon} \quad (3.21)$$

Es ist nun möglich, Gleichung 3.19 in 3.21 einzusetzen und die Änderung der Konzentration in Gleichung 3.22 darzustellen. Da die Konzentration bei einer Adsorption abnimmt, muss der Term negativ sein.

$$\frac{dc(z,t)}{dt} = \frac{-k_\rho}{\epsilon} \cdot c(z,t) \cdot \left(1 - \frac{\rho(z,t)}{\rho_{max}}\right) \quad (3.22)$$

Zur Beschreibung der Diffusion von Teilchen kann als erster grundlegender Ansatz das erste Fick'sche Gesetz herangezogen werden.¹³¹ Wie in Gleichung 3.23 zu sehen, ist die Teilchenstromdichte J in $\frac{\mu\text{mol}}{\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}}$ proportional zum Diffusionskoeffizienten D des Farbstoffs im porösen Material.

$$J(z,t) = -D \cdot \frac{dc(z,t)}{dz} \quad (3.23)$$

Im eindimensionalen Fall wird die diffusionsbedingte Änderung der Konzentration nach Gleichung 3.24 beschrieben.

$$\frac{dc(z,t)}{dt} = \frac{dJ(z,t)}{dt} \quad (3.24)$$

Um diese Gleichungen in eine Simulation integrieren zu können, müssen sie zunächst diskretisiert werden. Diese Diskretisierung ist in den Gleichungen 3.25 und 3.26 definiert.

$$J_{i \rightarrow i+1} = -D \cdot \frac{c(z_{i+1}) - c(z_i)}{\Delta z} \quad (3.25)$$

$$\frac{dc(z_i)}{dt} = \frac{J_{i-1 \rightarrow i} - J_{i \rightarrow i+1}}{\Delta z} \quad (3.26)$$

Durch den Teilchenaustausch mit der benachbarten Stellen z_{i+1} und z_{i-1} ergibt sich die zeitliche Änderung der Konzentration an der Stelle z_i . Durch Einsetzen der Gleichung 3.25 in Gleichung 3.26 und Vereinfachen wird Gleichung 3.27 erhalten, so dass nun bei bekanntem Diffusionskoeffizienten D die zeitliche Entwicklung der Konzentration berechnet werden kann.

$$\frac{dc(z_i)}{dt} = D \cdot \frac{c(z_{i-1}) + c(z_{i+1}) - 2c(z_i)}{\Delta z} \quad (3.27)$$

Die Ratengleichung

Um für die Simulation die tatsächliche Konzentration zu berechnen, müssen die Beiträge der Adsorption und der Diffusion zur Konzentrationsänderung summiert werden. Aus den Gleichungen 3.22 und 3.27 resultiert Gleichung 3.28.

$$\frac{dc(z_i, t_j)}{dt} = D \cdot \frac{c(z_{i-1}, t_j) + c(z_{i+1}, t_j) - 2c(z_i, t_j)}{\Delta z} - \frac{k_\rho}{\epsilon} \cdot c(z_i, t_j) \cdot \left(1 - \frac{\rho(z_i, t_j)}{\rho_{max}}\right) \quad (3.28)$$

Die Änderung der Farbstoffmenge, die auf einem Volumenelement der nanoporösen Schicht adsorbiert, wird nach Gleichung 3.29 berechnet.

$$\frac{d\rho(z_i, t_j)}{dt} = k_\rho \cdot c(z_i, t_j) \cdot \left(1 - \frac{\rho(z_i, t_j)}{\rho_{max}}\right) \quad (3.29)$$

Mittels Gleichung 3.28 und Gleichung 3.29 können nun die Werte für die Konzentration $c(z_i, t_{j+1})$ und die Adsorbatendichte $\rho(z_i, t_{j+1})$ zum Zeitpunkt t_{j+1} berechnet werden. Der jeweilige Zeitschritt wird mit den Gleichungen 3.30 und 3.31 berechnet.

$$c(z_i, t_{j+1}) = c(z_i, t_j) + \frac{dc(z_i, t_j)}{dt} \cdot dt \quad (3.30)$$

$$\rho(z_i, t_{j+1}) = \rho(z_i, t_j) + \frac{d\rho(z_i, t_j)}{dt} \cdot dt \quad (3.31)$$

Für jeden Zeitschritt t_j und für jede Stützstelle z_i werden jetzt die Werte für die Konzentration und die Adsorbatendichte bestimmt.

Zur Auswertung der ATR-Messungen werden die Integrale der Farbstoffbanden gebildet und über der Zeit aufgetragen. Somit ist es nun für die Simulation ebenfalls notwendig, Parameter zu finden die proportional zum Integral des Farbstoffs und somit proportional zu dessen Absorbanz sind. Eine Schwierigkeit dabei ist die Tatsache, dass auf Grund des exponentiell abklingenden evaneszenten Feldes nicht jedes Farbstoffmolekül im gleichen Maße zum Spektrum beiträgt. Die Intensität $I_{ev}(z_i)$ des Feldes kann nach Gleichung 3.32 berechnet werden.

$$I_{ev}(z) = I_{Licht,0} \cdot e^{-\frac{2 \cdot z}{\lambda_{ev}}} \quad (3.32)$$

Da durch die sehr geringen Konzentration der Farbstofflösung ($0.5 \frac{mmol}{L}$) nur adsorbierte Farbstoffmoleküle zum Spektrum beitragen, wird nach Gleichung 3.33 ein zur Absorbanz proportionaler Wert $I_{absorbSim}$ berechnet.

$$I_{absorb Sim}(t) = \Phi_{norm} \cdot \int_{z_0}^{z_{max}} \rho(z,t) \cdot I_{ev}(z) \cdot dz \quad (3.33)$$

Durch die Bestimmung $I_{absorbSim}$ wird der Einfluss des exponentiell abfallenden evaneszenten Feldes auf die Intensität berücksichtigt. Dies geschieht durch die Gewichtung der Menge des adsorbierten Farbstoffs $\rho(z_i)$ pro Volumenelement an der Position z_i mit der Intensität des evaneszenten Feldes. Die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes, bei der die Intensität auf $\frac{1}{e}$ abgefallen ist, wird als λ_{ev} bezeichnet. Φ_{norm} ist ein konstanter Faktor, der für eine Monolage die Normierung von $I_{absorb Sim}$ auf eins ermöglicht.

4 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Versuche zur Sensibilisierung des Titandioxids in der farbstoffsensibilisierten Solarzelle dargestellt und diskutiert. Zunächst werden die eingesetzten Rohmaterialien grundlegend charakterisiert, da dies das Fundament eines umfassenden Verständnisses der Vorgänge darstellt. Das Augenmerk liegt hierbei vor allem auf der Interpretation der Infrarot-Spektren. Ein weiteres Unterkapitel konzentriert sich auf den zeitlichen Verlauf der Adsorptionsreaktion in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern der zu adsorbierenden Substanzen, wie ihr molekularer Aufbau, dem Lösemittel und der Konzentration. Eine Korrelation mit Zelldaten und Transmissionsmessungen runden das Bild ab. Der zweite Teil des Kapitels bietet einen detaillierteren Blick auf die Anbindungsreaktionen selbst. Die Anbindung des Farbstoffs mit Säure- oder Anhydridgruppe als Anker werden systematisch analysiert und dargestellt.

4.1 Grundcharakterisierung der eingesetzten Materialien

In diesem einleitenden Abschnitt soll kurz auf die für die Untersuchungen entscheidenden Merkmale der eingesetzten Materialien eingegangen werden, insbesondere der porösen Titandioxid-Schicht. Das Verständnis des komplexen Zellsystems ist nur möglich, wenn ein Zusammenhang zwischen den molekularen Vorgängen im Schichtsystem und der Funktion der Zelle hergestellt werden kann. Für die Entwicklung der farbstoffsensibilisierten Solarzelle dient deshalb die poröse Titandioxid-Schicht aus Dyesol-Paste als Referenz für alle potentiellen Weiterentwicklungen, insbesondere für eine Niedertemperaturvariante zur Herstellung von Zellen auf flexiblen Substraten wie z.B. Folien.

4.1.1 Charakterisierung der porösen Titandioxid-Schicht

Diese Arbeit befasst sich in erster Linie mit der Anbindungsreaktion verschiedener Farbstoffmoleküle an das Titandioxid. Von grundlegender Bedeutung für eine systematische Untersuchung ist es, ein Standardmaterial zu definieren, mit dem dann ein Verständnis für die Zusammenhänge im Zellsystem erarbeitet werden kann. Während innerhalb der

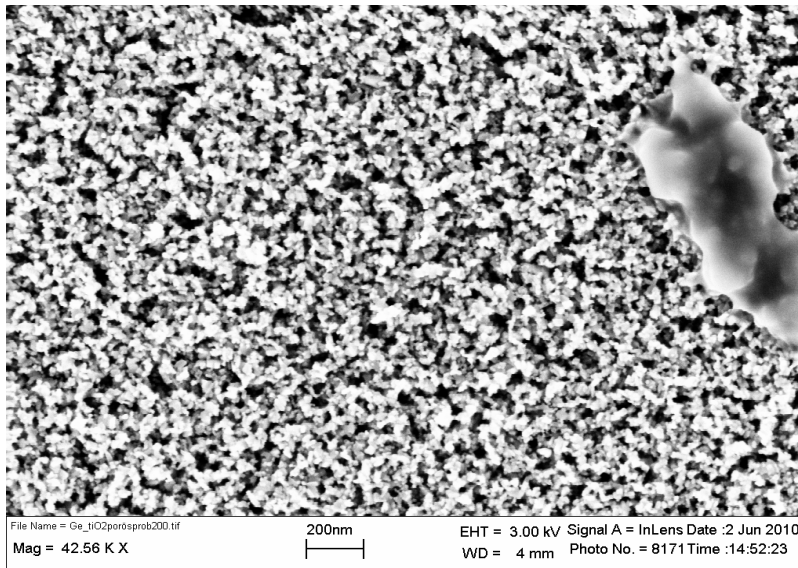


Abbildung 4.1: REM-Bild der porösen Titandioxid-Schicht. Die gleichmäßige Verteilung der Partikel ist deutlich zu sehen. Es wurde eine durchschnittliche Partikelgröße von 20 Nanometern gemessen.

hier durchgeführten Experimente systematisch verschiedene Parameter wie Infiltrationslösungsmittel oder Farbstoffstruktur variiert werden, bleibt das poröse Material zunächst gleich.

Anhand weitreichender Forschungen konnten für den Einsatz von Titandioxid in Solarzellen unterschiedliche Anforderungen identifiziert werden, die die Zellfunktion verbessern. Detailliertere Ausführung dazu sind Kapitel 2.3.1.2 zu entnehmen. Für den Einsatz der porösen Schichten in Experimenten müssen die entscheidenden Eigenschaften dem Standardmaterial entsprechen, auch wenn, wie in Abschnitt 3.1.1 erläutert, das Herstellungsverfahren abgewandelt wurde, um eine reproduzierbare Probenpräparation zu ermöglichen. Wichtig ist, dass die Schicht porös ist und deshalb eine große Oberfläche aufweist, auf die möglichst viel Farbstoff aufgebracht werden kann. Außerdem ist es für eine optimale Farbstoffanlagerung notwendig, dass die organischen Bestandteile wie Lösemittel und Binder aus dem Material ausgebrannt sind. Für die Funktion der Zelle spielt auch die Bandlücke des Titandioxids eine wichtige Rolle, die wiederum eng mit der kristallinen Struktur des Materials verknüpft ist.⁷⁰ Deshalb muss geprüft werden, ob die für die Analysen hergestellten Schichten als Anatas vorliegen. Im Folgenden werden die oben genannten Eigenschaften mit Hilfe gängiger Analysemethoden überprüft.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wird zur Herstellung der porösen Titandioxid-Schicht eine Paste der Firma Dyesol eingesetzt. Die durchschnittliche Partikelgröße der Paste beträgt 20 nm.¹³² Bei dem dreißig Minuten andauernden Temperenschritt bei 450 °C fließen die Partikel teilweise ineinander und bilden schließlich ein poröses Netzwerk aus. Da es derzeit noch keine geeignete Methode gibt, die Porengrößen einer so dünnen Schicht analytisch zu bestimmen, wird sie mit Hilfe einer REM-

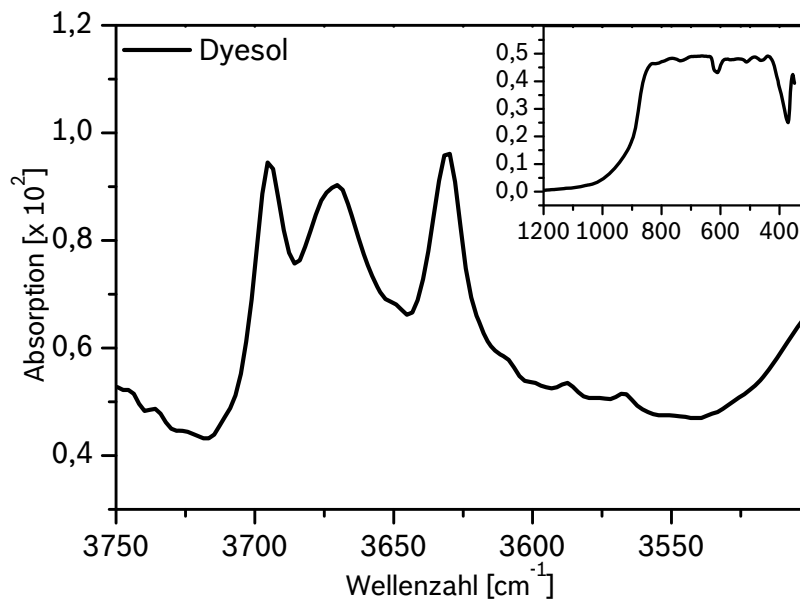
Aufnahme abgeschätzt. Die Abbildung 4.1 zeigt das REM-Bild einer herkömmlichen porösen Dyesol-Titandioxid-Schicht, wie sie für sämtliche Versuche eingesetzt wurde.

Es ist deutlich erkennbar, dass es sich hierbei um sphärische Partikel handelt, die insgesamt ähnlich in ihrer Größe und gleichmäßig verteilt sind. Cluster- und Fadenbildung werden nicht beobachtet. Der ermittelte Durchmesser der Partikel bestätigt mit 20 nm die Angaben des Herstellers. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Nanopartikel der Titandioxid-Schicht einer dichtesten Kugelpackung nahekommen. Die Packungsdichte der Elementarzelle eines idealen flächenzentrierten Gitters (FCC) beträgt 74 Prozent. Dies ergibt eine Porosität von $\epsilon = 0.26$.¹³³ In der praktischen Anwendung muss man jedoch unterstellen, dass einige Abweichungen im Vergleich zum perfekten Gitter auftreten. Es ist deshalb sinnvoll für die Porosität den geringfügig höheren Wert von $\epsilon = 0.55$ anzunehmen, der durch Literaturwerte untermauert werden kann.⁷³

Zur Bestimmung der vorliegenden Kristallstruktur wurden Röntgendiffraktometrie (XRD-) Messungen durchgeführt. Dabei wurde Anatas als Hauptbestandteil identifiziert. Die Messergebnisse sind im Anhang, Abbildung B.1, aufgelistet.

Mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) kann der Anteil der organischen Bestandteile im Material untersucht werden (siehe Anhang Abbildung B.2). Die XPS-Messungen ergaben, dass der Restkohlenstoffgehalt in der Tiefe der Schicht weniger als 0.5 Atomprozent beträgt. Demnach wurden sämtliche Binder und Lösemittel der Paste ausgebrannt und das Titandioxid liegt in reiner Form vor.

Abbildung 4.2: Bereich der OH-Gruppen im IR-Spektrum einer porösen Dyesol-Schicht, gemessen in Transmission. Sowohl die isolierten OH-Gruppen als auch die verbrückten bzw. mit Wasser wechselwirkenden OH-Gruppen ergeben spezifische Signale.



Sowohl REM- als auch XRD-Messungen werden häufig zur standardisierten Charakterisierung der erhaltenen Titandioxid-Schicht eingesetzt. Die Infrarotspektroskopie bietet

aber zusätzlich hervorragende Möglichkeiten, Informationen über die chemischen Eigenschaften des Materials auf molekularer Ebene zu erhalten. Abbildung 4.2 zeigt das Infrarotspektrum einer porösen Titandioxid-Schicht auf einem Silizium-Wafer. Die transversalen und longitudinalen Ti-O-Ti-Gitterschwingungen liefern ein dominantes und nicht aufgelöstes Signal bei 400 cm^{-1} bis 850 cm^{-1} . Auch diese Banden weisen auf die vorliegende Anatas-Phase hin.^{134,135,136} In dieser Arbeit stand nicht die Interpretation der Phononenbanden im Vordergrund, sondern vielmehr die Signale der für die Ankerung des Farbstoffes wichtigen Hydroxylgruppen im Bereich zwischen 3500 cm^{-1} und 3800 cm^{-1} . In der Literatur gibt es zahlreiche Abhandlungen zu den Oberflächeneigenschaften von Titandioxid, die allesamt auch auf die Hydroxylgruppen eingehen.^{134,137,138,139} Der angesprochene Bereich des IR-Spektrums ist sehr empfindlich gegenüber Änderungen im Material, wie z.B. der Partikelgröße und Verunreinigungen.¹³⁹

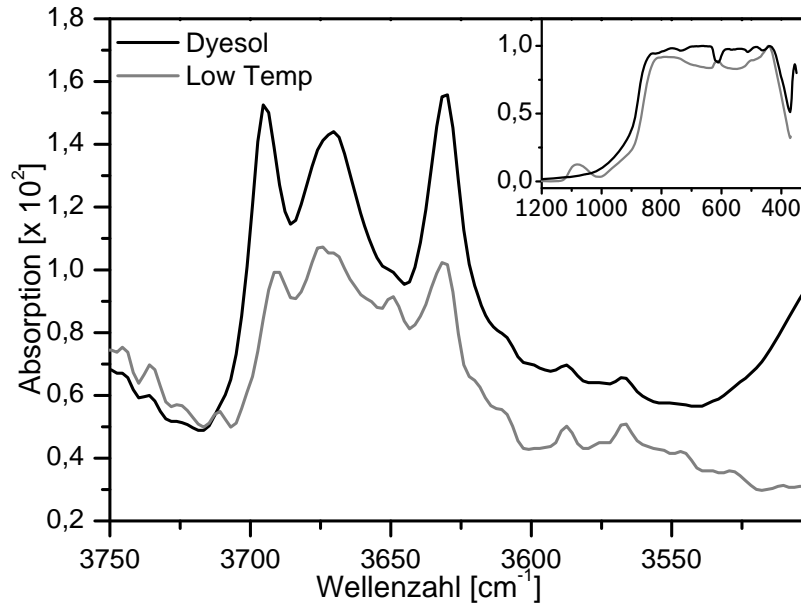
In Abbildung 4.3 sind die Veränderungen im IR-Spektrum bei unterschiedlichen Material-Synthesen am Beispiel einer Dyesol-Schicht im Vergleich mit einer Niedertemperaturschicht zu sehen.

Während im Bereich der Phononenbande (kleines Bild) die Unterschiede marginal bzw. nicht auszumachen sind, können im Bereich der Hydroxylbanden vor allem Unterschiede in der relativen Intensität der Banden festgestellt werden. Gelingt es, die notwendigen Synthesebedingungen zur Generierung der Dyesol-Hydroxylgruppen zu definieren, ist ein wichtiger Schritt in Richtung Niedertemperaturprozess getan. Darüber hinaus kann eine systematische Untersuchung der Zellfunktion im Zusammenhang mit der Titandioxid-Schicht zur Entwicklung einer Methode führen, mit deren Hilfe eine frühzeitige Einschätzung der Qualität der entstehenden Zelle möglich wird. Die Hydroxylgruppen der Dyesol-Schicht sind sehr gut reproduzierbar und stets im gleichen Verhältnis zueinander zu finden. Die Zuordnung der Banden ist in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Da in den XRD-Messungen lediglich eine Kristallstruktur des Materials gefunden wurde, ist die Annahme berechtigt, dass alle Hydroxylbanden der TiOH-Gruppen von einer Anatas-Struktur herrühren. Wie man in Abbildung B.3 im Anhang sieht, ist die Hydroxylbande bei 3630 cm^{-1} stark von der Menge der aus der Luft adsorbierten Wassermoleküle auf

Tabelle 4.1: Zuordnung der Hydroxylbanden in porösem Dyesol-Titandioxid.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung
3695	terminale OH
3675	verbrückte OH
3630	OH-Bande die mit H_2O auf der Oberfläche wechselwirkt

Abbildung 4.3: Bereich der OH-Gruppen im IR-Spektrum einer Dyesol- und einer Niedertemperaturschicht, gemessen in Transmission. Die Ausbildung der OH-Gruppen ist stark von der Syntheseroute abhängig.



dem Material abhängig. Somit kann diese Bande der OH-Gruppe zugeordnet werden, die mit einem Wassermolekül auf der Oberfläche wechselwirkt. Durch eine Trocknung verliert diese Bande deutlich an Intensität, wohingegen die Banden der isolierten Hydroxylgruppen an Intensität gewinnen. Diese beiden Hydroxylgruppen können ebenfalls noch unterschieden werden. Während die Bande bei 3675 cm^{-1} eine verbrückte Hydroxylgruppe darstellt, wird die Bande bei 3695 cm^{-1} von terminal gebundenen, freien OH-Gruppen hervorgerufen.¹⁴⁰

4.1.2 Auswahl der Farbstoffe und die Interpretation ihrer IR-Spektren

Anhand der Abbildung 4.4 soll erläutert werden, nach welchen Kriterien die Auswahl der einzelnen Farbstoffe getroffen wurde.

Entsprechend dieser Zusammenstellung können jeweils zwei Moleküle kombiniert werden, die sich lediglich in einer Struktureigenschaft unterscheiden. Dann wird es möglich den Einfluss des jeweiligen Strukturunterschieds auf die Adsorptionsreaktion systematisch zu untersuchen. Die Farbstoffe ID176 und ID28 unterscheiden sich in ihrer Ankergruppe, ansonsten sind sie identisch. ID504 und ID176 tragen verschiedene Seitengruppen R1 bzw. R2 und ID741 hat im Vergleich zu Farbstoff ID504 lediglich ein andersartiges Grundgerüst. Zur Untersuchung der Anbindungsreaktion der Farbstoffe ist es zunächst notwendig, die Infrarotspektren der reinen Farbstoffe (aufgenommen in Pulverform) zu interpretieren. Die Interpretation komplexer Farbstoffmoleküle ist nicht

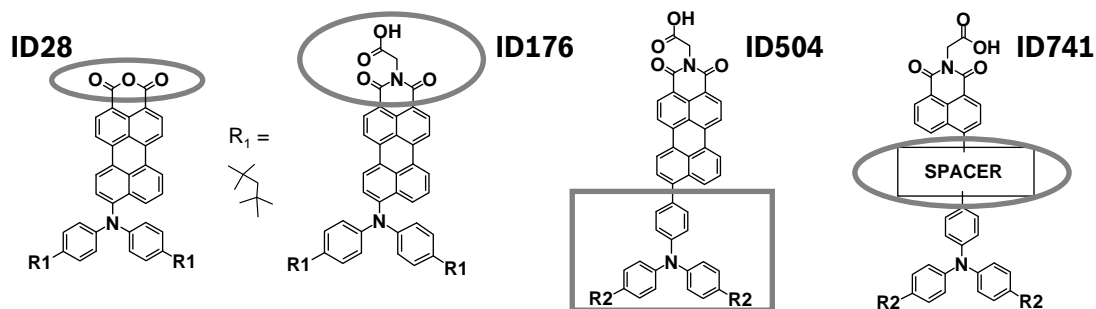


Abbildung 4.4: Strukturformeln der untersuchten Farbstoffe die sich systematisch unterscheiden: Eine Gruppierungen mit einer Säurefunktion bzw. einem Anhydrid als Anker (ID28 vs ID176), ein Paar mit unterschiedlichen Seitengruppen (ID176 vs ID504) und ein Paar mit unterschiedlichen Grundgerüsten (ID504 vs ID741).

trivial und muss für jeden neu synthetisierten Farbstoff abermals durchgeführt werden. Eine mögliche Vorgehensweise dabei ist, diverse Farbstoffe mit ähnlichem molekularen Aufbau systematisch zu vergleichen und die Infrarotspektren von Referenzsubstanzen zu analysieren. Ergänzend ist eine ausführliche Literaturrecherche notwendig. Im Folgenden werden die Spektren der Perylenfarbstoffe ID176 und ID28 detailliert diskutiert. Die Spektren der Farbstoffe ID741 und ID504 sowie die dazugehörige Bandenzuordnung sind im Anhang zu finden. Abbildung 4.5 zeigt das IR-Spektrum des Pulvers des Farbstoffs ID176, während in Tabelle 4.2 die Zuordnung der wichtigsten Schwingungen aufgelistet sind. Klar erkennbar ist die Valenzschwingung $\nu(\text{C}=\text{O})$ des Säureankers bei 1736 cm^{-1} . Ebenfalls deutlich auszumachen sind die Valenzschwingungen $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{sym}}$ und $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{asym}}$ des Ketons bei 1697 cm^{-1} bzw. 1658 cm^{-1} . Die Schwingungen des Kohlenstoffgerüsts des Perylens können den Wellenzahlen von 1593 , 1568 und 1506 cm^{-1} ebenfalls eindeutig zugeordnet werden. Der Bereich zwischen 1500 cm^{-1} und 700 cm^{-1} ist dagegen sehr viel schwieriger zu interpretieren. In diesen Bereichen sind die C-H-Deformationsschwingungen sowie die Schwingung der zyklischen C-N-Bindung $\nu(\text{C}-\text{N})$ zu erwarten. Das in Abbildung 4.6 dargestellte IR-Spektrum des Farbstoffs ID28 zeigt ein typisches Pulver-Spektrum eines Anhydrids. Durch die Valenzschwingungen der Carbonylgruppen $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{sym}}$ und $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$ bei 1763 cm^{-1} bzw. 1726 cm^{-1} ist das Anhydrid eindeutig charakterisiert. Wie beim Farbstoff ID176 ist das Perylengerüst über die Valenzschwingungen der Kohlenstoffdoppelbindungen leicht zu identifizieren. Es ergeben sich Schwingungen bei 1593 , 1566 und 1498 cm^{-1} . Auch bei diesem Molekül ist der Bereich von 1400 cm^{-1} bis 700 cm^{-1} von den Deformationsschwingungen der C-H-Bindungen dominiert. Tabelle 4.3 fasst alle Signale des Farbstoffs ID28 zusammen.

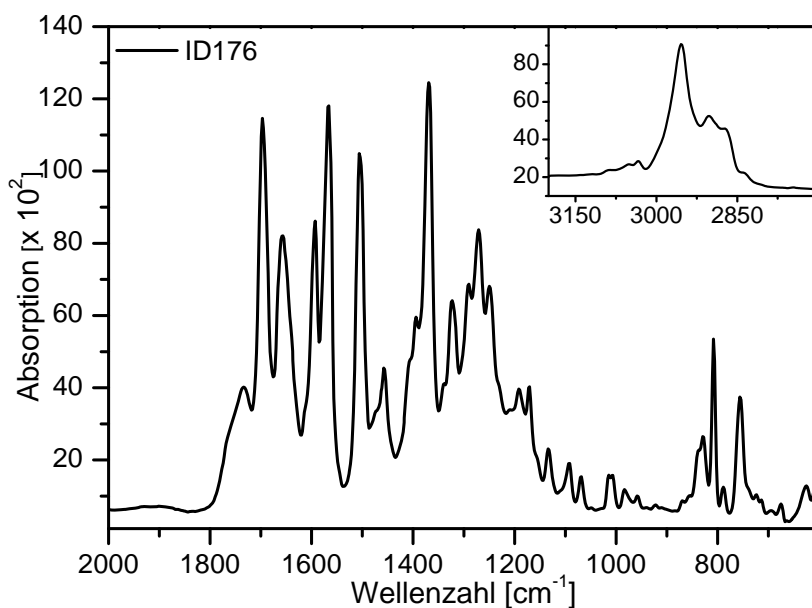


Abbildung 4.5: *Fingerprintbereich des IR-Pulverspektrums des Farbstoffs ID176 mit spezifischen Schwingungen der Säurefunktion und dem Perylengerüst. Rohpulver in Transmission auf KBr, KBr als Referenz.*

Tabelle 4.2: *Zuordnung der Signale des Perylenfarbstoffs ID176.¹⁴¹*

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung
3032	$\nu(\text{CH})_{\text{arom.}}$ PG	1323	$\nu(\text{C}=\text{C})$ SA
2954, und 2900	$\nu(\text{CH})_{\text{aliph.}}$ SK	1290 - 1250	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{aliph.}}$ SK
2871	$\nu(\text{CH})_{\text{aliph.}}$ SK	1192	$\delta(\text{CH})_{\text{ip}}$ PG
1736	$\nu(\text{C}=\text{O})$ SA	1171	$\delta(\text{CH})_{\text{ip}}$ PG
1697	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{sym}}$ Ketogruppe	1134	$\delta(\text{CH})_{\text{ip}}$ PG
1658	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$ Ketogruppe	1093	$\delta(\text{CH})_{\text{oop}}$ SK
1593	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{asym}}$ PG	837	$\delta(\text{CH})_{\text{oop}}$ PG
1566	$\nu(\text{C}=\text{C})$ PG	829	$\delta(\text{CH})_{\text{oop}}$ PG bei SA
1506	$\nu(\text{C}=\text{C})$ PG	808	$\delta(\text{CH})_{\text{oop}}$ PG
1456	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{sym}}$ Umbrella	789	$\delta(\text{CH})_{\text{oop}}$ PG
1406	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{aliph.}}$ SK	756	$\delta(\text{CH})_{\text{oop}}$ PG
1369	$\nu(\text{CN})$ und $\nu(\text{C}=\text{C})$ PG		

SA = Säureanker, PG = Perylengerüst, SK = Seitenkette, ip = in-plane, oop = out-of-plane

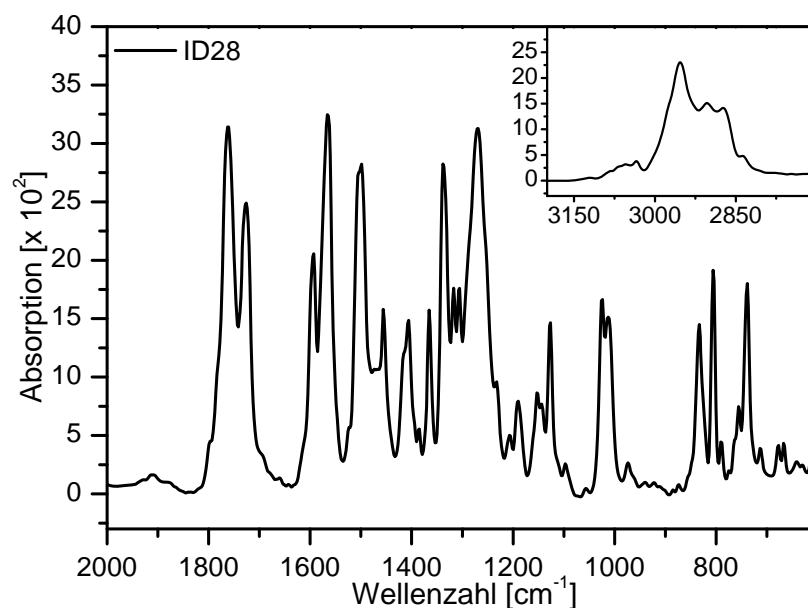


Abbildung 4.6: Fingerprintbereich des IR-Pulverspektrums des Farbstoffs ID28 mit spezifischen Schwingungen der Anhydridfunktion und dem Perylengerüst. Rohpulver in Transmission auf KBr, KBr als Referenz.

Tabelle 4.3: Zuordnung der Signale des Perylenfarbstoffs ID28.¹⁴¹

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung
3035	$\nu(\text{CH})_{\text{arom.}}$ PG	1269	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{ip,aliph.}}$
2875, und 2904	$\nu(\text{CH})_{\text{aliph.}}$ SK	1190	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{ip,arom.}}$
2952	$\nu(\text{CH})_{\text{aliph.}}$	1151	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{ip,arom.}}$
1763	$\nu(\text{C=O})_{\text{sym}}$ Anhydrid	1126	
1726	$\nu(\text{C=O})_{\text{asym}}$ Anhydrid	1097	$\delta(\text{CH})_{\text{ip}}$ PG bei SA
1593	$\nu(\text{C=C})_{\text{asym}}$ PG	1024	$\nu(\text{COC})$
1566	$\nu(\text{C=C})_{\text{sym}}$ PG	833	$\delta(\text{CH})_{\text{oop}}$ SK
1498	$\nu(\text{C=C})$ PG	806	$\delta(\text{CH})_{\text{oop}}$ PG
1456	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{sym}}$ Umbrella	791	$\delta(\text{CH})_{\text{oop}}$ PG
1406	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{ip,aliph.}}$	739	$\delta(\text{CH})_{\text{oop}}$ PG
1365	$\nu(\text{C=C})$ PG	711	$\delta(\text{CH})_{\text{oop}}$ PG
1336	$\nu(\text{COC})$		

SA = Säureanker, PG = Perylengerüst, SK = Seitenkette, ip = in-plane, oop = out-of-plane

4.2 Zeitlicher Verlauf der Anbindung von Farbstoffen an poröses Titandioxid

In diesem Teil der Arbeit steht die Beschreibung des zeitlichen Verlaufs der Anbindungsreaktion in Abhängigkeit von Konzentration, Lösungsmittel oder Moleküleigenschaften im Vordergrund. Außerdem sollen diese spektroskopischen Untersuchungen mit den Daten von gefertigten Solarzellen in Zusammenhang gebracht werden. Die Anbindungsreaktion selbst wird im letzten Teil dieses Kapitels ausführlich betrachtet.

4.2.1 Anbindung eines Farbstoffs in Abhängigkeit von Lösungsmittel, Konzentration und Molekülstruktur

Die Anbindung der Farbstoffe ID176 bzw. ID504 an das Titandioxid lässt sich zunächst optisch feststellen, anhand der Einfärbung des porösen, weißen Materials. Um eine Information über die Wechselwirkung der beteiligten Moleküle zu erhalten, kann dieser Vorgang mittels ATR-Spektroskopie (siehe Abschnitt 3.2.2) detailliert beschrieben werden. Das Ergebnis einer solchen Messung ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Die Farbstofflösung wird durch die Messzelle gespült und die Farbstoffmoleküle binden kovalent an das Material an. In einem Vorversuch konnte gezeigt werden, dass nur die adsorbierten Molekülen ein Signal im ATR-Spektrum ergeben. Reine Farbstofflösung kann nicht detektiert werden, da die Anzahl der absorbierenden Moleküle im evaneszenten Feld bei der üblicherweise verwendeten Konzentration von 0.5 mmol/L zu gering ist. Der Adsorptionsvorgang beginnt, sobald Farbstofflösung in die Messzelle eintritt. Um einen schärferen Einschnitt bzw. einen klaren Wechsel von reinem Lösungsmittel zu Farbstofflösung zu gewährleisten, wird zwischen Lösungsmittel und Farbstofflösung eine Luftblase eingeführt. Diese führt in manchen Spektren bei 1265 cm^{-1} zu einem Signal. Zur Auswertung der Spektren wird lediglich der Finger-Print-Bereich analysiert, da der Bereich der CH-Valenzschwingungen keinen entscheidenden Hinweis auf den Reaktionsverlauf gibt. Nach Bestimmung der Fläche unter den Absorptionskurven im Intervall von 1800 cm^{-1} bis 800 cm^{-1} durch Integration für jedes einzelne IR-Spektrum wird dieses Integral gegen die Zeit aufgetragen. Das Resultat ist eine Kurve, wie sie in Abbildung 4.7 im rechten oberen Eck dargestellt ist. Es ist direkt erkennbar, dass die Intensität der Banden in den ersten Minuten sehr stark zunimmt. Nach ca. drei Minuten Reaktionszeit (Position 5) lassen sich im weiteren Verlauf nur noch geringe spektrale Unterschiede beobachten. Daraus kann geschlossen werden, dass nicht beliebig viel Farbstoff auf der Oberfläche verankert werden kann. Nach ca. 20 Minuten Reaktionszeit (Position 6) wird das flüssige Medium von Farbstofflösung gegen reines Lösungsmittel ausgetauscht. Die Abnahme des Integral-

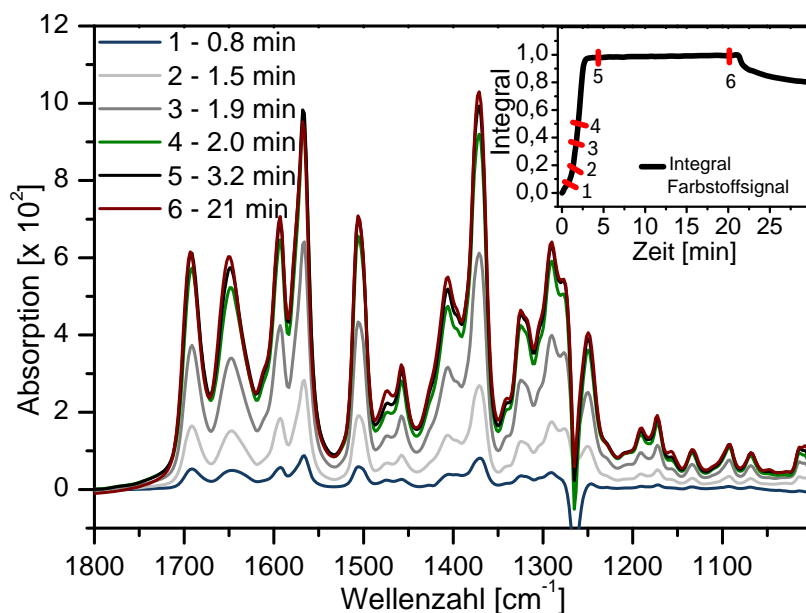


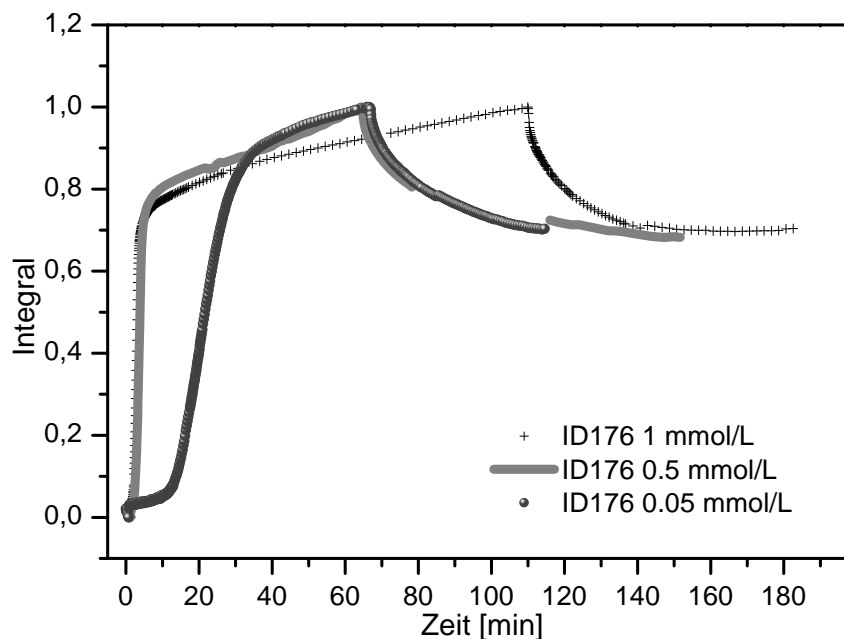
Abbildung 4.7: Zusammenhang zwischen der Reaktionszeit und dem Integral des IR-Spektrums von ID176: Je länger die Infiltrationszeit desto intensiver das Signal und desto größer das Integral. Der Spülvorgang ab Minute 22 bewirkt eine Abnahme der Signale. Referenz: ATR-Element mit Titandioxid in Dichlormethan.

werts zeigt an, dass ein Teil der Farbstoffmoleküle wieder von der Oberfläche abgelöst wird. Diese Abnahme lässt sich beschreiben durch eine Funktion vom Typ $y = y_0 + e^{-\alpha \cdot t}$, welche für $t \rightarrow \infty$ gegen den positiven Wert y_0 konvergiert. Dies bedeutet, dass sich nur ein gewisser Teil an Farbstoffmolekülen ablöst. Die meisten davon sind physisorbierte Farbstoffmoleküle, die Multilagenausbildungen bilden. Eine Ablösung von nur schwach kovalent verankerten Molekülen kann allerdings nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Wichtig beim Vergleich unterschiedlicher Adsorptionsbedingungen ist eine konstant gehaltene Konzentration der Farbstofflösung. Abbildung 4.8 zeigt, dass die Konzentration die Adsorptionsgeschwindigkeit der Farbstoffe beeinflusst.

Zur Herstellung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen wird normalerweise die Konzentration von 0.5 mmol/L (hier in einem Acetonitril / t BuOH-Gemisch von 1:1) verwendet. Eine Verdopplung auf 1 mmol/L zeigt auf den ersten Blick nur einen schwachen Effekt. Wie im Folgenden noch diskutiert wird, sind aber schon minimale Änderungen der Adsorptionskurve von Bedeutung. Eine sehr geringe Konzentration von 0.05 mmol/L zieht eine deutlich verlangsamte Reaktion nach sich. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Moleküle zunächst in die tieferen Regionen der porösen Schicht diffundieren müssen, um einen Beitrag zum Signal liefern zu können, das evaneszente Feld mit zunehmender Schichtdicke exponentiell abfällt. Deshalb liefern Moleküle in höher liegenden Schichtregionen einen geringeren Beitrag zum Gesamtsignal.¹¹² Die Diffusion der Moleküle im porösen Material ist sehr viel langsamer als die Adsorptionsreaktion. Bei geringer Teilchenmenge z.B. 0.05 mmol/L werden die aktiven Zentren auf dem Titandioxid nur langsam besetzt, und nur wenige Moleküle dringen anfangs in tiefere Regionen vor. Der

Abbildung 4.8:
 Adsorption von ID176 in Abhängigkeit der Konzentration der Farbstofflösung in Dichlormethan. Referenz ist das ATR-Element mit Titandioxid in der Durchflusszelle mit Dichlormethan.



überwiegende Teil reagiert zunächst im oberen Bereich der Schicht. Deshalb ist in den ersten 15 Minuten der Reaktion ein nur sehr geringer Anstieg der Signale zu beobachten. Können die Moleküle allerdings nach und nach in tiefere Regionen vordringen, so reagieren sie dort und liefern einen effektiven Beitrag zum Gesamtsignal.

Einfluss des Lösungsmittels auf die Ad- bzw. Desorption von Farbstoffen

Neben der Konzentration der Farbstofflösung nimmt auch das eingesetzte Lösungsmittel einen nicht unerheblichen Einfluss auf den Ablauf des Herstellungsprozesses und die Zellfunktion. Mit Blick auf die Herstellung von organischen Solarzellen in großem Umfang kommt der Wahl des eingesetzten Lösungsmittels eine besondere Bedeutung zu. Es sollte im Sinne der Umweltverträglichkeit und der strengen Umweltauflagen zu keinen Bedenken Anlass geben, teure Recyclingmaßnahmen überflüssig machen und insgesamt einen kostengünstigen Herstellungsprozess gewährleisten. Es ist deshalb notwendig ein möglichst umfassendes Verständnis dafür aufzubauen, in welcher Weise ein Lösungsmittel den Herstellungsprozess beeinflusst und wie es sich auf die Zellfunktion auswirkt.

Sehr hilfreich ist dabei die Betrachtung der Integrale einer Farbstoffadsorption in verschiedenen Lösungsmitteln als Funktion der Zeit, wie in Abbildung 4.9 dargestellt. Die Abbildung zeigt deutlich, dass die Farbstoffadsorption in Toluol und in Dichlormethan merklich schneller abläuft als in dem Gemisch Acetonitril / *t*BuOH (1:1). Zudem tritt in Acetonitril / *t*BuOH nach einer Adsorptionszeit von etwa 10 Minuten eine Multilagenbildung auf, erkennbar an dem anhaltenden Anstieg der Integralkurve. Ab diesem Zeitpunkt sind keine aktiven Zentren mehr auf dem Titandioxid vorhanden. Weiter-

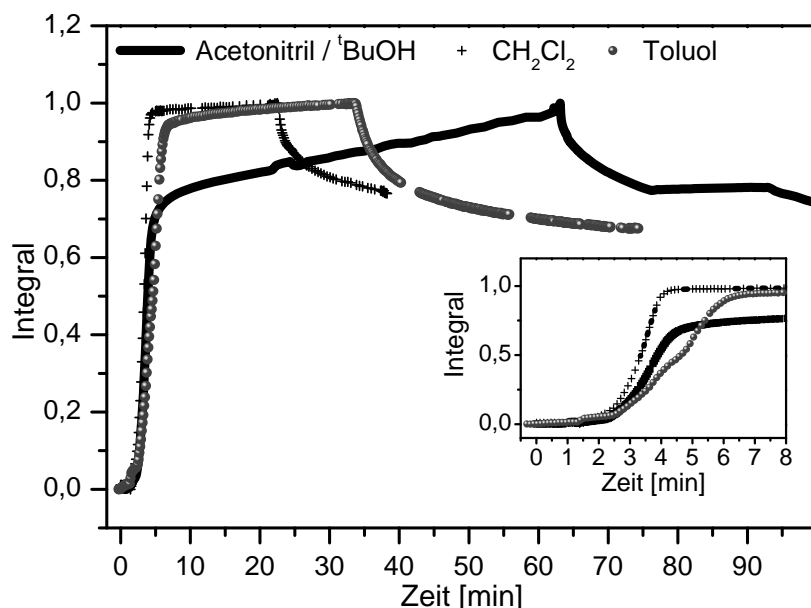


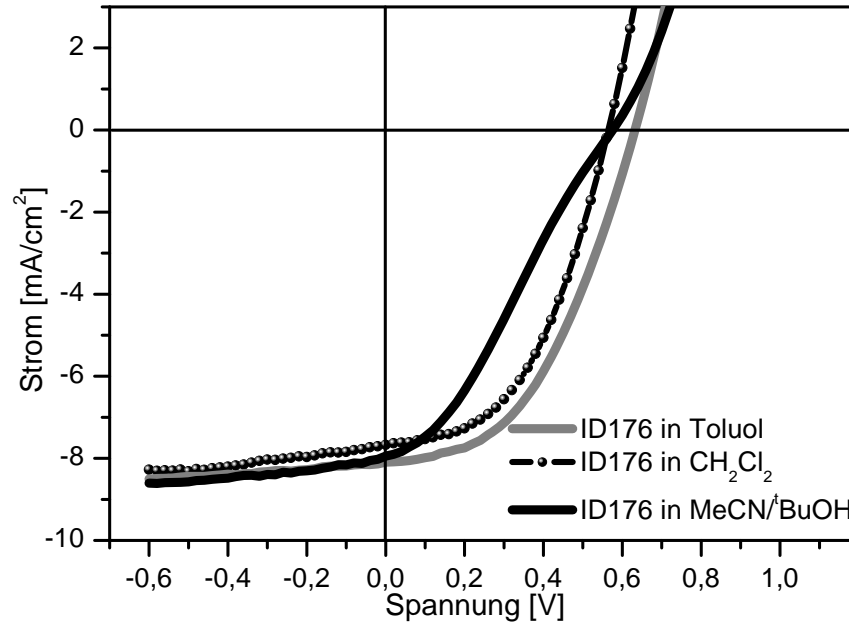
Abbildung 4.9: Adsorption von ID176 an poröses Titandioxid in Abhängigkeit des Lösungsmittels. Eine Monolagen-Adsorption in Dichlormethan ist am schnellsten abgeschlossen, während im Gemisch Acetonitril / *t*BuOH (1:1) sogar Multilagenbildung stattfindet.

gehende Ausführungen erfolgen in Kapitel 4.4. In Toluol und Dichlormethan hingegen erreichen die Integrale nach 5 Minuten bzw. 10 Minuten ein Plateau. Hier werden kaum noch weitere Farbstoffmoleküle an die Oberfläche gebunden, da offenbar eine Monolage erreicht ist und keine freien Ankerplätze mehr für eine Anbindung zu Verfügung stehen. Dieses Messergebnis lässt den Schluss zu, dass die Löslichkeit des Farbstoffs in diesen beiden Lösungsmitteln sehr gut ist und deshalb, im Gegensatz zum Acetonitril / *t*BuOH-Gemisch, keine Agglomeration auf der Oberfläche des porösen Materials stattfindet. In Dichlormethan ist der Adsorptionsvorgang bereits nach 5 Minuten abgeschlossen. Die Adsorption in Toluol unterscheidet sich davon kaum, läuft allerdings mit 10 Minuten Reaktionszeit bis zur Monolagenbildung etwas langsamer ab. Dies ist deutlich in der fokussierten Darstellung zu erkennen. Eine Erklärungsmöglichkeit für diesen besonders langsamen Prozess liegt darin, dass die beiden Lösungsmittel unterschiedlich hohe Viskositäten aufweisen, welche sich auf die Diffusionskoeffizienten D der Farbstoffe auswirken. Durch die Stokes-Einstein-Gleichung 4.1 ist diese Beziehung erfasst. Hierbei stellt k_b die Boltzmann-Konstante in $\frac{J}{K}$ dar, T ist die Temperatur in K, η ist die dynamische Viskosität des Lösungsmittels in $N \cdot m^{-2}$ und R_0 ist der hydrodynamische Radius der diffundierenden Teilchen.¹⁴²

$$D = \frac{k_b \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R_0} \quad (4.1)$$

Toluol weist mit $6 \cdot 10^{-4} \frac{Ns}{m^2}$ bei 20 °C eine höhere Viskosität auf als Dichlormethan

Abbildung 4.10:
Strom-Spannungskurven von farbstoffsensibilisierten Solarzellen in Abhängigkeit des Lösungsmittels. In dem Lösungsmittel Toluol werden die besten Ergebnisse erzielt.



mit $4 \cdot 10^{-4} \frac{N_s}{m^2}$ bei 20 °C. Deshalb ist eine Diffusion durch das Porensystem bei Verwendung von Toluol leicht verlangsamt. Wie schon am Beispiel von Acetonitril / *t*BuOH gezeigt, führen auch Unterschiede in der Löslichkeit zu geänderten Adsorptionsverhalten. Je besser die Löslichkeit der Farbstoffe im Lösungsmittel ist, desto schlechter werden diese an die aktiven Zentren abgegeben und die Reaktionszeit verlängert. Das Lösungsmittelgemisch Acetonitril / *t*BuOH müsste nach dieser Überlegung eine sehr schnelle Reaktionszeit zulassen (Multilagenaufbau durch schlechte Löslichkeit). Dem entgegen steht der Einfluss einer hohen Viskosität des Lösungsmittelgemisches, die die Diffusion erschwert.

Eine leicht verlängerte Reaktionszeit kann allerdings auch Vorteile bringen. Ein Blick auf die Kennlinien der Zellen (Abbildung 4.10) in Kombination mit den Zelldaten in Tabelle 4.4 zeigt, dass der Einsatz von Toluol eine Erhöhung der Effizienz von 2.1 % in Dichlormethan auf 2.3 % zur Folge hat, während Acetonitril / *t*BuOH lediglich eine

Tabelle 4.4: Zellfunktion in Abhängigkeit des Lösungsmittels, untersucht mit dem Farbstoff ID176.

Farbstoff und Lösungsmittel	ID176 in Toluol	ID176 in CH ₂ Cl ₂	ID176 in Acetonitril / <i>t</i> BuOH
Effizienz in [%]	2.3	2.1	1.4
U _{OC} in [mV]	640	560	580
I _{SC} in [mA · cm ⁻²]	-8.1	-7.7	-8.0
FF in [%]	45	49	30

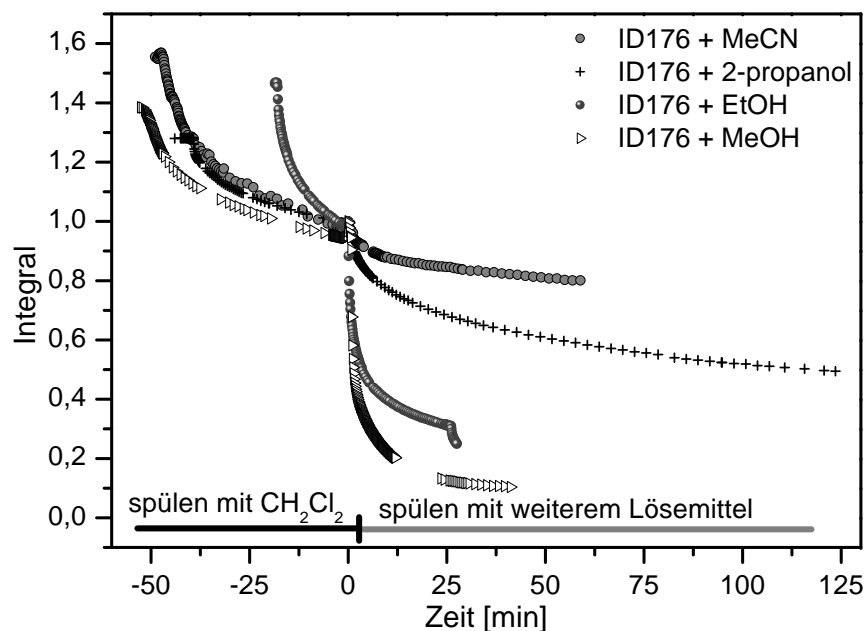
Effizienz von 1.4 % bewirkt. Ein möglicher Grund für die schlechte Effizienz bei Verwendung von Acetonitril / t BuOH ist die Bildung von Multilagenn, die im Spülvorgang nicht mehr vollständig abgewaschen werden. Die Farbstoffaggregate auf der Oberfläche bewirken einen erhöhten Rücktransport der Elektronen vom Titandioxid zu den angeregten Farbstoffmolekülen und zum Lochleiter. Dieser Vorgang hat eine erhöhte Rekombinationsrate zur Folge und senkt somit die Leerlaufspannung U_{OC} .¹⁴³ Die Adsorption in Toluol vollzieht sich, wie angesprochen, relativ schnell, aber nicht so schnell wie in Dichlormethan. Eine gute Löslichkeit und deshalb verlangsamte Adsorption eröffnen jedoch beispielsweise die Möglichkeit, dass die räumliche Orientierung der an der Oberfläche adsorbierten Farbstoffmoleküle optimiert und die Abgabe von Elektronen auf das Titandioxid verbessert wird. Auch wenn eine erhöhte Farbstoffadsorption mit dem Lösemittel Toluol in einem IR-Experiment nicht bewiesen werden konnte, weist der deutlich höhere Kurzschlussstrom (im Vergleich zum Kurzschlussstrom in Dichlormethan) auf einen erhöhten Photostrom hin. Dies wiederum ist ein Hinweis auf eine erhöhte Farbstoffdichte auf der Titandioxid-Oberfläche. Wie beim Gemisch Acetonitril / t BuOH werden bei der Verwendung von Dichlormethan sowohl die Leerlaufspannung U_{OC} , als auch der Kurzschlussstrom I_{SC} verringert, was konsequenterweise zu einer geringeren Effizienz führt.

Anbindungsstabilität in Bezug auf das eingesetzte Lösungsmittel

Neben den angesprochenen Unterschieden in der Prozessierung, die sich aus der Wahl des Lösungsmittels ergeben, soll noch ergänzend darauf hingewiesen werden, dass wässrige bzw. alkoholische Lösungsmittel zwar umweltverträglicher sind, bei der Herstellung farbstoffsensibilisierter Solarzellen jedoch noch nicht eingesetzt werden können. Nach Ablauf des Infiltrationsprozesses mit Dichlormethan und dem darauf folgenden Spülvorgang mit diesem Lösungsmittel wurde, wie in Abbildung 4.11 dargestellt, die farbstoffsensibilisierte Titandioxid-Schicht nochmals mit protischen und aprotischen Lösungsmitteln behandelt. Die für diesen Versuch verwendeten Lösungsmittel unterscheiden sich vor allem in der Azidität des Protons bzw. die meisten weisen keinen aprotischen Charakter auf.

Wird zum Spülvorgang ein aprotisches Lösungsmittel wie Acetonitril eingesetzt, dann stellt der Desorptionsvorgang lediglich den zu erwartenden Spülvorgang dar, wie er auch beim Einsatz von Dichlormethan vorliegt. Eine vollständige Desorption des Farbstoffs findet, wie die Messungen zeigen, nicht statt. Im Gegensatz dazu ist der Einfluss des protischen Lösungsmittels Methanol enorm. Schon nach wenigen Minuten ist eine vollständige Desorption des Farbstoffs zu beobachten. Die hier dargestellte Serie zeigt, dass die Anbindungsstabilität des Farbstoffs abnimmt, je höher die Azidität des Protons

Abbildung 4.11:
 Desorption des Farbstoffs ID176 mit protischen und aprotischen Lösungsmitteln. Methanol verdrängt den Farbstoff schnell und vollständig, während in aprotischen Lösungsmitteln keine Verdrängung zu beobachten ist.



und je geringer der sterische Anspruch des Lösungsmittels ist. Allgemein bekannt ist, dass Moleküle mit aziden Protonen mit Esterbindungen reagieren können, um selbst ein ethergebundenes Adsorbat zu bilden. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion steigt, wie in diesem Fall gezeigt, mit der Azidität des Protons und mit sinkendem sterischen Anspruch des Restes. Versuche mit Wasser als Lösungsmittel scheiterten an der Instabilität der porösen Schicht auf dem ATR-Element. Es ist aber davon auszugehen, dass Wassermoleküle einen ähnlichen Effekt zeigen wie die Alkohole mit azidem Proton. Aus diesen Beobachtungen kann deshalb ein möglicher Degradationspfad von organischen Solarzellen abgeleitet werden. Sind im Zellsystem noch protische Lösungsmittelreste enthalten oder tritt Wasser ein, dann kann dies zur Ablösung der Farbstoffschicht vom porösen Material führen und die Übertragung von Elektronen vom Farbstoff auf das Titandioxid ist erschwert.

Zeitlicher Verlauf der Anbindung von Farbstoffen mit unterschiedlichen Ankergruppen

In Abbildung 4.12 sind die deutlich verschieden verlaufenden Adsorptionskurven der Farbstoffe ID176 und ID28 in Dichlormethan zu sehen. Da die beiden Farbstoffmoleküle lediglich in ihrer Ankergruppe verschieden sind, ist es unwahrscheinlich, dass die Unterschiede in der Adsorptionsgeschwindigkeit auf Diffusionseffekte zurück zu führen sind. Es ist eher davon auszugehen, dass der Adsorptionsprozess selbst und der damit verbundene Mechanismus die Adsorptionsrate beeinflussen. ID28 mit Anhydridfunktion als Ankergruppe (grau) benötigen zur Adsorption ungefähr zehn Mal so viel Zeit

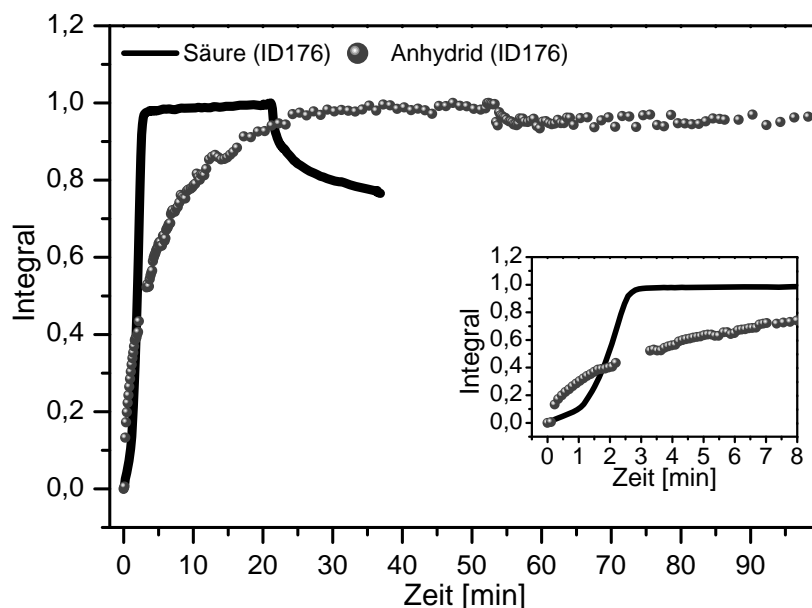
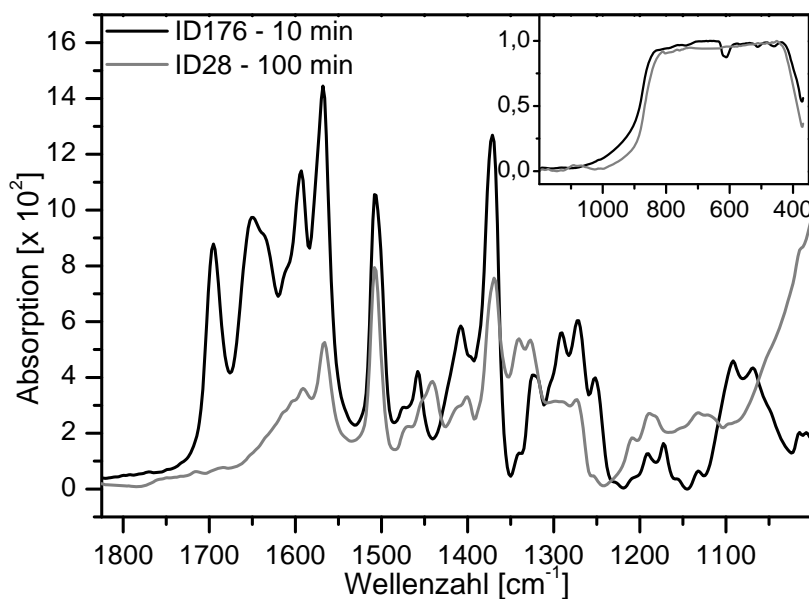


Abbildung 4.12: Zeitlicher Verlauf der Anbindung von Molekülen in Abhängigkeit der Ankergruppe. Der Farbstoff ID176 mit Säurefunktion als Anker (schwarz) reagiert deutlich schneller als der Farbstoff ID28 mit Anhydridfunktion als Ankergruppe (grau).

wie die ID176-Farbstoffmoleküle mit einer Säurefunktion als Ankergruppe (schwarz). Diese Vermutung wird dadurch unterstützt, dass die Adsorptionskurve des Farbstoffs ID28 zunächst schneller ansteigt als die des Farbstoffs ID176. Auf Grund der Absorption von IR-Strahlung im evaneszenten Feld werden in der ATR-Spektroskopie, je nach Brechungsindex der Probe, nur Absorptionen in den unteren zwei bis drei μm der Schicht gemessen. Dieser Sachverhalt bewirkt, dass der hier eingesetzte Messaufbau sehr sensitiv auf Diffusionsunterschiede reagiert. Auch der Zusammenhang zwischen stark verringerter Adsorptionsgeschwindigkeit und der starken Signalzunahme in den ersten Minuten der Reaktion kann mit Hilfe dieser Eigenschaft erklärt werden. Da die Adsorptionsgeschwindigkeit des Farbstoffs ID176 sehr viel größer ist als dessen Diffusion, reagieren in den ersten Minuten des Adsorptionsvorgangs fast alle Moleküle in den oberen Schichten des porösen Materials. Diese Moleküle werden nicht vom evaneszenten Feld erfasst und liefern deshalb keinen Beitrag zum Messsignal. Erst wenn die Ankerplätze in den oberen Bereichen der Schicht besetzt sind, diffundieren genug ID176-Moleküle in das Innere der porösen Schicht, adsorbieren in Bereichen die durch das evaneszente Feld erfasst werden, und liefern einen Beitrag zum Messsignal. Aufgrund der schnellen Adsorption steigt das Integral jetzt deutlich an. Die Adsorption der Moleküle mit Anhydridanker des Farbstoffs ID28 ist hingegen sehr viel langsamer als dessen Diffusion. Deshalb dringen diese Moleküle nahezu ungehindert in das Innere der Schicht vor und adsorbieren dort an das poröse Material. Da die Adsorptionsreaktion des Anhydrids deutlich langsamer abläuft als die Adsorption der ID176-Moleküle, steigt das Integral des Farbstoffs ID28 jetzt sichtbar langsamer an als das des Farbstoffs ID176.

Abbildung 4.13: Belegung von Titandioxid mit Anhydrid ID28 (grau) nach 100 min Infiltrationszeit im Vergleich zur Belegung mit Farbstoff ID176 (Säurefunktion) nach 10 min (schwarz). Das kleine Bild zeigt die Normierung auf die Titandioxid-Phononenbanden.



Eine Säuregruppe bindet für gewöhnlich über eine Chelatbrücke an die Titandioxid-Oberfläche an, wobei maximal zwei TiOH-Adsorptionsplätze verbraucht werden.^{144, 145, 146} Das Anhydrid hingegen beansprucht bis zu vier Adsorptionsplätze, da die Ringöffnung zu zwei separaten Säuregruppen führt, die mit jeweils zwei TiOH-Gruppen eine Bindung ausbilden.^{149, 150} Demzufolge können sich formal nur halb so viele Moleküle mit Anhydridanker an die Oberfläche anbinden wie Moleküle mit Säuregruppe (siehe Abschnitt 4.4.3). Die Messergebnisse des nachfolgend beschriebenen Transmissionsexperiments liefern einen Beleg für diese Überlegung. Abbildung 4.13 zeigt die Intensität der Banden der Farbstoffe ID176 und ID28, aufgenommen nach vorgegebenen Adsorptionszeiten. Zum Ausgleich von Unterschieden in der Schichtdicke wurde auf die Titandioxid-Bande normiert.

Für den Farbstoff ID176 weist die Titandioxid-Oberfläche bereits nach einer Infiltrationszeit von 10 Minuten eine deutlich höhere Belegung auf als für den Farbstoff ID28 nach 100 Minuten Infiltrationszeit. Auch nach Ablauf von 12 Stunden Infiltrationszeit erreichen die Absorptionswerte nicht die von ID176. Das Diagramm in Abbildung 4.12 zeigt deutlich, dass der Farbstoff ID28 nach 30 Minuten das Maximum der Adsorption erreicht hat. Die Adsorptionszeit des Farbstoffs mit Anhydridanker liegt somit deutlich über dem des Farbstoffs ID176 mit der Säuregruppe im Molekül. Diese Messdaten bestätigen die Erwartung, dass die zur Anbindung von ID28-Molekülen erforderlichen Reaktionsschritte der Ringöffnung und Bindungsknüpfung eine gewisse Zeit benötigen. Diese Annahme der Ringöffnung kann zusätzlich mit UV/VIS-Spektroskopie untermauert werden, wie Abbildung 4.14 zeigt. Durch die Bildung von zwei Carboxylgruppen

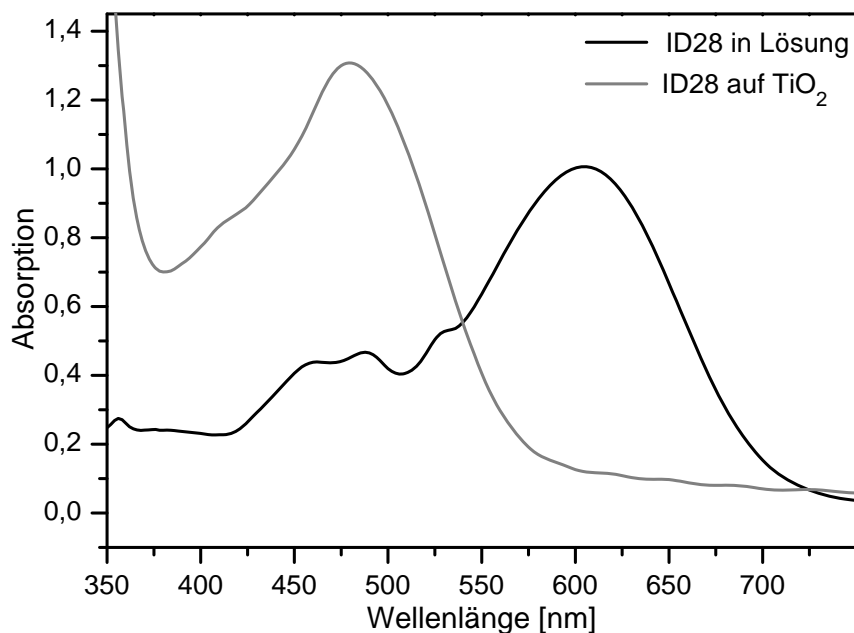


Abbildung 4.14: UV/VIS-Spektrum des Farbstoffs ID28 auf porösem Titan-dioxid mit Absorptionsmaximum bei 480 nm und in Lösung mit einem Absorptionsmaximum bei 605 nm.

wird die effektive Konjugationslänge des Farbstoffmoleküls ID28 vermindert und das Absorptionsmaximum von 605 nm nach 480 nm blauverschoben.⁸⁹

Anbindung von Farbstoffen mit unterschiedlichen Seitengruppen und Grundgerüsten

Die Moleküle der Farbstoffe ID504, ID176 und ID741 stimmen überein in der funktionellen Gruppe (Ankergruppe), unterscheiden sich aber in den Seitengruppen und/oder im Aufbau des Grundgerüsts (Abbildung 4.15).

Diese Unterschiede im Molekülbau wirken sich auf die Diffusionseigenschaften aus, wie die Messungen zum zeitlichen Verlauf der Anbindung der verschiedenen Moleküle an die Titandioxid-Schicht zeigt, Abbildung 4.16. Im Vergleich zu ID176 besitzt der Farbstoff ID504 eine sterisch anspruchsvolle Seitengruppe, die zudem weniger flexibel ist, als die frei drehbaren Alkygruppen des Farbstoffs ID176. Dieser Unterschied macht sich bemerkbar, wenn schon eine hohe Oberflächenbelegung vorliegt. In den ersten ein bis zwei Minuten der Reaktion ist der Einfluss von Diffusionseffekten auf die Reaktionsgeschwindigkeit noch sehr gering. In diesem Zeitabschnitt werden hauptsächlich Positionen im oberen Bereich der porösen Schicht besetzt. Sobald diese Ankerplätze belegt sind, müssen die Farbstoffmoleküle mehr und mehr in das poröse Material diffundieren, um auf eine freie Ankerstelle zu treffen. Die Beweglichkeit der Moleküle wirkt sich jetzt merklich auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Je weiter die Moleküle diffundieren müssen, desto stärker zeigt dieser Effekt Wirkung. Besonders deutlich wird der Unterschied zwischen den beiden Molekülen in der letzten Phase der Monolagenbildung. Da für die

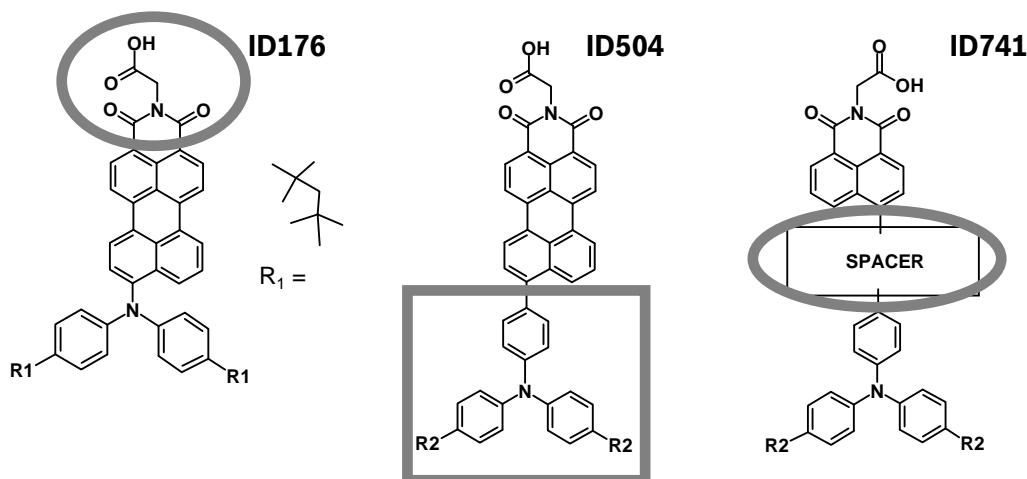


Abbildung 4.15: Strukturformeln der Farbstoffe mit Säurefunktion als Ankergruppe ID176, ID504 und ID741. Zum Vergleich der Einflüsse von Seitengruppen und Grundgerüsten auf die Infiltrationsreaktion. $R_2 \gg R_1$

Seitengruppe im Farbstoffmolekül ID176 mehrere Konformationen ohne nennenswerten Energieaufwand möglich sind, ist das ID176-Molekül flexibler als ein ID504-Molekül und damit kann sich ein neu adsorbiertes Molekül schneller an die schon vorhandene molekulare Umgebung anpassen. Im Gegensatz dazu unterscheiden sich ID504 und ID741 in ihrem Grundgerüst. Auch hier wird der gesamte Adsorptionsprozess unter anderem durch verlangsamte Diffusion beeinflusst. Zudem sind Unterschiede in der Löslichkeit der beiden Farbstoffe in Dichlormethan zu erwarten.

Bei den ID741-Molekülen entstehen möglicherweise Agglomerate und Molekülcluster, die nur schwer durch das nanoporöse Material diffundieren können und deren Auflösung stark verlangsamt ist. Die eingeschränkte Diffusion ist vor allem in den ersten Minuten der Reaktion deutlich sichtbar. Während die ID504-Farbstoffmoleküle mit der gleichen Seitenkette vergleichsweise schnell im Inneren der porösen Schicht ankommen und durch ihre Adsorption einen Beitrag zum Messsignal liefern, ist dies für die ID741-Moleküle erst später der Fall. Allerdings ist die Gesamtreaktion so stark verlangsamt, dass zusätzlich zur gehemmten Diffusion auch auf eine langsamere Adsorptionsreaktion geschlossen werden kann. Da es sich hierbei nicht mehr um einen Perylenfarbstoff handelt, ist eine abweichendes Adsorptionsverhalten denkbar. Dieser Punkt wird in Abschnitt 4.4 näher diskutiert.

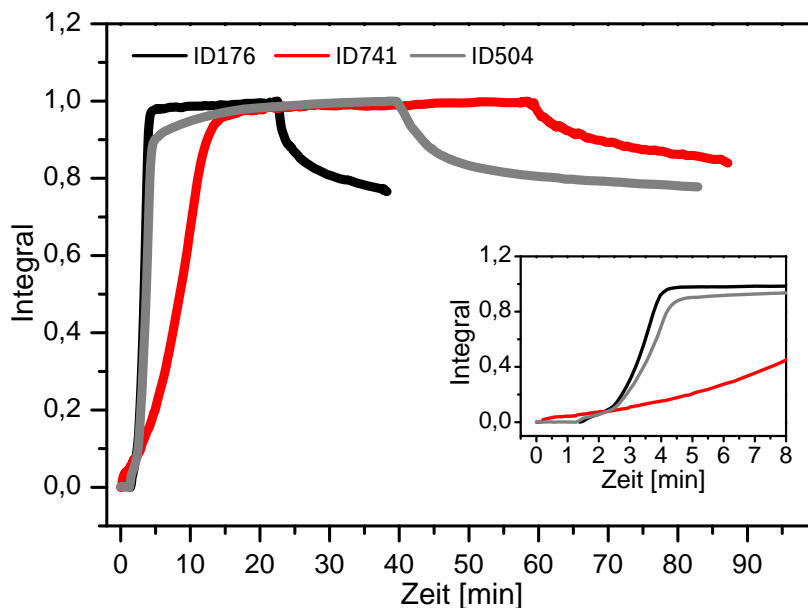


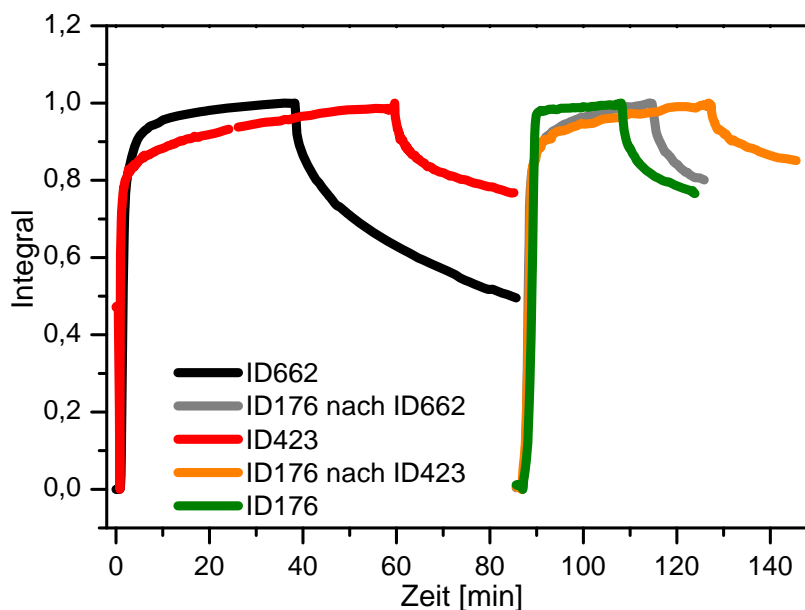
Abbildung 4.16: Zeitlicher Verlauf der Anbindung von Molekülen mit gleicher Ankergruppe aber unterschiedlichen Seitengruppen (ID176 vs ID504) und Grundgerüsten (ID504 vs ID741). Sowohl die Seitengruppe als auch das Grundgerüst beeinflussen die Infiltration.

4.2.2 Einfluss der Additivbeaufschlagung auf die Anbindung von Farbstoffen an Titandioxid

Wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben, werden heute zur Verbesserung der Zellfunktion Additivmoleküle eingesetzt. Ihre genaue Wirkungsweise ist noch nicht abschließend geklärt. In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Additive ID423 und ID662 auf den Adsorptionsvorgang beschrieben. Abbildung 4.17 zeigt sowohl die Adsorptionskurven der reinen Additive als auch die Kurve des Farbstoffs ID176 auf eine freie Titandioxid-Oberfläche und auf eine mit Additiven beaufschlagte Oberfläche.

Die sehr kleinen Additivmoleküle diffundieren schnell durch das nanoporöse Material. Es ist davon auszugehen, dass sowohl die Diffusion als auch die Adsorption deutlich schneller von statten gehen als bei den voluminösen Farbstoffmolekülen. In Abbildung 4.17 ist dieser Sachverhalt an dem sehr steilen Anstieg der Adsorptionskurve in den ersten Minuten zu sehen. Schon nach wenigen Minuten ist das Porensystem größtenteils befüllt und nur für wenige Moleküle ist es möglich durch Physisorption bzw. auf noch nicht bedeckten Flächen auf der Oberfläche zu ankern. Neben der bemerkenswerten Adsorptionsgeschwindigkeit ist die Bildung von Multilagern und das effektive Abspülen der Additivmoleküle mit Ethanol deutlich zu erkennen. Als erheblich langsamerer Prozess als die Adsorption strebt die Desorption der Additive nicht schon nach kurzem Spülen einen Minimalwert an. Dies ist bei der Reproduktion der Ergebnisse bzw. bei Weiterverarbeitung der Schichten zu beachten und die Spülzeiten müssen stets exakt gleich gehalten werden. Bemerkenswert ist auch die Tatsache, dass sich das Adsorptionsverhalten der Additivmoleküle selbst auch stark unterscheidet, da das Molekül ID662 lediglich

Abbildung 4.17: Unterschiedlicher Verlauf der Anbindung von Additiven und des Farbstoffs ID176 auf reinem Titandioxid und auf mit Additiv beaufschlagtem Titandioxid.



das Na-Salz der Spezies ID423 darstellt. Im Adsorptionsverlauf ist zu erkennen, dass das Salz deutlich schneller eine höhere Belegung erreicht. Im angebotenen Zustand unterscheiden sich die Additive nicht mehr. Daraus kann geschlossen werden, dass lediglich das abzugebende Kation entscheidend für die Adsorptionsgeschwindigkeit ist. Nach Noguera gehört Titandioxid zu den Metalloxiden der Klasse II und die Oberfläche ist durch die verbrückenden Sauerstoffatome partiell negativ geladen.¹⁵¹ Dies hat zur Folge, dass sich im zu adsorbierenden Molekül die partiell negativ geladene Gruppe, also die Ankergruppe, von der Oberfläche abwendet und so eine Reaktion erschwert wird. Mit Hilfe eines Protons oder des Natriumions kann die negative Ladung ausgeglichen werden und die Anbindungsreaktion findet statt.¹⁵⁰ Denkbar ist in diesem Fall deshalb eine vereinfachte Anbindungsreaktion durch eine leichtere Abgabe des Natriumions im Vergleich zum Proton.

Die Adsorption der Farbstoffe nach Additivbeaufschlagung unterscheidet sich in den ersten Minuten nicht von einer Adsorption ohne Additiv, unabhängig davon, ob es sich um das Salz oder die entsprechende Säure handelt. Zunächst hindert das Additiv den Farbstoff weder in der Adsorption noch in der Diffusion. Erst bei hoher Belegung ist eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit zu erkennen. Der hier zu beobachtende Effekt ist vergleichbar mit der Adsorption im sehr guten Lösungsmittel Toluol in Abschnitt 4.2.1. Durch eine langsamere Adsorption wird die Anordnung der Moleküle möglicherweise regelmäßiger. Denkbar ist auch, dass die auf der Oberfläche vorliegenden Additive zu einer günstigen Ausrichtung der Farbstoffmoleküle beitragen. Eine durch die Additive begünstigte optimierte räumliche Orientierung der Farbstoffmoleküle vergrößert ihre

Bedeckungsdichte, die Lichtabsorption wird erhöht und die Effizienz der Zelle verbessert sich.² Durch das Desorptionsverhalten der Additivmoleküle im Verlauf des Spülvorgangs ist allerdings nicht sicher gestellt, dass die Oberfläche nach einer Additivbeaufschlagung vollständig mit Molekülen bedeckt ist. Eine vollständige Bedeckung der Oberfläche durch Farbstoff- bzw. Additivmoleküle ist notwendig, um einen Kurzschluss zu vermeiden, der dann entsteht, wenn Lochleitermaterial mit dem Titandioxid in Kontakt kommt. Die kleinen Additivmoleküle sollen mögliche Löcher in der Farbstoffmonolage schließen. Da auch die Farbstoffe durch Ethanol von der Oberfläche gespült werden (Abschnitt 4.2.1), ist eine Beaufschlagung durch ein Additiv nach Farbstoffinfiltration nicht möglich.

4.3 Kinetische Modellierung, Interpretation der einzelnen Wirkmechanismen und Abgleich mit Transmissionsmessungen bzw. Zelleffizienzen

Im Folgenden sollen die ATR-Ergebnisse durch eine mathematische Beschreibung noch eingehender interpretiert werden. Die zu Grunde liegende Theorie zur Simulation ist in Abschnitt 3.3 detailliert beschrieben. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Absicherung der bei Einsatz der Durchflusszelle erhaltenen Messergebnisse durch eine alternative Messmethode, zum Beispiel der IR-Transmissionsspektroskopie. Bei der Herstellung der Solarzelle wird das poröse Material für die Dauer von 12 Stunden in eine Farbstofflösung getaucht. Im Gegensatz dazu ist die Titandioxid-Schicht in der Durchflusszelle einem stetigen Fluss ausgesetzt. Aus diesem Grund wird in einem zweiten Versuch der Infiltrationsprozess nachgestellt. Dabei werden die porösen Schichten auf Silizium-Wafer hergestellt und für definierte Zeiten in Farbstofflösung getaucht. Da diese Schichten auf Silizium-Wafer gefertigt werden, kann in Transmission gemessen werden. Durch diese Versuchsführung wird es möglich zu bewerten, in wie weit ein Versuch in der Durchflusszelle dem tatsächlichen Prozessverlauf entspricht. In Abbildung 4.18 sind die simulierten und gemessenen Kurven der Farbstoffe ID28, ID176 und ID504 aufgetragen. Durch die Auswahl dieser Farbstoffe ist es zunächst möglich, den Einfluss des Ankers auf den Adsorptionskoeffizienten und den Einfluss der Seitengruppen auf die Diffusion zu betrachten. Abbildung 4.18 zeigt, dass die Ergebnisse der ATR- und Transmissionsmessungen eine sehr gute Korrelation aufweisen. Es ist deshalb berechtigt davon auszugehen, dass durch die ATR-Experimente der tatsächliche Sorptionsprozess in Echtzeit dargestellt wird und der auf Grund des Flusses hervorgerufene Fehler sehr gering ist. Zudem muss

²laut Aussage der BASF AG

berücksichtigt werden, dass die manuellen Arbeitsschritte im Verlauf des Experiments zu zeitlichen Fehlern führen, die dagegen in einem ATR-Experiment nicht auftreten. Ein Vergleich der ATR-Ergebnisse mit denen der Simulation ermöglicht die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D und des Adsorptionskoeffizienten k_ρ . Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.5 aufgelistet.

Klar ersichtlich ist in diesem Fall, je größer der Wert des Adsorptionskoeffizienten k_ρ , desto steiler der Anstieg der Adsorptionskurve. Bei einem großen Adsorptionskoeffizienten, also einer schnellen Reaktion des Farbstoffs mit der Oberfläche, ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass der Farbstoff in den oberen Regionen des porösen Materials reagiert. Erst wenn diese Adsorptionszentren befüllt sind, diffundiert der Farbstoff ungehindert in tiefer liegende Regionen des porösen Materials und das Signal steigt gleichmäßig an.

Der Einfluss des Diffusionskoeffizienten zeigt sich auch deutlich im Verlauf der Adsorptionskurve in den ersten Minuten der Messung. Je größer der Diffusionskoeffizient, desto schneller erreicht die Kurve den Bereich des konstant ansteigenden Signals. Aufgrund des exponentiellen Abfalls des evaneszenten Feldes und der daraus resultierenden Tatsache, dass hauptsächlich die Moleküle im Inneren der porösen Schicht (0.5 bis 1 μm) zum Signal beitragen, ist die Messmethode sehr sensibel gegenüber Diffusionseffekten. Diese Eigenschaft wurde auch in der mathematischen Beschreibung des Prozesses berücksichtigt. Es wurde schon erwähnt, dass bestimmte Farbstoffmoleküle abhängig vom Diffusionskoeffizienten schneller als andere in diese sensible Region vordringen, ohne an der Oberfläche der Schicht zu reagieren. Für den Farbstoff ID176 wurde der Diffusionskoeffizient $D = 45 \frac{\mu\text{m}^2}{\text{s}}$ berechnet. Der Wert entspricht ungefähr einem Sechstel des für die reine Lösung bestimmten Werts ($D = 286 \frac{\mu\text{m}^2}{\text{s}}$). Diese Konstante wurde auch für ID28 verwendet, da dieser Farbstoff die gleichen Seitengruppen besitzt und sich nur in der Ankergruppe unterscheidet. Der errechnete Adsorptionskoeffizient für ID28 ist mit $k_\rho = 0.2 \text{ s}^{-1}$ deutlich niedriger als die Werte für ID504 bzw. ID176 (vergleiche Tabelle 4.5). Diese Daten passen sehr gut zu den in Abschnitt 4.2.1 formulierten Aussagen zur Anbindungsgeschwindigkeit der Farbstoffmoleküle. Die berechneten Adsorptionskoeffizienten für ID504 und ID176 sind im Rahmen der erreichbaren Messgenauigkeit als gleich zu betrachten. Das überrascht nicht, da die beiden Farbstoffe strukturgleiche Anker be-

Tabelle 4.5: Berechnete Werte für die Adsorptions- bzw. Diffusionskoeffizienten verschiedener Farbstoffe.

adsorbierter Farbstoff	k_ρ [s^{-1}]	D [$\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
ID176	75	45
ID28	0.2	45
ID504	75	40

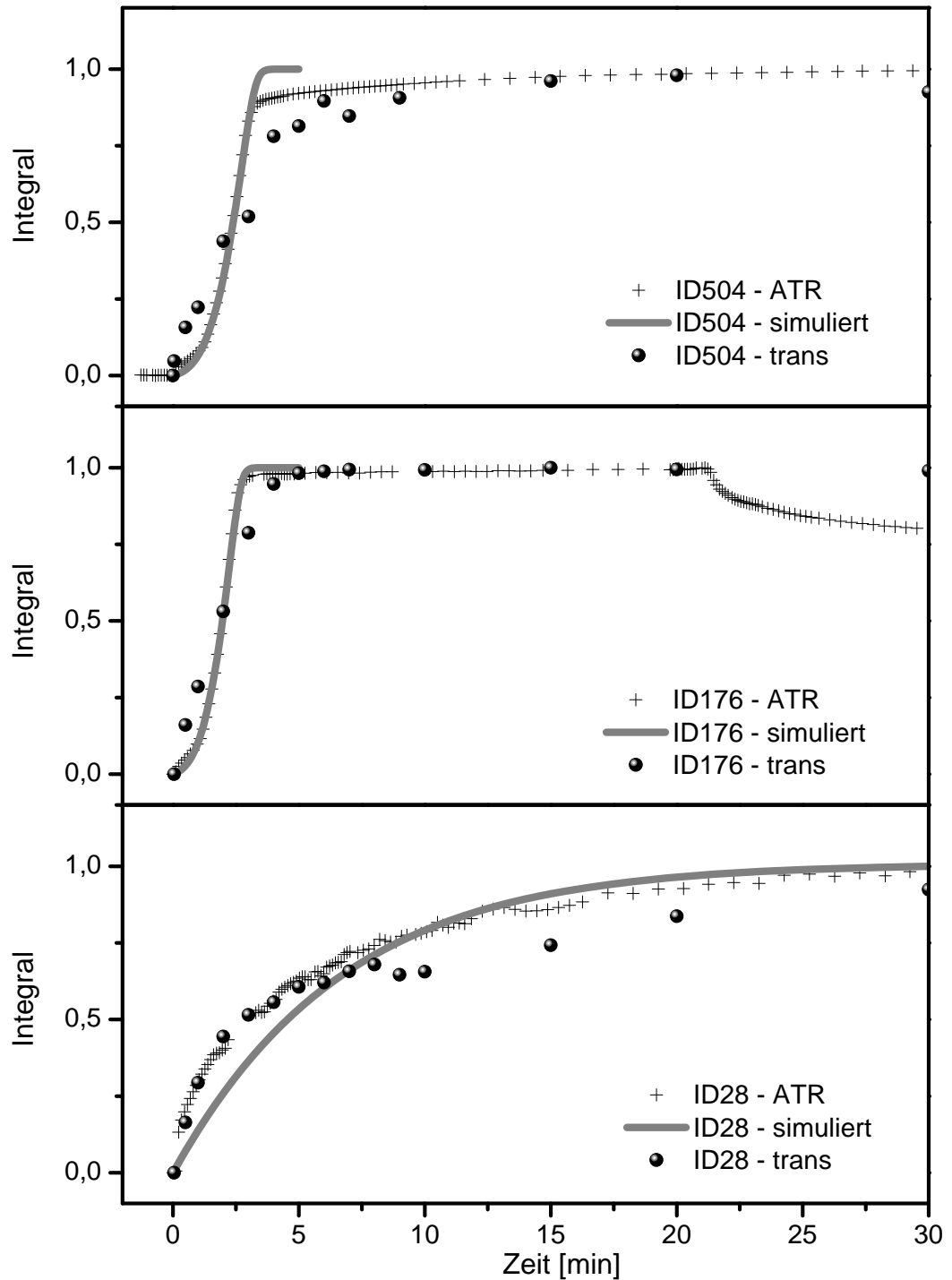


Abbildung 4.18: Vergleich der Ergebnisse aus Simulationsrechnungen, ATR-IR- und IR-Transmissionsmessungen. Eine gute Korrelation der Ergebnisse ist bei allen drei Farbstoffen erkennbar. Mit Hilfe des Simulationsprogramms können der Adsorptions- und Diffusionskoeffizient abgeschätzt werden.

sitzen.

Nicht der Erwartung entsprechen hingegen die berechneten Diffusionskoeffizienten. Aufgrund der unterschiedlichen Seitengruppen in den Molekülen sollte die Berechnung der Diffusionskoeffizienten auch verschiedene Ergebnisse liefern. Dies ist mit $D = 40 \frac{\mu\text{m}^2}{\text{s}}$ für ID504 verglichen mit $D = 45 \frac{\mu\text{m}^2}{\text{s}}$ für ID176 nicht der Fall. Die erwarteten Unterschiede in der Diffusion sind in den Schaubildern der gemessenen Werte bereits zu sehen. Bei hoher Bedeckung wird die Adsorption von ID504 deutlich langsamer als die von ID176. Abbildung 4.18 zeigt allerdings auch, dass vor allem im Bereich annähernd vollständiger Bedeckung die Kurve für die Simulation und die gemessene Kurve nicht unerheblich voneinander abweichen. Abschließend muss man deshalb sagen, dass dieses noch sehr grobe Simulationsmodell für eine erste Betrachtung sehr hilfreich ist. Allerdings ist für die Erfassung kleiner Unterschiede im Adsorptionsverhalten ein verfeinertes Modell notwendig.

Korrelation der ATR-Ergebnisse mit Zelleffizienzen

Ein wichtiger Gesichtspunkt bei der systematischen Untersuchung von Solarzellen ist die Korrelation der chemischen Daten mit den Ergebnissen der elektrischen Charakterisierung. Aus diesem Grund sind in Abbildung 4.19 die ATR-IR-Ergebnisse und die Zelleffizienzen gemeinsam dargestellt. Die Zellen wurden nach Ablauf der unterschiedlichen Infiltrationszeiten der Farbstoffe ID176, ID504 und ID741 gefertigt. Die Titandioxid-Schichten, der p-Leiter und die Elektroden unterscheiden sich in ihrer Herstellung nicht. Diese ersten Ergebnisse zeigen, dass die Effizienzen parallel zur adsorbierten Farbstoffmenge zunehmen.

Wie in Tabelle 4.6 zu sehen, gilt dieser Zusammenhang insbesondere für den Kurzschlussstrom I_{SC} und demzufolge auch für die Effizienz η . Der Kurzschlussstrom ist sehr stark von der Menge der generierten Ladungsträger abhängig. Dies spiegelt die Tatsache wider, dass eine dickere, vollständigere Farbstoffschicht mehr Photonen absorbiert. Im Gegensatz dazu ist die Leerlaufspannung U_{OC} stark von der Energiedifferenz ΔE zwischen dem HOMO des Farbstoffs und dem Leitungsband des Titandioxids abhängig.^{48,147,148} Deshalb bleibt dieser Wert für die jeweilige Zelle nahezu konstant. Für den Füllfaktor FF ist ebenfalls eine Abhängigkeit zu beobachten. Dieser Wert ist definiert als das Verhältnis von maximaler Leistung und dem Produkt von Kurzschlussstrom und Leerlaufspannung. Aus diesem Grund muss dieser Wert bei zunehmendem Kurzschlussstrom sinken. Generell gesprochen ist der Füllfaktor abhängig vom Serienwiderstand der Zelle und somit von der Mobilität der Ladungsträger.

Für die Farbstoffe ID28 und ID176 ist eine gute Übereinstimmung in der Zunahme der Zelleffizienz sofort ablesbar. Im Fall des Farbstoffs ID176 können hauptsächlich durch

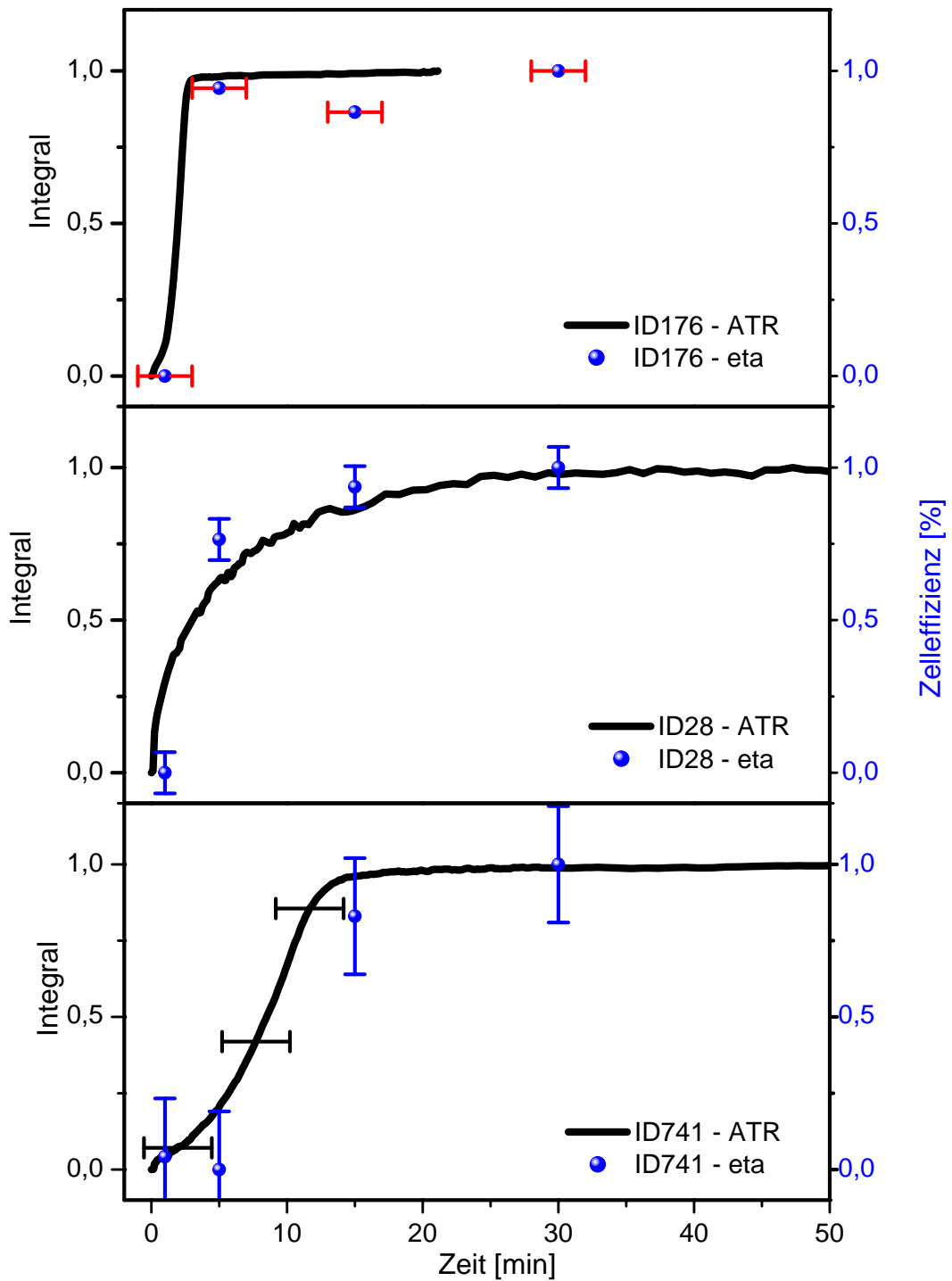


Abbildung 4.19: Korrelation von ATR-Messungen und Zellwerten für die Farbstoffe ID176, ID28 und ID741. Die im ATR-IR-Spektrum stark differierenden Integralkurven spiegeln die unterschiedliche Entwicklung der Zellparameter sehr gut wider.

Tabelle 4.6: Daten der elektrischen Charakterisierung von Zellen mit unterschiedlichen Farbstoffen und nach definierter Infiltrationszeit.

ID176					
Zeit [min]	η [%]	η normiert	I_{SC} [$\frac{mA}{cm^2}$]	U_{OC} in [mV]	FF [%]
1	1.8	0	-4.97	590	63
5	2.0	0.9	-5.92	620	56
15	2.0	0.86	-5.02	620	62
30	2.1	1	-6.07	600	57
ID28					
Zeit [min]	η [%]	η normiert	I_{SC} [$\frac{mA}{cm^2}$]	U_{OC} in [mV]	FF [%]
1	0.10	0	-0.56	380	48
5	0.17	0.76	-0.64	470	60
15	0.18	0.93	-0.76	460	51
30	0.19	1	-0.78	470	53
ID741					
Zeit [min]	η [%]	η normiert	I_{SC} [$\frac{mA}{cm^2}$]	U_{OC} in [mV]	FF [%]
1	0.18	0.04	-0.66	460	61
5	0.13	0	-0.53	410	63
15	1.07	0.83	-4.68	540	43
30	1.26	1	-5.5	560	41

nicht exakte Infiltrationszeiten Fehler entstehen. Aufgrund der sehr schnellen Adsorptionsreaktion des Farbstoffs ID176 steigt die Effizienz sehr schnell an. Selbst eine Minute Unterschied in der Infiltrationszeit kann schon zu einem großen Fehler führen. Diese Tatsache ist als roter Fehlerbalken im Diagramm festgehalten. Die Geschwindigkeit der Infiltrationsreaktion des Farbstoffs ID28 liegt deutlich unter der des Farbstoffs ID176. Aus diesem Grund reagieren die Messwerte und auch die erhaltenen Zellwerte deutlich toleranter auf Fehler in der Infiltrationszeit. Die Korrelation der Werte für ID741 lässt sich zwar in ihrer Tendenz ebenfalls sehr gut verstehen, aber der Gesamtverlauf der Kurve ist nicht zufriedenstellend. Während der Verlauf der Effizienzen im Gesamten zu längeren Infiltrationszeiten verschoben scheint, nimmt der Zellwert nach fünf Minuten Infiltrationszeit sogar wieder ab. Eine Erklärung dafür ist in der Löslichkeit des Farbstoffs ID741 in Dichlormethan und seinem Diffusionsverhalten zu finden. Sowohl der Farbstoff ID176 als auch der Farbstoff ID28 zeigten ein gut reproduzierbares Verhalten in allen Adsorptionsversuchen. Die Ergebnisse des Farbstoffs ID741 hingegen sind weniger gut reproduzierbar. Dieses schlechtere Löslichkeits- und unregelmäßigere Diffusionsverhalten des Farbstoffs ist als Fehlerbalken im ATR-Signal erfasst. Für kurze Infiltrationszeiten fallen diese Effekte weitaus deutlicher ins Gewicht als für eine zwölfstündige Infiltrations-

zeit. Während für den Standardprozess der Fehler in den Zelleffizienzen bei 0.3 % liegt, kann dieser stark zunehmen, wenn kurze Infiltrationszeiten zu Grunde liegen. Einerseits ist es möglich, dass durch Fehler in der Infiltrationszeit selbst die Zellwerte schwanken, andererseits benötigen Agglomerate von Farbstoffmolekülen eine gewisse Zeit bis sie vollständig aufgelöst sind. Dies ist nach 5 bzw. 10 Minuten noch nicht zwingend der Fall, sehr wahrscheinlich aber nach 12 Stunden Infiltrationszeit.

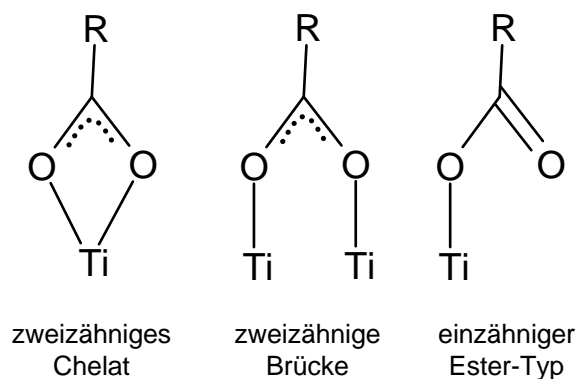
Obwohl insbesondere das Experiment der unterschiedlichen Infiltrationszeiten für den Solarzellenbau noch weiter entwickelt und fundierter erarbeitet werden muss, zeigt es doch deutlich das Potential der spektroskopischen Methode. Durch eine schnelle und einfache in situ Untersuchung der Farbstoffanbindung können gezielt Rückschlüsse auf die Verarbeitbarkeit von entwickelten Farbstoffen geliefert werden. Die Werte, die durch eine spektroskopische Methode erhalten werden, sind auf die Zellwerte übertragbar. Dadurch wird es möglich, Zeit und Ressourcen für eine komplette Zellpräparation einzusparen.

4.4 Anbindungsreaktion von Farbstoffen an poröses Titandioxid

Um die Sensibilisierung von porösem Titandioxid vollständig zu klären, muss der nächste Schritt aus einer detaillierten Betrachtung der Anbindungsreaktion bestehen. Während bei den im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen zeitaufgelösten Messungen das unterschiedliche Verhalten der Moleküle mit Blick auf ihren strukturellen Aufbau verglichen wurde, wird im folgenden Teil auf die Reaktionen eingegangen, die an der Grenzfläche von porösem Titandioxid und Farbstofflösung ablaufen. Wie schon im obigen Abschnitt angesprochen ist der Mechanismus der Anbindung entscheidend für die Anzahl der verbrauchten Adsorptionsstellen und somit für die Menge an adsorbiertem Farbstoff. In der Literatur findet man mehrere Veröffentlichung zur Thematik der Anbindung von kleineren Molekülen.^{92, 149, 150, 152, 153, 154, 162} Eine Übertragung der dort formulierten Erkenntnisse auf komplexere Systeme, wie die Adsorption von vergleichsweise kompliziert aufgebauten Farbstoffmolekülen an Titandioxid, wurde bisher lediglich für Ruthenium-Farbstoffe durchgeführt.^{144, 145, 155, 156, 163, 164}

Wie schon die in den ATR-IR-Messungen erhaltenen Ergebnisse zeigen, ist die Anbindungsreaktion von Farbstoffmolekülen mit Säureanker an Titandioxid eine sehr schnell ablaufende Reaktion. Aus diesem Grund ist der Mechanismus mit den hier zu Verfügung stehenden Methoden nicht bis ins Detail auflösbar. Genauer beschrieben werden soll jedoch die Art der Anbindung. Generell führt die Anbindung von Carbonsäuren an Titandioxid zu einer der in Abbildung 4.20 dargestellten Formen.¹⁵⁵

Abbildung 4.20: Anbindungsformen von Carbonsäuren an Titandioxid. Es kann zwischen einer einzähnigen Esterbindung, einer zweizähnigen Brücke oder einer zweizähnigen Chelatbindung unterschieden werden.¹⁵⁵



Es gilt deshalb zu klären, ob im Fall der hier eingesetzten Farbstoffe eine einzähnige Esterbindung, eine zweizähnige Brücke oder eine zweizähnige Chelatbindung vorliegt. Bekannt ist auch, dass sich die auf der Oberfläche des porösen Titandioxid liegenden Hydroxylgruppen in ihrer Reaktivität unterscheiden.^{138, 139, 140, 158} Deshalb stellt sich die Frage, wie sich die unterschiedliche Reaktivität der Hydroxylgruppen auf die Anbindungsreaktion auswirkt.

Zur genauen Betrachtung der Adsorptionsprozesse von Perylenfarbstoffen wird in dieser Arbeit zunächst die schon besprochene Methode der ATR-IR-Spektroskopie angewendet. Die ATR-IR-Spektroskopie wurde durch die Transmissionsspektroskopie ergänzt und die Infrarotspektren der Farbstoffe und deren an Titandioxid angebundene Form gemessen und verglichen. Die Herstellung der porösen Schichten erfolgt hierfür nicht auf dem ATR-Element, sondern auf einem Silizium-Wafer. Auf der Oberfläche des Silizium-Wafers ist eine 80 Nanometer dicke thermische Oxidschicht, die im IR-Spektrum Signale bei 1082 cm^{-1} und 1256 cm^{-1} erzeugt. Diese Signale können den Absorptionen der transversalen und longitudinalen Phononen zugeordnet werden. Wird allerdings ein Silizium-Wafer als Referenz eingesetzt, so können diese Signale „herausgerechnet“ werden.¹⁵⁷

Während bei den ATR-IR-Messungen der zeitliche Verlauf der Reaktion im Vordergrund steht, können mit Hilfe der Transmissionsmessungen charakteristische Eigenschaften der Schichten, wie zum Beispiel die Charakteristik der Oberfläche, erfasst werden. Ein entscheidender Unterschied besteht darin, dass in den Transmissionsmessungen die Signale der Hydroxylgruppen exakt aufgelöst werden können. Das liegt daran, dass die Hydroxylgruppen in diesem Fall an einer fest-gas-Grenzfläche liegen. Bei den ATR-Messungen in Lösung liegt eine fest-flüssig-Grenzfläche vor. Dadurch werden die Signale der OH-Gruppen stark verbreitert.

Im Folgenden wird zunächst die Reaktivität der Hydroxylgruppen gegenüber der Perylenfarbstoffe betrachtet. In einem nächsten Schritt wird die Anbindungsreaktion bzw.

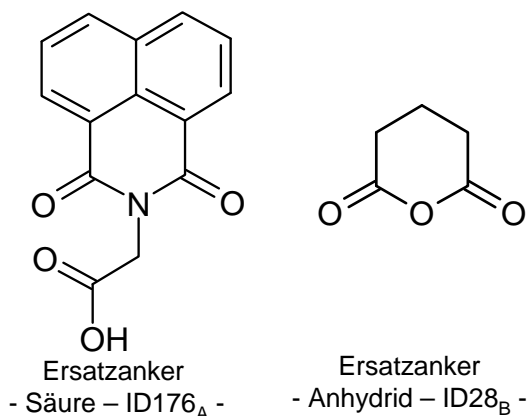


Abbildung 4.21: Ausgewählte Ersatzanker zur Interpretation der IR-Spektren und zur Untersuchung der Anbindungsreaktion von Farbstoffen mit Säurefunktion als Ankergruppe (ID176, ID504 und ID751) und mit Anhydridfunktion als Ankergruppe (ID28).

die Art der Anbindung detailliert betrachtet. Da es sich bei den untersuchten Farbstoffen um komplexe Moleküle handelt, werden zur Auswertung der IR-Spektren die Anker-moleküle als separate und möglichst einfache Baueinheiten untersucht. Die ausgewählten Anker-moleküle sind in Abbildung 4.21 dargestellt.

Anschließend werden sowohl das Anker-molekül der Säure ID176_A und das des Anhydrids ID28_B, als auch das entsprechende Farbstoff-molekül an das poröse Titandioxid angebunden. Um die Interpretation der Spektren zu vereinfachen, werden zusätzliche analytische Methoden angewendet. Einerseits wird die hier als Schwerpunkt-methode verwendete IR-Spektroskopie eingesetzt, andererseits sind auch von der RAMAN-Spektroskopie und der MAS-NMR-Spektroskopie hilfreiche Ergebnisse zu erwarten, da alle diese Methoden geeignet sind, strukturelle Eigenschaften der Moleküle zu charakterisieren.

4.4.1 Reaktivität der TiOH-Gruppen gegenüber Farbstoff-molekülen

In Abbildung 4.22 ist zunächst der integrale Verlauf der Hydroxylgruppen zu sehen. Abbildung 4.23 zeigt das entsprechende ATR-IR-Spektrum. Im Fall der ATR-IR-Messungen sind die Hydroxylgruppen als sehr breite Bande zwischen 3700 cm^{-1} und 3520 cm^{-1} zu beobachten. Das Signal dieser Molekülgruppe nimmt im Gegensatz zu den Farbstoff-banden im Laufe eines Adsorptionsvorgangs ab. Sobald alle Ankerplätze verbraucht sind und sich eine Monolage an Farbstoff auf der Oberfläche ausgebildet hat, ändert sich das Signal nicht mehr. Dieser Sachverhalt ist sowohl im Spektrum als auch in der entsprechenden integralen Darstellung ablesbar. Das Signal der OH-Gruppen ist negativ, da sie bei der Messung des Hintergrundspektrums vorliegen, ihre Anzahl aber im dann folgenden Versuchsverlauf abnimmt. Aufgrund starker Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel Dichlormethan sind die Signale der Hydroxylgruppen stark verbreitert und zu

Abbildung 4.22: ATR-IR-Messungen: Im Graphen ist zu sehen, dass die Integrale und somit die Intensität der TiOH-Gruppen während der Farbstoffadsorption abnimmt, so lange bis eine Monolage an Farbstoffmolekülen besteht. Die Integrale und somit die Intensität der Farbstoffbanden nimmt zu.

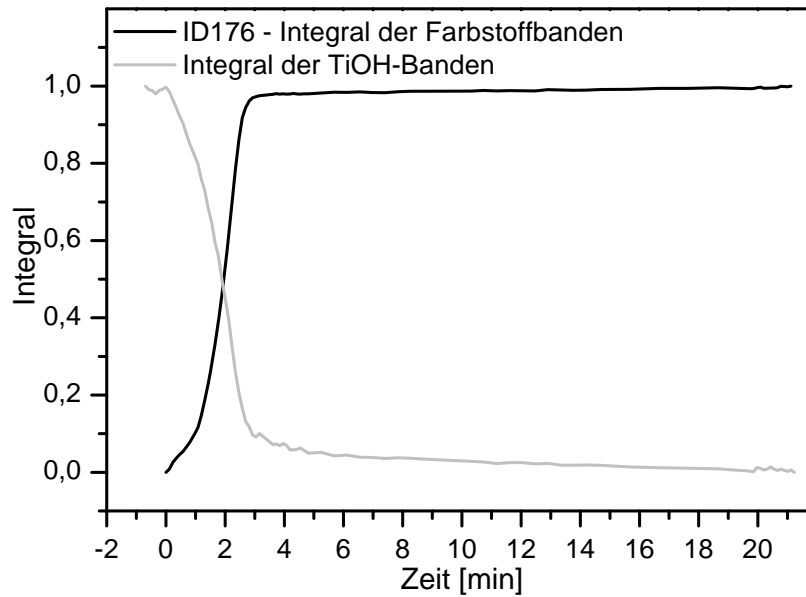
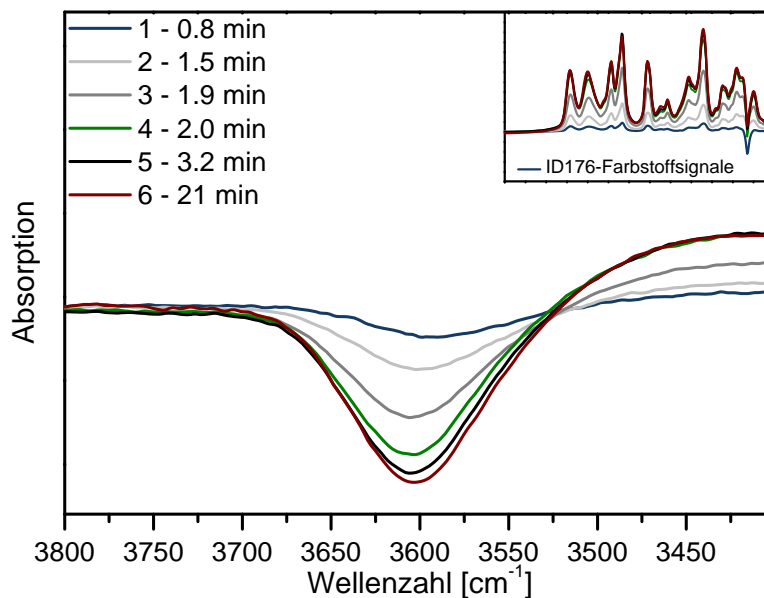


Abbildung 4.23: In diesem Graphen sind die ATR-IR-Spektren der Farbstoffe zwischen 3800 cm^{-1} und 3400 cm^{-1} aufgezeigt. Die nicht aufgelösten TiOH-Banden sind zwischen 3700 cm^{-1} und 3520 cm^{-1} zu beobachten. Ihre Intensität nimmt während der Farbstoffadsorption immer weiter ab.



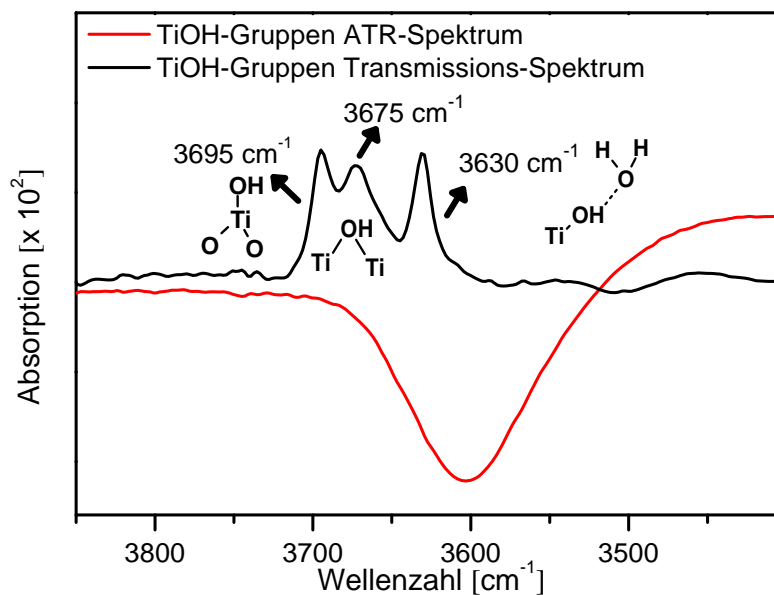


Abbildung 4.24: Vergleich der Transmissions- und ATR-IR-Spektren der porösen Titandioxid-Schichten. Es sind große Unterschiede im Bereich der Hydroxylgruppen zu erkennen.

niedrigeren Wellenzahlen verschoben.^{112,140} Deshalb ist mit der ATR-IR-Spektroskopie zwar der Zusammenhang zwischen Monolagenbildung und Verbrauch der Ankerplätze auf der Titandioxid-Oberfläche zeitaufgelöst nachvollziehbar, aber die Reaktivität der einzelnen Gruppen kann nicht untersucht werden.

In den IR-Transmissionsspektren sind die verschiedenen Hydroxylgruppen, wie schon in Abschnitt 4.1 bei der Grundcharakterisierung der Materialien gezeigt, diskret zu sehen. Ein direkter Vergleich zwischen Transmissions- und ATR-IR-Spektren im Bereich der TiOH-Gruppen ist in Abbildung 4.24 zu sehen. Das Signal bei 3630 cm^{-1} kann der OH-Gruppe zugeordnet werden, die mit einem Wassermolekül auf der Oberfläche wechselwirkt. Die Bande bei 3675 cm^{-1} stellt eine verbrückte Hydroxylgruppe dar, die Bande bei 3695 cm^{-1} wird von terminal gebundenen, freien OH-Gruppen hervorgerufen.¹⁴⁰ Mit Hilfe der Transmissionsspektren ist es deshalb möglich, spezifische Veränderung der Titan-Hydroxylgruppen auf der Oberfläche zu untersuchen. Abbildung 4.25 zeigt den zeitlichen Verlauf der abnehmenden Signale der Hydroxylbanden. In der Reaktivität der Hydroxylgruppen selbst bestehen sichtbare Unterschiede, aber auch in der Fähigkeit der einzelnen Farbstoffe, mit bestimmten Hydroxylgruppen zu reagieren. Zur Verdeutlichung des Sachverhalts ist in Abbildung 4.25 links der Integralverlauf dargestellt und rechts die dazugehörigen Signale im IR-Spektrum.

Das reaktive Verhalten der OH-Gruppen bei der Infiltration des Farbstoffs ID504 ist

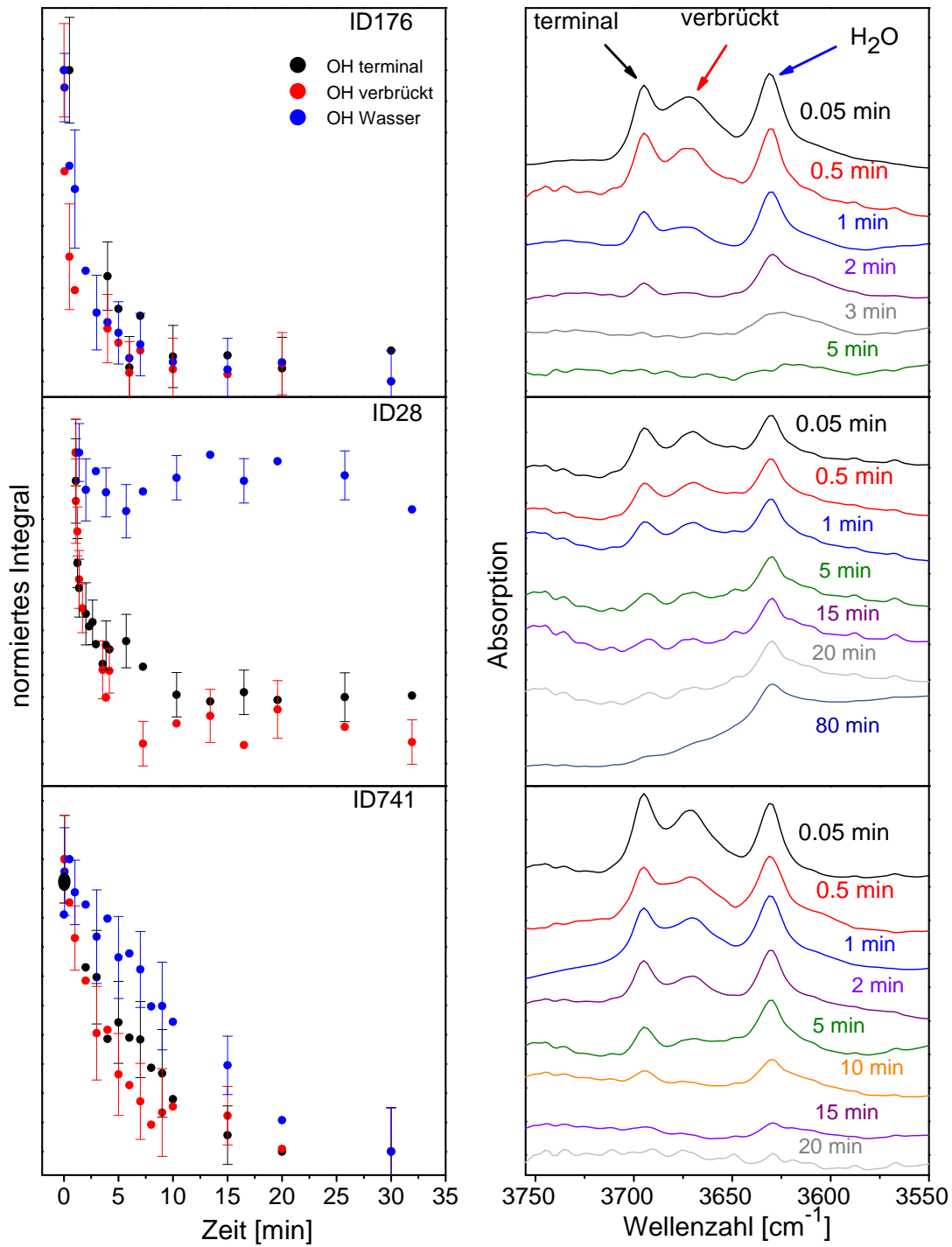


Abbildung 4.25: Verbrauch der TiOH-Gruppen bei der Adsorption von Farbstoffen an Titandioxid, dargestellt als Integral (links) und als Spektrum (rechts). Gemessen wurden Transmissionsspektren auf Silizium-Wafer zu unterschiedlichen Infiltrationszeiten der Farbstoffe.

sehr ähnlich dem Verhalten der OH-Gruppen bei Infiltration von ID176 und ist deshalb hier nicht mehr dargestellt. In der Grafik ist wieder zu sehen, dass alle Farbstoffmoleküle mit den Hydroxylgruppen reagieren. Es ist außerdem deutlich erkennbar, parallel zu den Ergebnissen der ATR-IR-Experimente (Abbildung 4.22), dass bei der Sensibilisierung des Titandioxids eine Monolagenbildung erfolgt. Das Signal der Farbstoffe steigt ab einem gewissen Zeitpunkt nicht weiter an. Dieser Zeitpunkt stimmt mit dem Zeitpunkt des vollständigen Verbrauchs der TiOH-Gruppen überein.

Die Perylene ID176 und ID504 mit Säureanker adsorbieren, wie schon im ATR-Experiment festgestellt, in den ersten 5 bis 10 Minuten der Reaktion vollständig. Alle Hydroxylgruppen reagieren in etwa mit derselben Geschwindigkeit. Für die Farbstoffe ID741 (Säureanker) und ID28 (Anhydridanker) ergibt sich allerdings ein anderes Bild. Am Integralverlauf ist zu erkennen, dass die OH-Gruppe, die mit Wassermolekülen wechselwirkt (3630 cm^{-1}) schwerer verdrängt wird als die terminale (3695 cm^{-1}) oder die verbrückte (3675 cm^{-1}) OH-Gruppe. Bevor das Farbstoffmolekül mit der Hydroxylgruppe eine bindende Wechselwirkung aufbauen kann, muss das über Wasserstoffbrückenbindungen an die OH-Gruppe angebundene Wassermolekül verdrängt werden. Die Säuregruppe des Farbstoffs ID741 benötigt dafür deutlich mehr Zeit als die Säuregruppe der Farbstoffe ID176 bzw. ID504. Im Gegensatz dazu ist es jedoch der Anhydridgruppe des Farbstoffs ID28 nicht möglich, die Wassermoleküle zu verdrängen. Die verbrückte Hydroxylgruppe bei 3675 cm^{-1} reagiert am schnellsten, da sie am schwächsten an die Oberfläche angebunden ist.¹⁴⁰ Sowohl der Farbstoff ID741 als auch der Farbstoff ID28 reagieren vergleichsweise schnell mit dieser Gruppe. Auch die terminale Hydroxylgruppe, sichtbar bei 3695 cm^{-1} , geht mit allen Farbstoffmolekülen schnell eine Reaktion ein. Da die Bindungsstärke zum Titandioxid höher ist als bei der verbrückten OH-Gruppe,¹⁴⁰ reagiert sie etwas langsamer, aber dennoch schneller als die mit Wasser wechselwirkende Hydroxylgruppe. Die Beobachtungen zur Reaktivität einzelner Hydroxylgruppen sind in der Literatur eingehend diskutiert und die in diesen Versuchen gemachten Beobachtungen werden durch die Literatur bestätigt. Mit Wasser wechselwirkende Hydroxylgruppen sind mit Titanzentren geringer Lewis-Azidität verbunden. Hohe Azidität hingegen besitzen die Titanzentren, die mit terminalen und verbrückten Hydroxylgruppen gesättigt sind. Diese Hydroxylgruppen verfügen somit über einen basischeren Charakter als die mit Wasser wechselwirkenden Hydroxylgruppen. Deshalb reagieren sie schneller mit der sauren Ankergruppe.^{138, 139, 158}

Bei einer Reaktion der Anhydridgruppe mit den Hydroxylgruppen ist zu beachten, dass der Anhydridring zunächst keinen sauren Charakter besitzt. Er muss erst geöffnet werden und reagiert deshalb langsamer als die Säuregruppe. Ist der Ring geöffnet, so kann zumindest eine der beiden entstehenden Säuregruppen schnell reagieren.

Der Farbstoff ID741 vermag, wie die Säuren ID504 und ID176, mit allen TiOH-Gruppen zu reagieren. Allerdings ist die Reaktion erst nach 20 Minuten vollständig abgelaufen. Dieser Sachverhalt spricht für eine geringere Reaktivität der Farbstoffmoleküle gegenüber der Titandioxid-Oberfläche, als es bei den Farbstoffen ID504 und ID176 der Fall ist. Beim Vergleich der Molekülstrukturen des Farbstoffs ID741 und des sehr schnell mit allen OH-Gruppen reagierenden Farbstoffs ID504 ist festzuhalten, dass Anker und Seitengruppe gleichartig aufgebaut sind. Die Grundgerüste weisen jedoch markante Unterschiede auf. Es liegt deshalb nahe, die verschiedenartige Grundgerüststruktur der Moleküle als eine der Ursachen für das ungleiche Reaktionsverhalten anzusehen. Der langsamere Ablauf der Anbindungsreaktion lässt die Vermutung zu, dass die Azidität der Säuregruppe herabgesetzt ist im Vergleich zum ID504-Molekül. Dies wird verständlich, wenn man für die Grundgerüstgruppierung im ID741-Molekül eine Elektronen schiebende Wirkung bis in die Säuregruppe hinein annimmt. Neben der in Abschnitt 4.2.1 diskutierten Begründung für die verminderte Reaktionsgeschwindigkeit, die sich auf die Löslichkeit in Dichlormethan, der möglichen Agglomeratbildung und der daraus folgenden verlangsamten Diffusion bezog, ist die herabgesetzte Azidität des Ankers ein weiterer Effekt, der eine langsamer verlaufende Anbindungsreaktion begünstigt.

4.4.2 Anbindung von Farbstoffen mit Säureanker

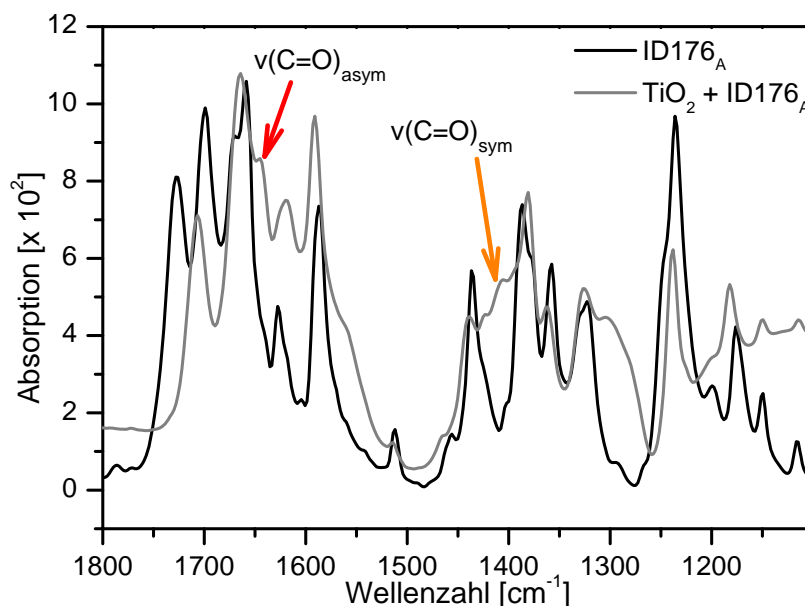


Abbildung 4.26: IR-Spektrum im Fingerprintbereich des Säureankers ID176_A in Reinform und in angebundener Form.

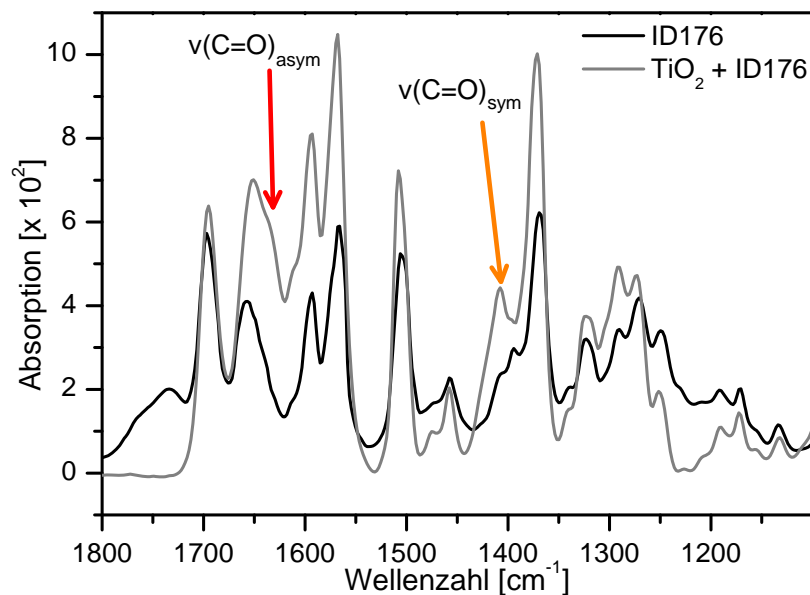


Abbildung 4.27: IR-Spektrum im Fingerprintbereich des Farbstoffs ID176 in Reinform und dessen angebundene Form.

Abbildung 4.26 zeigt die Anbindung des Säureankers ID176_A und in Abbildung 4.27 ist die Anbindung des Farbstoffs ID176 an Titandioxid in Transmission gemessen, dargestellt. In beiden Verbindungen ist zunächst sofort erkennbar, dass die Valenzschwingung der Säurecarbonylgruppe $\nu(\text{C}=\text{O})$ bei 1736 cm^{-1} nach einer Anbindung nicht mehr auftaucht. Desweiteren ist bei 1635 cm^{-1} bzw. 1644 cm^{-1} die antisymmetrische Carboxylatschwingung $\nu(\text{COO}^-)_{\text{asym}}$ zu sehen. Neben der antisymmetrischen Carboxylatschwingung muss auch die symmetrische Carboxylatschwingung $\nu(\text{COO}^-)_{\text{sym}}$ im IR-Spektrum identifiziert werden. Dies ist sowohl beim Säureanker als auch bei dem Farbstoff ID176 bei einer Wellenzahl von 1405 cm^{-1} möglich. Eine entsprechende Esterbande ist laut Literatur bei Wellenzahlen von 1700 cm^{-1} bis 1800 cm^{-1} zu erwarten.^{112,141} Somit ist diese Art der Bindung direkt auszuschließen und es ist davon auszugehen, dass entweder eine zweizählige Brücke oder eine zweizählige Chelatbindung vorliegt. Die Abbildungen 4.28 und 4.29 bestätigen dieses Bild für die Farbstoffe ID504 und ID741, die ebenfalls über eine Säuregruppe an das Titandioxid ankern. Das Signal der Säuregruppe bei 1755 cm^{-1} für ID741 und 1738 cm^{-1} für ID504 ist in angebundener Form nicht mehr zu sehen. Die Signale der asymmetrischen und symmetrischen Carboxylatschwingung sind bei 1633 cm^{-1} und 1410 cm^{-1} für ID504 sowie bei 1635 cm^{-1} und 1415 cm^{-1} für ID741 identifizierbar.

Zusätzlich sind in allen Spektren der angebondenen Form weitere Veränderungen sichtbar. Die Bandenlage ändert sich lediglich in den oben genannten Fällen deutlich. Große

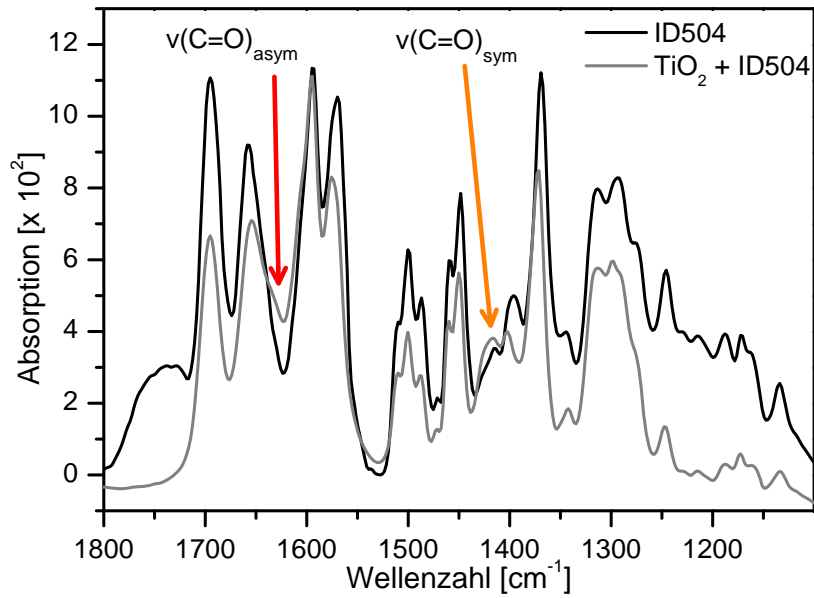


Abbildung 4.28: IR-Spektrum im Fingerprintbereich des Farbstoffs ID504 in Reinform und in angebundener Form.

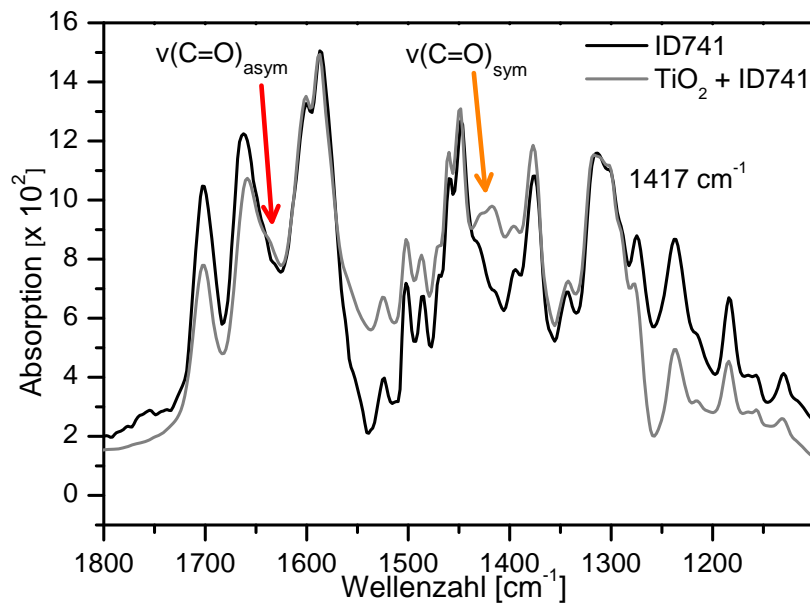


Abbildung 4.29: IR-Spektrum im Fingerprintbereich des Farbstoffs ID741 in Reinform und dessen angebundene Form (rechts).

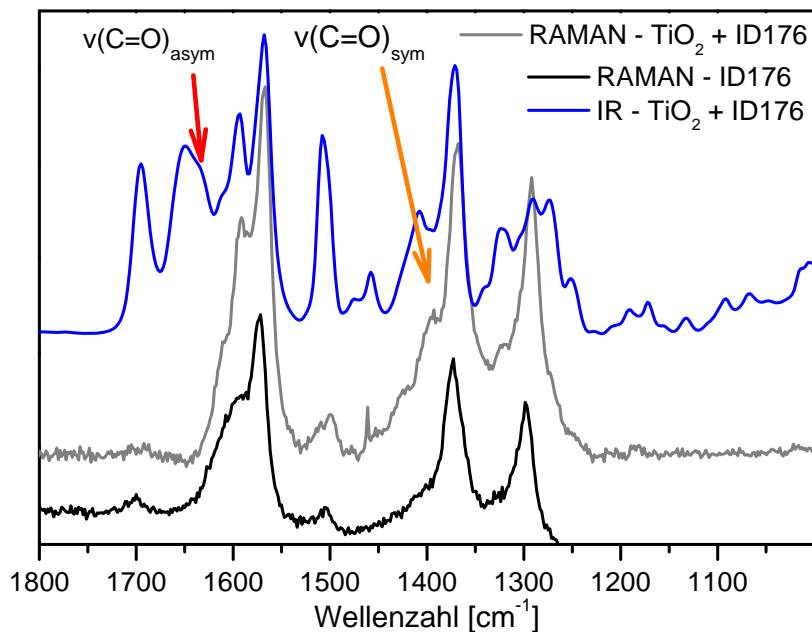


Abbildung 4.30: RAMAN-Spektrum des ID176-Pulvers und dessen angebundene Form, sowie das IR-Spektrum in angebundener Form. Die Lage der symmetrischen Valenzschwingung $\nu(\text{COO}^-)_{\text{sym}}$ bei 1404 cm^{-1} der angebundene Säurefunktion wird bestätigt.

Unterschiede sind allerdings in den relativen Bandenintensitäten zu finden. Diese Änderungen können auf unterschiedliche Anordnungen der Molekülgruppen in angebundener Form im Vergleich zum Pulver hinweisen.

Zweifellos bietet die IR-Spektroskopie sehr gute Möglichkeiten, die Anbindung von Farbstoffen mit Säureanker an Titandioxid zu untersuchen. Darüber hinaus ist es stets wichtig und wünschenswert, die erhaltenen Ergebnisse mit denen mit anderen Methoden gewonnenen zu untermauern. Deshalb wurde zunächst die der IR-Spektroskopie komplementäre Methode der RAMAN-Spektroskopie herangezogen. Die Auswahlregel für die Anregung von Schwingungen ist hier nicht das sich ändernde Dipolmoment (siehe Abschnitt 3.2.1), sondern die Polarisierbarkeit der Molekülbindung zwischen den schwingenden Atomen. Bei einer RAMAN-Messung ist es möglich, dass die symmetrische Valenzschwingung der angebundener Farbstoffmoleküle im Spektrum sichtbar wird, während sie im IR-Spektrum zwischen vielen weiteren Schwingungen nur schwer zu identifizieren ist. Abbildung 4.30 zeigt das RAMAN-Spektrum des ID176-Pulvers und dessen angebundener Form sowie das schon bekannte IR-Spektrum des angebundener ID176. Deutlich zu sehen sind im RAMAN-Spektrum des Farbstoffpulvers (schwarz) die Valenzschwingungen $\nu(\text{C}=\text{C})$ bei Wellenzahlen von 1593 cm^{-1} , 1566 cm^{-1} und 1369 cm^{-1} , sowie eine symmetrische Deformationsschwingung $\delta(\text{CH}_2)_{\text{aliph}}$ der aliphatischen Reste von ID176. Die asymmetrischen Schwingungen und die Carboxylatschwingungen der Ketogruppen sind, wie erwartet, nicht sichtbar. Lediglich die symmetrische Carboxylatschwingung der Ketogruppe bei 1697 cm^{-1} lässt sich erahnen. Diese Schwingungen sind auch im RAMAN-Spektrum der angebundener Form (grau) zu finden. Zusätzlich ist bei Wellen-

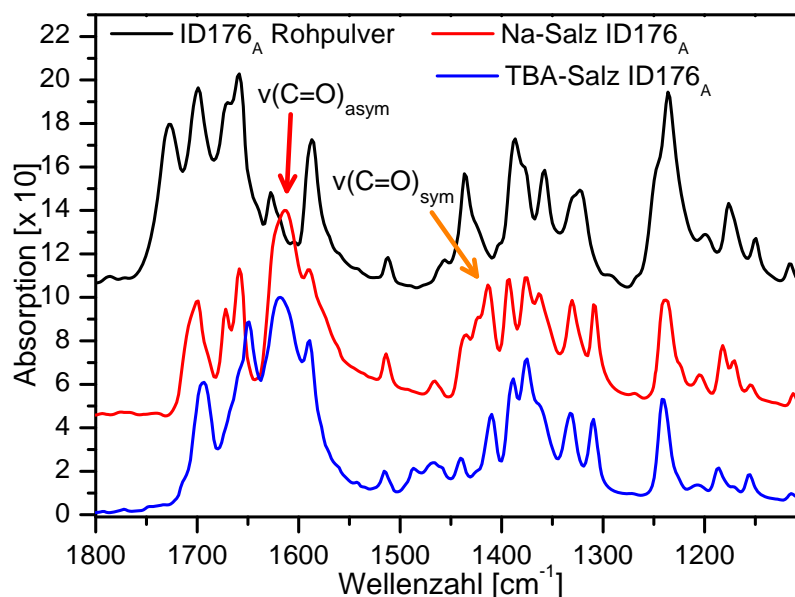


Abbildung 4.31: IR-Spektren des Säureankers im Fingerprintbereich und dessen Salze.

zahlen von 1404 cm^{-1} die symmetrische Carboxylatschwingung identifizierbar. Mit der RAMAN-Spektroskopie ist also es möglich, das im IR-Spektrum teilweise von weiteren Banden überdeckte Signal der symmetrischen Carboxylatschwingung zu identifizieren und so die Ergebnisse aus den IR-Experimenten zu bekräftigen. Messungen mit dem Säureanker waren in diesem Fall nicht möglich, da durch starke Fluoreszenz der Moleküle sämtliche RAMAN-Signale überdeckt wurden.

Während die Unterscheidung zwischen einer Esterbindung einerseits und der Brücke bzw. dem Chelat andererseits über IR-Spektren schnell und eindeutig möglich ist, ist die Differenzierung zwischen Brücke und Chelat nicht trivial. Die Carboxylatschwingung der Esterbande liegt für gewöhnlich bei sehr viel höheren Wellenzahlen, da die Elektronendichte der C=O-Bindung sehr viel größer ist als bei der ursprünglichen Säuregruppierung.¹⁴⁵

Bei der Untersuchung der Anbindung von Ruthenium-Farbstoffen wird zur Unterscheidung von Chelat und Brücke die Differenz $\Delta\nu = \nu_{asym} - \nu_{sym}$ der antisymmetrischen und symmetrischen Carbonylschwingung berechnet. Ist $\Delta\nu$ der angebondenen Form deutlich kleiner als für die entsprechende ionische Form der Säure, so liegt ein zweizähniges Chelat vor. Entspricht der Unterschied der symmetrischen und antisymmetrischen Schwingung ungefähr dem des Salzes, handelt es sich um eine zweizählige Brücke.¹⁵⁹ In ab initio Rechnungen wurde festgestellt, dass sich durch den sich ändernden Winkel der C-O-C-Bindung im Fall einer Brücke bzw. eines Chelats sich auch die Frequenzen der Schwingungen ändern.¹⁶⁰ Zur genaueren Identifikation der vorliegenden Bindung wurden deshalb aus dem Säureanker das entsprechende Natriumsalz und zur Stützung der Er-

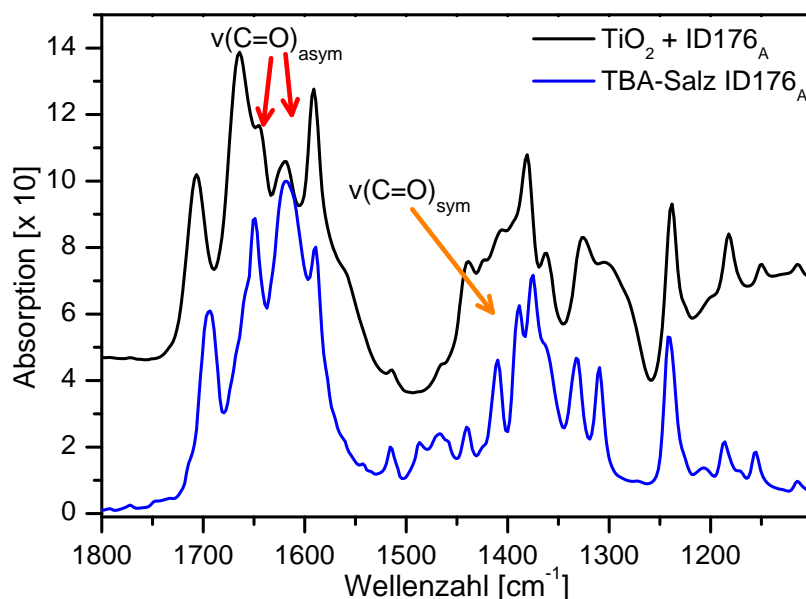


Abbildung 4.32: IR-Spektren im Fingerprintbereich der an Titandioxid angebundene Form des Säureankers im Vergleich zu dessen Salz.

ergebnisse zusätzlich das Tertbutylammonium-Salz hergestellt. Abbildung 4.31 zeigt den Säureanker und die beiden gebildeten Salze. Abbildung 4.32 zeigt den Fingerprintbereich des Spektrums des Säureankers und die angebundene Form im Vergleich zum gebildeten TBA-Salz. Sowohl bei der Bildung des Natrium-Salzes als auch der Bildung des Tertbutylammonium-Salzes ist bei 1615 cm^{-1} die antisymmetrische Carboxylatschwingung sehr deutlich zu sehen. Die symmetrische Carboxylatschwingung ist bei 1410 cm^{-1} erkennbar. Diese Signale sind nicht auf Reste des Natriumhydroxids bzw. des Tertbutylammoniumhydroxyd zurückzuführen. Die Differenz $\Delta\nu_{asym-sym}$ der Schwingungen beträgt 205 cm^{-1} . In Abbildung 4.32 ist zu sehen, dass die symmetrische Carboxylatschwingung des an Titandioxid angebondenen Säureankers bei gleicher Wellenzahl liegt wie die des Salzes. Die Lage der antisymmetrischen Schwingung ist mit 1645 cm^{-1} allerdings davon verschieden. Deshalb ist die Differenz $\Delta\nu_{asym-sym}$ mit 235 cm^{-1} etwas größer als beim Salz. Der Unterschied beträgt aber lediglich 30 cm^{-1} . Wie im obigen Abschnitt diskutiert, müsste die Differenz bei einer Chelat-Bindung deutlich kleiner sein als die Differenz bei den entsprechenden Salzen. Da der Abstand zwischen antisymmetrischer und symmetrischer Bande aber sogar geringfügig höher ist, liegt der Schluß nahe, dass eine zweizählige Brücke vorliegt. Dies ist zudem von Vittandini nach durchgeführten ab initio Berechnungen als die stabilste Form benannt worden.¹⁶¹ Zusätzlich decken sich die in dieser Arbeit vorgenommenen Schlussfolgerungen mit den Überlegungen von K. Lee und K. Srinivas zur Anbindung von Ruthenium-Komplexen bzw. Carbonsäuren an Titandioxid.^{155,162}

4.4.3 Anbindung von Farbstoffen mit Anhydridanker

Auch die Anbindung von Farbstoffmolekülen mit Anhydridfunktion als Ankergruppe wurde zunächst mit Hilfe des Ersatzmoleküls Glutarsäureanhydrid (ID28_B) untersucht. Wie in Abbildung 4.33 zu sehen, konnten in zwei Versuchen unterschiedliche Ergebnisse erhalten werden, je nach Infiltrationszeit. Die zunächst als widersprüchlich erscheinenden Ergebnisse ermöglichen Rückschlüsse auf den Mechanismus der Anbindung. Schon das vorgelegte Glutarsäureanhydridpulver (Ersatzanker ID28_B) liegt nicht in reiner Form vor. Wie in Abbildung 4.34 zu sehen, ist das Anhydrid durch Hydrolyse teilweise zu Glutarsäure reagiert.

Neben den symmetrischen und asymmetrischen Carboxylatschwingungen $\nu(\text{C}=\text{O})$ bei 1805 cm^{-1} und 1755 cm^{-1} ist bei 1699 cm^{-1} das Carboxylatsignal der Säuregruppe zu sehen. Anhand dieser Erkenntnis können auch Signale im Spektrum der an Titandioxid angebondenen Form zugeordnet werden. In beiden Spektren der angebondenen Formen (orange und rot) sind die Signale des Anhydrids vollständig verschwunden und bei 1545 cm^{-1} ist das Signal der antisymmetrischen Carboxylatschwingung $\nu(\text{COO}^-)$ der angebondenen Ankergruppe identifizierbar. Im Fall einer Infiltration von nur zwei Stunden bindet das Glutarsäureanhydrid nicht vollständig an (rote Kurve) und es ist noch das Signal einer freien Säuregruppe bei 1699 cm^{-1} zu sehen. Bei einer Infiltrationszeit von sechs Stunden (Kurve in orange) hat diese fast vollständig reagiert.

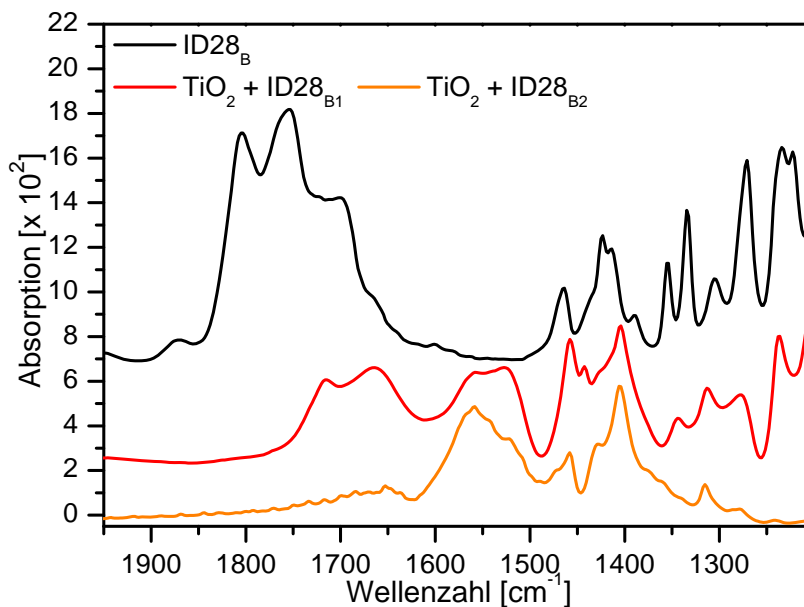


Abbildung 4.33: Das Pulverspektrum von Glutarsäureanhydrid und die Spektren verschiedener, angebondener Formen (mit ID28_{B1} = 2 Stunden und ID28_{B2} = 6 Stunden Infiltration).

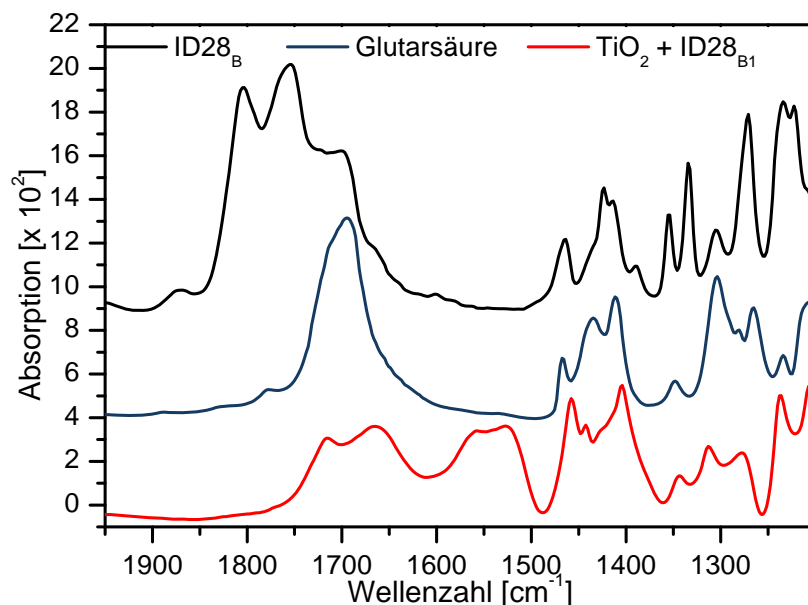


Abbildung 4.34: In diesem Bild ist das Spektrum des Ersatzankers ID28_B neben seiner angebondenen Form zu sehen (ID28_{B1} = 2 Stunden Infiltration). Mit Hilfe des Glutarsäurespektrums können die Signale bei 1699 cm⁻¹ und 1545 cm⁻¹ zugeordnet werden.

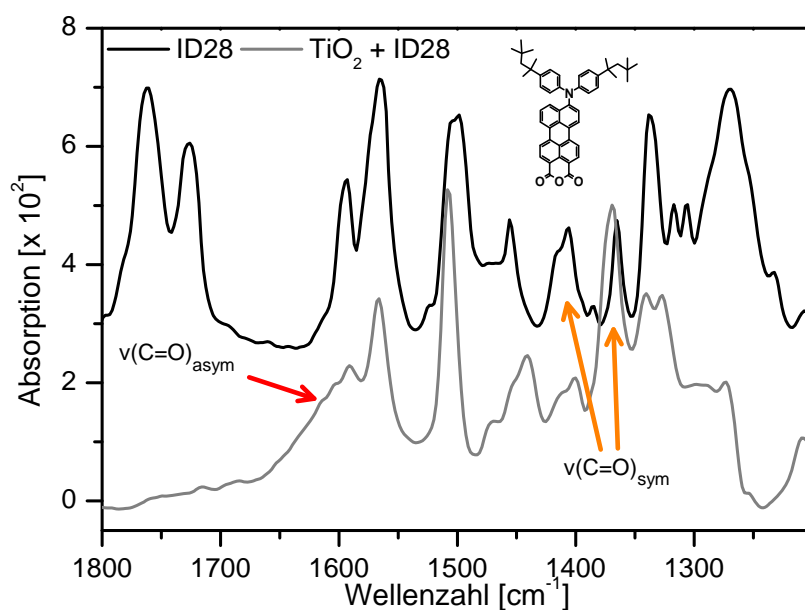
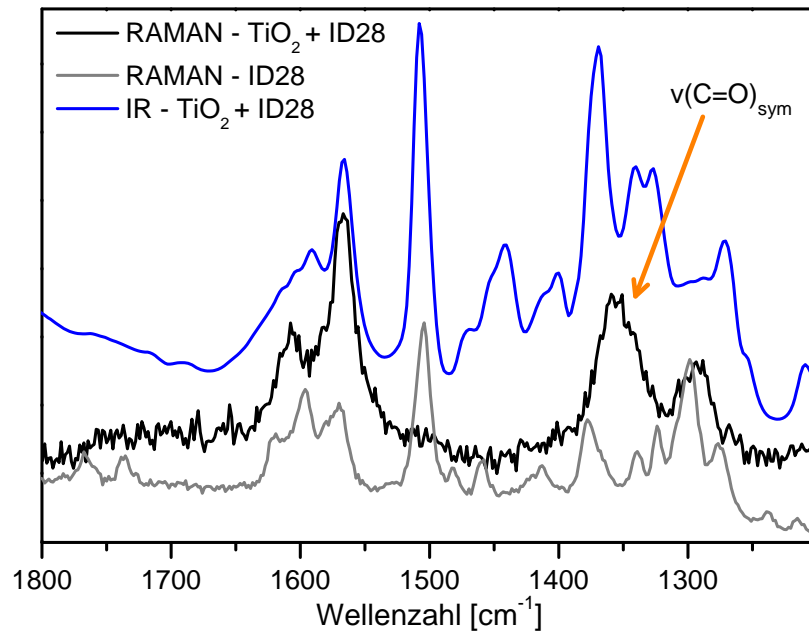


Abbildung 4.35: IR-Pulver-Spektrum im Fingerprintbereich des Farbstoffs ID28 mit Anhydridfunktion als Anker in Reinform (schwarz) und die an Titan-dioxid angebundene Form (grau).

Abbildung 4.36:
RAMAN-Spektrum
des ID28-Pulvers
und dessen angebundener Form, sowie
das IR-Spektrum in
angebundener Form.



Nach einer erfolgreichen Anbindung des Ersatzankers ID28_B wurde auch der Farbstoff ID28 an Titandioxid angebinden. Die Untersuchung dieser Anbindung gemessen in Transmission ergibt das in Abbildung 4.35 dargestellte Bild. Vergleichbar mit der Anbindung des Ersatzankers Glutarsäureanhydrid sind die symmetrische und antisymmetrische Carboxylatschwingung des Anhydridrings bei 1763 cm^{-1} und 1726 cm^{-1} im Spektrum des an Titandioxid angebindenen Farbstoffs vollständig verschwunden und der Anhydrid-Ring ist somit geöffnet. Die antisymmetrische Carboxylatschwingung vorliegt vermutlich als breite Schulter bei 1615 cm^{-1} vor. Eine Zuordnung der symmetrischen Carboxylatschwingung gestaltet sich ebenfalls schwierig. Einerseits kann die neu entstandene Bande bei 1440 cm^{-1} eine Carboxylatschwingung darstellen. Andererseits ist auch das Signal bei 1369 cm^{-1} denkbar, da es stark an Intensität gewonnen hat. Die entsprechenden RAMAN-Messungen liefern dazu keinen klärenden Hinweis. Wie in Abbildung 4.36 zu sehen, ist das Signal bei 1360 cm^{-1} deutlich angewachsen. Die Vermutung liegt also nahe, dass hier eine symmetrische Carboxylatschwingung liegt. Mit hinlänglicher Sicherheit kann dies allerdings nicht gesagt werden.

Die Anbindung des Anhydrids an das Titandioxid ist, wie in Abschnitt 4.2.1 schon diskutiert, ein deutlich langsamerer Prozess als die des Farbstoffs mit Säurefunktion als Anker. Deshalb besteht die Möglichkeit, den Prozess, anders als bei der Anbindung einer Säurefunktion, über infrarotspektroskopische Methoden Schritt für Schritt nachzuvollziehen. Als gängige Modellvorstellung zur Anbindungsreaktion wird in der Literatur zunächst die Öffnung des Anhydrid-Rings und die Ausbildung zweier Carbonsäuregruppen angenommen, die dann mit der Titandioxid-Oberfläche reagieren.^{154,150} Der Nach-

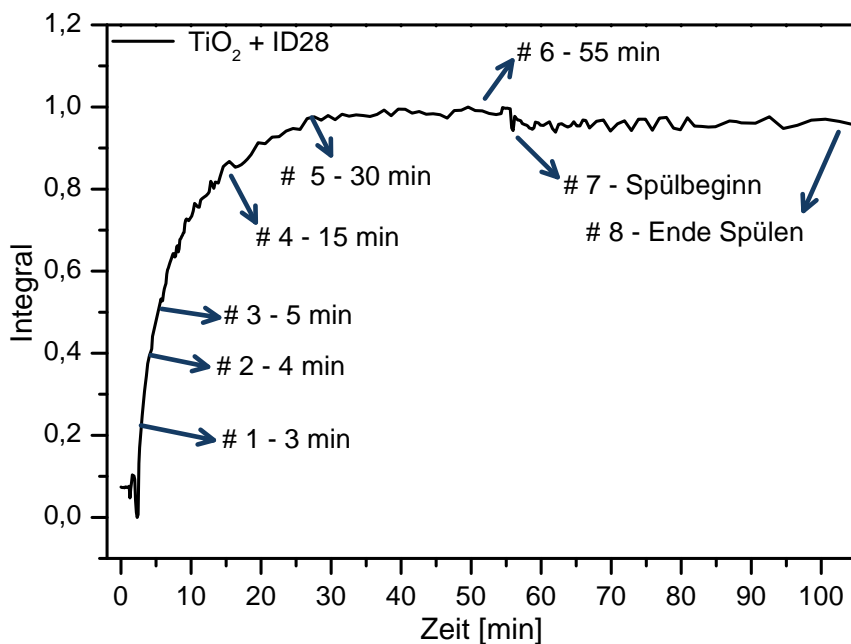


Abbildung 4.37: Integral der Farbstoffadsorption des Anhydrids ID28. Die markierten Stellen zeigen an, welche Spektren zur Beschreibung des Anbindungsmechanismus genauer untersucht wurden.

weis einer freien Säuregruppe bei unvollständiger Anbindung des Ersatzankers Glutar säureanhydrid kann als Beleg für die erfolgte Ringöffnung gewertet werden. Hierbei ist zu beachten, dass diese zunächst gebildete Säuregruppe ebenfalls deutlich langsamer reagiert als die einzelne Säuregruppe des Farbstoffs ID176. Eine Erklärung dafür ist die Tatsache, dass die erste Säuregruppe der ehemaligen Anhydridfunktion noch vollkommen uneingeschränkt und schnell reagieren kann. Die zweite Säurefunktion hingegen scheint durch die Anbindung der ersten deutlich in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt zu sein. Sowohl die Orientierung dieser funktionellen Gruppe als auch die zur Verfügung stehenden Ankerplätze sind vollständig von der Umgebung des ersten Ankerplatzes abhängig. Aus diesem Grund muss das Molekül vor einer zweiten Bindungsknüpfung in einer geeigneten Konformation vorliegen.

Aufgrund der zeitlichen Auflösung der ATR-IR-Messungen sind zum Mechanismus der Anbindung detailliertere Aussagen möglich. Dazu wurden aus den ATR-IR-Messungen für gezielt ausgewählte Stellen der Integralkurve Spektren dargestellt und miteinander verglichen. Siehe dazu Abbildung 4.37.

Die Auswahl wurde so getroffen, dass für den Reaktionsverlauf repräsentative Spektren vorliegen. Die Spektren 1 bis 2 spiegeln den Beginn der Adsorptionsreaktion bei geringer Belegung der Oberfläche wider. Das Spektrum 3 zeichnet ein Bild hoher Sättigung, Spektrum 4 zeigt die praktisch vollständige Monolage und Spektrum 5 stellt die Monolage nach weiteren zwanzig Minuten Reaktionszeit dar. Während und nach dem Spülvorgang werden die Spektren 6 und 7 entnommen. Die Änderungen der Signale in all diesen Spektren liefern Informationen über die Anbindungsreaktion. In den Abbildungen

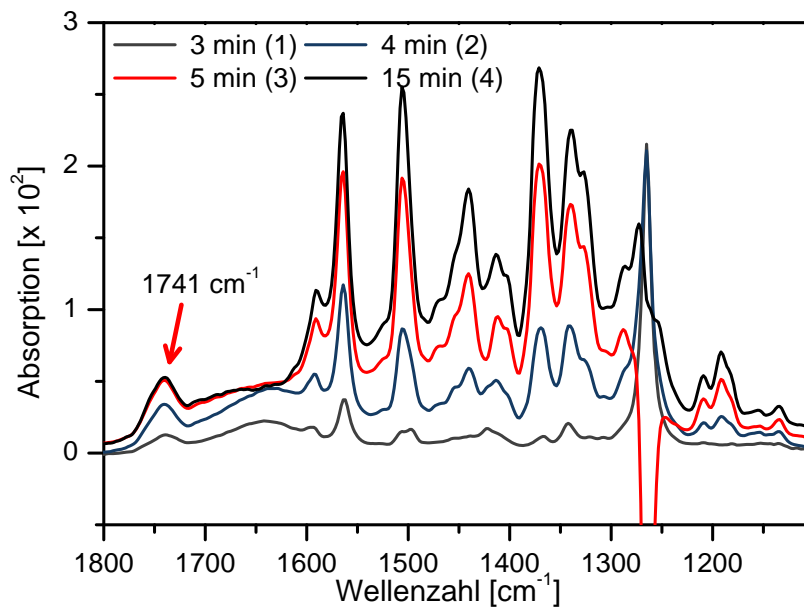


Abbildung 4.38: ATR-IR-Spektren der Anhydridadsorption ID28 in den ersten 15 Minuten.

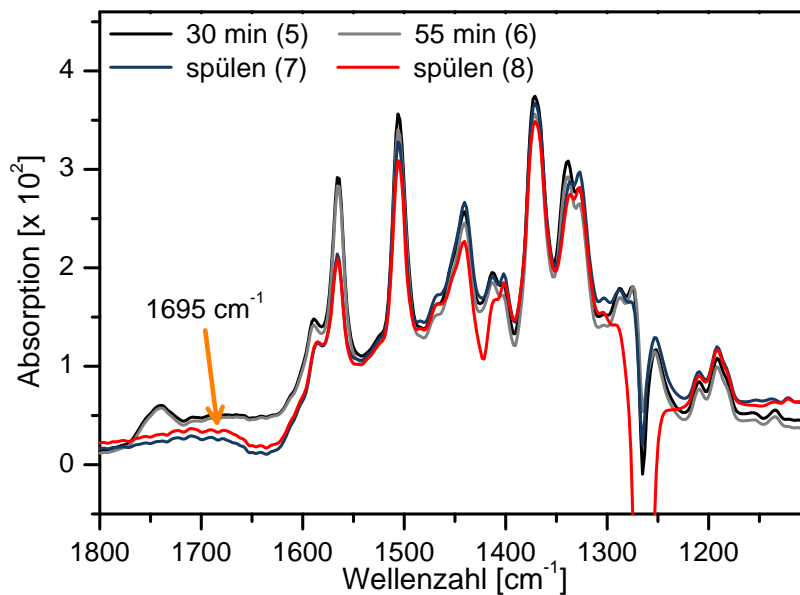


Abbildung 4.39: ATR-IR-Spektren der Anhydridadsorption der Minuten 30 und 55 bzw. dem Spülvorgang mit Dichlormethan.

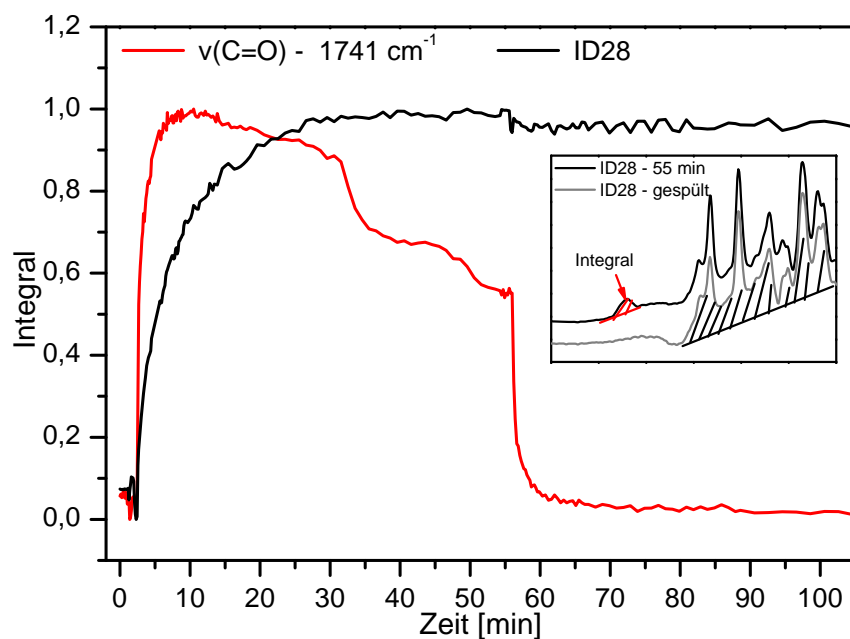


Abbildung 4.40: Verlauf der berechneten Integrale der neu entstandenen Carboxylatspezies und der Adsorption des Farbstoffs ID28 an Titan-dioxid. Integriert wird für das Signal bei 1741 cm^{-1} nur ein spezieller Bereich des Spektrums, siehe Zeichnung im kleinen Kasten.

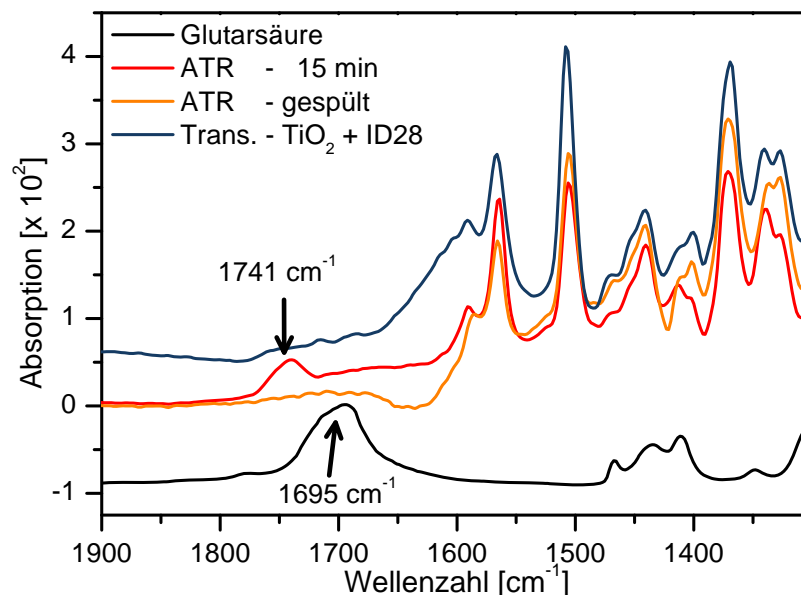
4.38 und 4.39 sind die ausgewählten Spektren dargestellt.

In Abbildung 4.39 ist zunächst wieder zu sehen, dass der Ring des Anhydrids geöffnet wurde und die Carboxylatschwingungen der Anhydridfunktion deshalb bei 1763 cm^{-1} und 1726 cm^{-1} nicht mehr sichtbar sind. Zusätzlich ist bei 1741 cm^{-1} ein neues Signal entstanden, das im Verlauf der Reaktion zunächst stark zunimmt. So lange Farbstoffmoleküle durch den konstanten Fluss der Farbstofflösung nachgeliefert werden, bleibt dieses Signal im weiteren Verlauf des Versuchs nahezu konstant. Wird die Farbstofflösung durch reines Lösungsmittel ersetzt, nimmt dieses Signal, wie in Abbildung 4.39 zu sehen, wieder ab. Im Gegensatz dazu entsteht allerdings eine breite Schulter bei 1695 cm^{-1} . Diese neu entstandenen Signale können verschiedenen Carboxylatbindungen zugeordnet und später genau identifiziert werden (s.u.).

Die Änderung des Signals bei 1741 cm^{-1} ist als Integralverlauf dargestellt, siehe Abbildung 4.40. Die Darstellung der Änderung des Signals der zweiten Carboxylatbindung wird hier nicht gezeigt, da kein sinnvolles Integral gebildet werden kann. Deutlich zu sehen ist, dass das Signal der Carboxylatgruppe in den ersten Minuten der Anbindungsreaktion sehr schnell ihr Maximum erreicht, und zwar deutlich schneller als die Menge an Farbstoff auf der Oberfläche zunimmt. Die Anzahl der Carboxylatspezies (rote Kurve) nimmt bei hoher Bedeckung langsam ab und sobald die Monolage an ID28-Farbstoffmolekülen erreicht ist, sinkt das Signal sehr deutlich. Sobald der Spülvorgang mit Dichlormethan beginnt, sinkt das Signal bis auf null ab, ebenfalls zu sehen im Spektrum.

Es entsteht also im Reaktionsverlauf eine unbeständige Carboxylatspezies (1741 cm^{-1})

Abbildung 4.41: IR-Spektren der Anbindung des Farbstoffs ID28 an Titandioxid. Im ATR-IR-Versuch entstehen je nach Versuchszeit unterschiedliche Carboxylatverbindungen, die nach abgeschlossener Reaktion, ähnlich wie im Transmissionsexperiment, in deutlich geringerer Zahl nachweisbar sind.



und gegen Ende der Reaktion eine zweite (1695 cm^{-1}), nicht so deutlich detektierbare Spezies. In Abbildung 4.41 wird ein Vorschlag zur Identifikation der Carboxylatverbindungen geliefert, indem die IR-Spektren verschiedener Anbindungsformen und entsprechende Referenzspektren gegenüber gestellt werden.

Das Signal bei 1741 cm^{-1} kann einer einzähnigen Esterbindung des Farbstoffmoleküls an Titandioxid zugeordnet werden (vergleiche Abbildung 4.20).^{112,141,145,155} Der Anhydridring öffnet sich analog zur Hydrolyse des Glutarsäureanhydrids und Säurefunktionen entstehen. Diese beiden Säuregruppen können jetzt mit den Hydroxylgruppen der Titandioxid-Oberfläche reagieren. Während die eine Säuregruppe schnell einen geeigneten Ankerplatz findet, muss die zweite Gruppe erst passend orientiert sein, bevor eine Bindungsknüpfung stattfinden kann. Es ist möglich, dass lediglich ein Ankerplatz für eine Esterbindung erreichbar ist. Denkbar ist auch, dass die Orientierung zu einer zweiten möglichen Ankerstelle zur Ausbildung einer zweizähnigen Brücke aufgrund einer ungünstigen Konformation verhindert oder verlangsamt ist. So bleibt zunächst nur die einzähnige Esterbindung als mögliche Anbindungsform mit einem Signal bei 1741 cm^{-1} . Zu beachten ist in diesem Zusammenhang, dass die Intensität der Esterbande deutlich schneller ihr Maximum erreicht, als die Farbstoffbanden selbst (siehe Integralverlauf in Abbildung 4.40). Während immer weitere Farbstoffmoleküle an der Oberfläche ankernd, entstehen immer wieder neue Säurefunktionen, die zu Esterbindungen weiter reagieren bzw. eine zweizähnige Brücke bilden. Die Esterbindung reagiert im Verlauf des Experiments weiter und bildet eine zweizähnige Brücke, zu sehen am Integralverlauf ab Minute 10. Die Anzahl der neu ankernden Moleküle wird pro betrachtetem Zeitschritt

weniger. Ist die Monolage erreicht bzw. treffen keine weiteren Farbstoffmoleküle mehr auf eine Hydroxylgruppe, um den Anhydridring zu öffnen (Abschnitt zwischen Spektrum 3 und 5), wird das Gleichgewicht zwischen reagierenden Esterbindungen und neu geöffneten Anhydridringen endgültig gestört. Die Anzahl der Ester-Carbonylgruppen beginnt stark abzunehmen. Im Verlauf des Spülvorgangs (Spektrum 6 und 7) verliert das Signal der Esterbindung schließlich seine gesamte Intensität.

Beachtenswert ist die Ausbildung der Schulter bei 1695 cm^{-1} während des Spülvorgangs. Wie in Abbildung 4.41 zu sehen, kann diese Schulter aller Wahrscheinlichkeit nach der Säurefunktion, ähnlich der der Glutarsäure, zugeordnet werden. Mögliche Erklärungen dafür könnten sein, dass die Esterbindung während des Spülvorgangs vollständig weiter zur zweizähligen Brücke reagiert oder wieder von der Oberfläche gelöst wird und sich zur Säuregruppe zurückbildet. Für die ID28-Farbstoffmoleküle sind an der Titandioxid-Oberfläche demnach zwei Anbindungsformen wahrscheinlich:

- Ist das Farbstoffmolekül vollständig an die Oberfläche gebunden, dann benötigt es vier Ankerplätze zur Ausbildung von zwei zweizähligen Brücken.
- Einige wenige Moleküle können nicht mit beiden Säuregruppen anbinden. Sie bilden deshalb eine zweizählige Brücke und eine Säuregruppe. Der Anteil dieser Moleküle ist sehr gering, wie in der schwachen Intensität des Signals in Abbildung 4.41 zu sehen ist.

Eine Esterfunktion als Anbindungsform ist nach den Erkenntnissen aus den Spektren in Abbildung 4.41 nicht stabil und liegt deshalb nicht vor.

Auf der Basis dieser Beobachtungen kann zusammenfassend ein Reaktionsmechanismus der Anbindung eines Farbstoffmoleküls mit Anhydridanker an eine Titandioxid-Oberfläche vorgeschlagen werden. In Abbildung 4.42 ist dieser Vorschlag dargestellt.

Der Farbstoff ID28 diffundiert in das Porensystem und der Anhydridanker öffnet sich aufgrund der Wechselwirkung mit den TiOH-Gruppen des porösen Systems. Es bilden sich zwei Säuregruppen aus, die nicht unabhängig voneinander reagieren. Die zuerst reagierende Gruppe bindet schnell und vollständig über eine zweizählige Brücke an die Titandioxid-Oberfläche an.

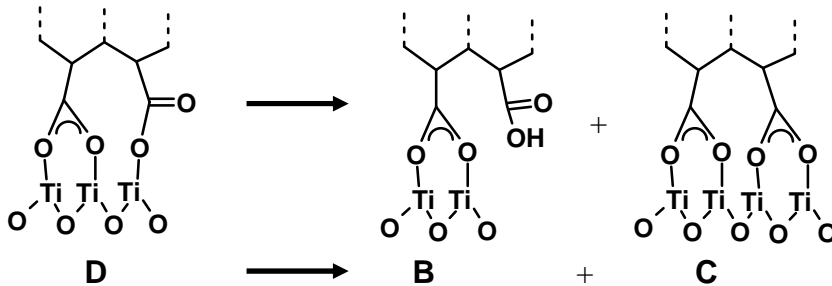
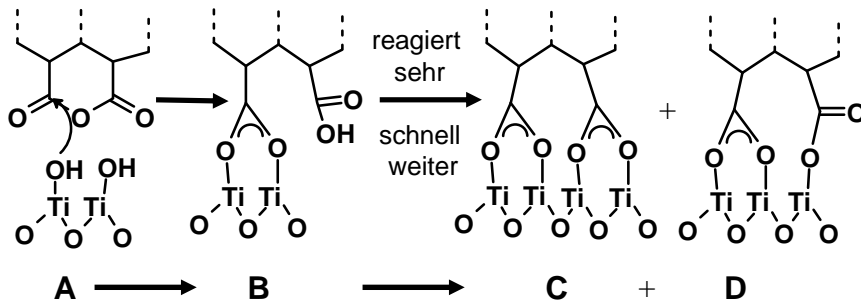


Für die zweite Säuregruppe ergeben sich daraus Einschränkungen hinsichtlich der Beweglichkeit der Gruppe und der Erreichbarkeit von Ankerplätzen. In den ersten 15 Minuten der Reaktion entstehen deshalb sehr schnell zwei unterschiedliche Anbindungsformen, die sich im Reaktionsverlauf auf verschiedene Weise weiterentwickeln.

Die Farbstoffmoleküle, die schon über zwei zweizählige Brücken an der Oberfläche angebunden sind, bleiben fest verankert und werden im weiteren Reaktionsverlauf nicht

mehr abgelöst. Einige der Farbstoffmoleküle, die schon mit einer Säuregruppe an die Oberfläche gebunden sind, können die zweite Säuregruppe lediglich für eine Esterbindung nutzen.

Infiltration des Farbstoffs:



Spülvorgang:

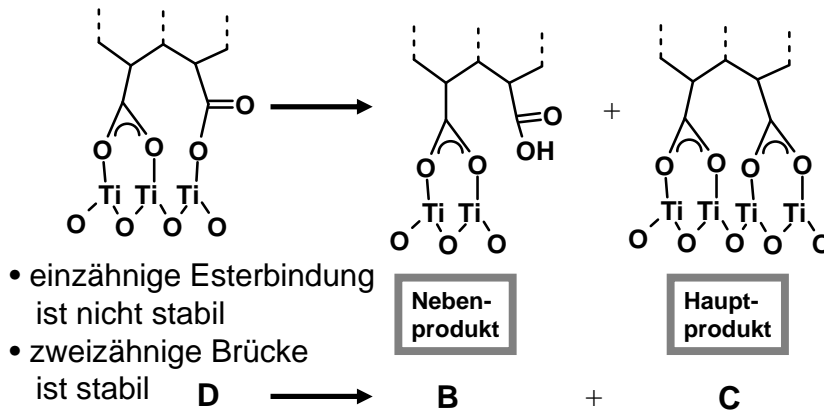
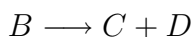
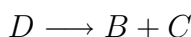


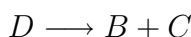
Abbildung 4.42: Vorschlag für den Anbindungsmechanismus der Adsorption von Farbstoffen mit Anhydridfunktion an Titandioxid. Nach der Ringöffnung liegen sowohl eine einzählige Esterbindung als auch eine zweizählige Brücke als Ankerbindung vor. Die meisten Moleküle sind am Ende der Reaktion über vier Ankerplätze an das Titandioxid gebunden.



In den Minuten 15 bis 60, also bis zum Erreichen der Monolage, konkurrieren die Esterbindung und neue Farbstoffmoleküle um freie Ankerplätze. Infolge der immer größer werdenden Moleküldichte auf der Titandioxid-Oberfläche binden immer weniger Moleküle neu an. Die Esterbindungen dagegen können weiter reagieren, so dass schließlich zwei zweizählige Brücken vorliegen. Möglich ist auch, dass sich einige Esterbindungen wieder lösen und eine freie Säuregruppe bilden. Es ist anzunehmen, dass ein Gleichgewicht zwischen Esterbindungen und freien Säuregruppen vorliegt.



Während des Spülvorgangs werden nur wenige Moleküle von der Oberfläche abgespült. Das bedeutet, dass in diesem Abschnitt der Reaktion fast ausschließlich Umorientierungen bzw. feste Anbindungen der Moleküle stattfinden.



Die einzählige und nicht stabile Esterbindung reagiert entweder weiter zu einer zweizähligen Brücke oder sie löst sich von der Oberfläche ab und bildet eine Säuregruppe. Einmal als zweizählige Brücke gebunden, werden die Moleküle nicht mehr von der Oberfläche gelöst.

Nach diesen Überlegungen bedeutet dies, dass das Anhydridmolekül zwar bis zu doppelt so viele Ankerplätze benötigt wie ein Farbstoffmolekül mit Säuregruppe als Anker, aber dass dieses Molekül durch die Anbindung über vier Ankerplätze deutlich stabiler mit der Oberfläche verbunden ist. Die Esterbindung hingegen scheint nicht genügend stabil zu sein, um einem Spülvorgang standzuhalten, und ist somit als Anbindungsform sehr unwahrscheinlich.

4.4.4 Weitere Messmethoden zur Stützung der Untersuchungen - MAS-NMR-Messungen

Neben der IR- und der RAMAN-Spektroskopie bietet auch die NMR-Spektroskopie sehr gute Möglichkeiten zur Strukturaufklärung. Im Fall des sensibilisierten Titandioxids werden Festkörperproben vermessen und dabei die Methode der MAS-NMR-Spektroskopie angewendet, siehe Abschnitt 3.2.5. Ziel ist es, die mit Hilfe der IR- und RAMAN-Spektroskopie erhaltenen Ergebnisse zu untermauern. Aus diesem Grund wurden ^{13}C -MAS-NMR-Spektren des jeweiligen Farbstoffpulvers und des mit Farbstoff sensibilisierten porösen Titandioxids durchgeführt. Abbildung 4.43 und 4.44 zeigen die MAS-NMR-Spektren der Farbstoffe ID28 und ID176 als Pulver (schwarz) und in angebundener Form (grau).

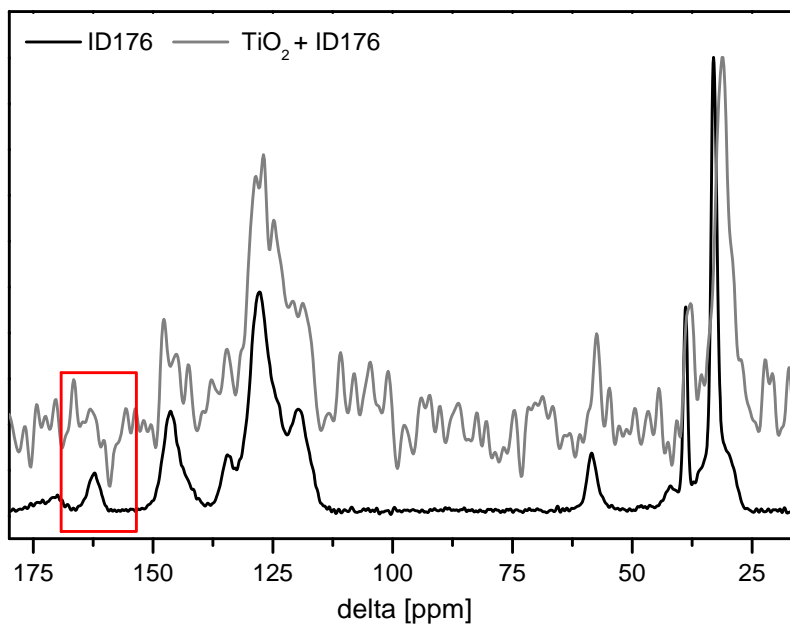


Abbildung 4.43: MAS-NMR-Spektren des Farbstoffs ID176. Im Spektrum der angebundenen Form (grau) fehlen, im Gegensatz zum Pulverspektrum (schwarz), Signale bei hohen Verschiebungen (roter Kasten). Diese Signale können der Säurefunktion zugeordnet werden.

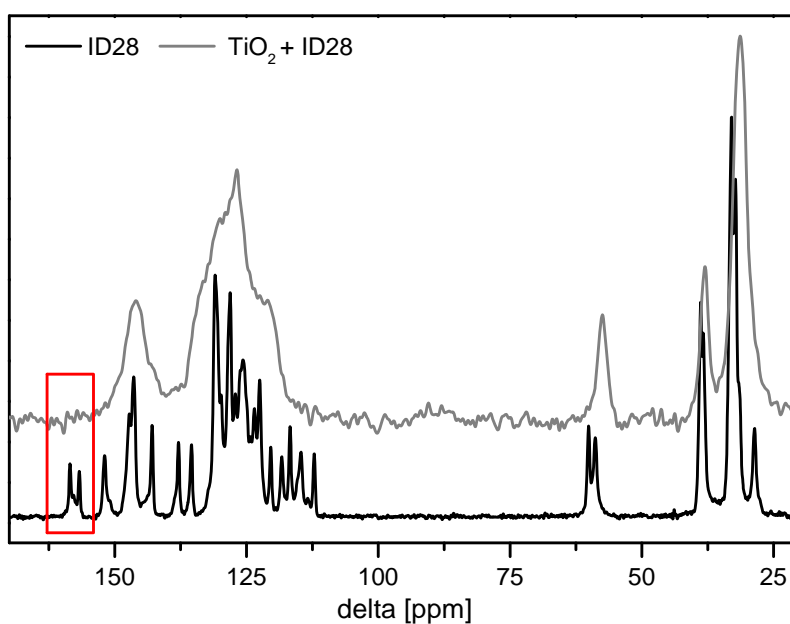


Abbildung 4.44: MAS-NMR-Spektren des Farbstoffs und ID28. Im Spektrum der angebundenen Form (grau) fehlen, im Gegensatz zum Pulverspektrum (schwarz), Signale bei hohen Verschiebungen (roter Kasten). Diese Signale können der Anhydridfunktion zugeordnet werden.

Für den Farbstoff ID176 mit Säurefunktion als Anker kann das Signal bei 162 ppm dem Kohlenstoff der Säuregruppe zugeordnet werden. Das Signal bei 146 ppm wiederum ist auf die Keton-Carbonyl-Kohlenstoffe zurückzuführen. Die Signale des Perylengerüsts sind von 134 ppm bis 119 ppm zu sehen, wohingegen die Signale des aliphatischen Rests bei Verschiebungen von 59 ppm bis 33 ppm liegen. In der angebundenen Form des Farbstoffs ID176 sind alle Signale erkennbar bis auf das der Säuregruppe bei 162 ppm. Somit ist diese funktionelle Gruppe in die Bindung involviert.

Im Fall des Farbstoffs ID28 mit Anhydridanker ist zunächst im Pulverspektrum zu sehen, dass die Signale im Gegensatz zum Spektrum von ID176 sehr viel schmaler sind. Dies deutet darauf hin, dass im Farbstoff ID28 eine höhere Ordnung vorliegt als im Farbstoff ID176. Während die amorphen Phasen im ID176 überwiegen, kann im Pulver des Farbstoffs ID28 von kristallinen Komponenten ausgegangen werden.^{165, 166, 167} Die Signale bei 158 ppm bzw. 156 ppm sind den Kohlenstoffatomen der Anhydridgruppe zuzuordnen und auch sie verschwinden bei der Anbindung an Titandioxid. Das Perylengerüst ergibt, wie schon im Spektrum des Farbstoffs ID176 beobachtet, Signale zwischen 134 ppm und 119 ppm, und auch der aliphatische Rest liefert die bekannten Signale bei Verschiebungen von 59 ppm bis 33 ppm.

Sowohl im Spektrum der angebundenen Form des Farbstoffs mit Säurefunktion (ID176) als auch im Spektrum der angebundenen Form des Farbstoffs mit Anhydridfunktion (ID28) fehlen die Resonanzen der Kohlenstoffatome, die in die zweizählige Brückenbindung involviert sind. Das liegt einerseits daran, dass die Messzeit nicht genügt³, um in einer Monolage die Resonanz dieses Atoms zu erfassen. Es kann aber auch vermutet werden, dass ¹³C-Kerne mit den Titan-Kernen wechselwirken. Diese Kerne besitzen eine sehr hohe quadrupolare Konstante¹⁶⁸ und die ¹³C-Signale können bei einer Kopplung so stark verbreitert werden, dass sie nicht mehr detektierbar sind. Aufgrund der geringen Menge an Farbstoffmolekülen, die in einer Monolage enthalten sind, ist die Qualität der Messung nicht gut genug und das Rauschen zu hoch, um erschöpfende Aussagen mit Hilfe der NMR-Spektren treffen zu können. Es kann lediglich bestätigt werden, dass eine Anbindung stattgefunden hat. Präzisere Aussagen über die Anbindungsformen sind nicht möglich. In weiterführenden Versuchen sollte deshalb die Messzeit erhöht werden, um die Verschiebungen gut auflösen zu können und das Rauschen zu minimieren. Auch eine Messung des Titankerns ist sehr hilfreich, um weitere Informationen über das Anbindungsverhalten der Farbstoffe zu erhalten.

³Typische Messzeiten für die ¹³C-Kerne liegen bei mehreren Tagen. Diese Zeiten wurde auch für die in diesem Zusammenhang untersuchten Proben angesetzt.

5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Diese Arbeit hatte eine detaillierte Betrachtung von Prozessen zur Herstellung der farbstoffsensibilisierten Solarzelle zum Inhalt. Um Informationen über Vorgänge auf molekularer Ebene zu erhalten, wurde primär die IR-Spektroskopie eingesetzt. Im Vordergrund standen dabei eine ausführliche Beschreibung des Sensibilisierungs-Schritts bei der Solarzellenfertigung, in dem die Anbindung von Farbstoffmolekülen an eine Titandioxid-Oberfläche stattfindet. Dieser Vorgang wurde experimentell zeitaufgelöst nachgestellt. Die Einflüsse des eingesetzten Lösungsmittels und der Struktur des Farbstoffmoleküls auf die Anbindungsreaktion konnten systematisch erfasst werden. Entscheidend in diesem Zusammenhang war nicht nur die Untersuchung und Optimierung der Prozessabläufe, sondern auch die Entwicklung einer Möglichkeit zu einer schnellen und einfachen Prozesskontrolle. Optimierung und Kontrolle sind gleichermaßen Grundvoraussetzungen für eine erfolgreiche industrielle Umsetzung der organischen Photovoltaik. Aus diesem Grund war es auch notwendig, einen Zusammenhang zwischen analytisch ermittelten Ergebnissen und beobachteten Zellfunktionen zu finden. Neben einer experimentellen Untersuchung mit entsprechender Validierung der Ergebnisse wurde zusätzlich ein grundlegendes Simulationsprogramm entwickelt, das es ermöglicht, den Prozess auf theoretischer Basis zu betrachten. Um die dünnen, heterogenen Schichtsysteme systematisch untersuchen zu können, mussten zunächst die gängigen Methoden der IR-Spektroskopie modifiziert und weiterentwickelt werden.

5.1 Weiterentwicklung IR-spektroskopischer Methoden

Von den vielen Geometrien, die in der IR-Spektroskopie zur Untersuchung chemischer Fragestellungen einsetzbar sind, wurde im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich auf die Transmissions- und ATR-IR-Spektroskopie zurückgegriffen. Darüber hinaus wurden alle Untersuchungen im Vakuum-Spektrometer durchgeführt, um eine möglichst störungsfreie Atmosphäre und somit eine hohe Empfindlichkeit zu gewährleisten. Für die Transmissionsmessungen wurde das Messverfahren so angepasst, dass der Einfallswinkel auf einen mit porösem Titandioxid beschichteten Silizium-Wafer 60° betrug. Dadurch war

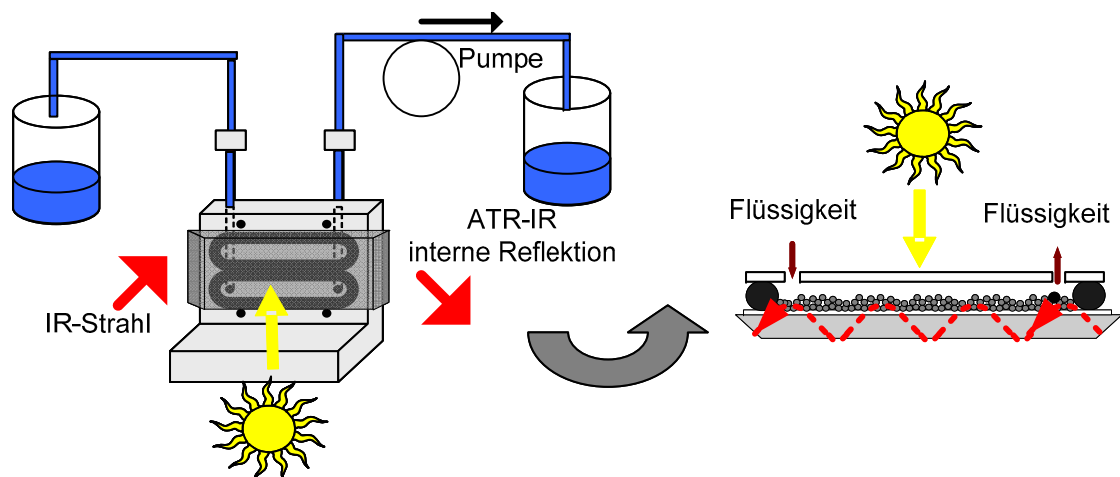


Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau der ATR-IR-Durchflusszelle.

es möglich, die Signale der Hydroxylgruppen auf der Titandioxid-Oberfläche diskret aufzulösen. Zeitaufgelöste Messungen zur Farbstoffinfiltration wurden mit Hilfe einer optimierten ATR-IR-Spektroskopie durchgeführt.¹¹⁸

Der Aufbau dieser Zelle wurde dahingehend verbessert, dass Messungen im Vakuum-Spektrometer möglich wurden, mit dem Ergebnis einer deutlichen Erhöhung der Empfindlichkeit. Zusätzlich wurde die Kavität der Zelle auf ein Volumen von 128.56 mm^3 soweit wie möglich verringert. Auf diese Weise gelang es, auch Lösungsmittel mit stark unterschiedlicher Dichte bei einer Flussrate von $1.5 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ in 5 Sekunden vollständig auszutauschen, ohne starke Verwirbelungen zu verursachen.

5.2 Grundcharakterisierung der Materialien

Der Syntheseweg für das poröse Titandioxid musste für die Präparation auf dem ATR-IR-Kristall derart abgewandelt werden, dass sich stabile, reproduzierbare und dennoch funktionsfähige Schichten ausbildeten. Die grundlegende Charakterisierung dieser Schichten lieferten das Ergebnis, dass auf dem Kristall, wie gewünscht, Schichten mit der Porosität $\epsilon = 0.473$ vorlagen. Die Kristallstruktur der Titandioxid-Schicht entsprach der erforderlichen Anatas-Modifikation.⁷⁰ Der Restkohlenstoffgehalt betrug weniger als 0.5 Atomprozent und die poröse Schicht war praktisch frei von störenden organischen Substanzen. Im zweiten Schritt wurde das IR-Spektrum der Titandioxid-Schicht interpretiert. Die transversalen und longitudinalen Ti-O-Ti-Gitterschwingungen liefern ein Signal bei 400 cm^{-1} bis 850 cm^{-1} .^{134,135,136} Das Signal bei 3695 cm^{-1} ist terminalen TiOH-Hydroxylgruppen zuzuordnen, das Signal bei 3675 cm^{-1} verbrückten TiOH-Gruppen

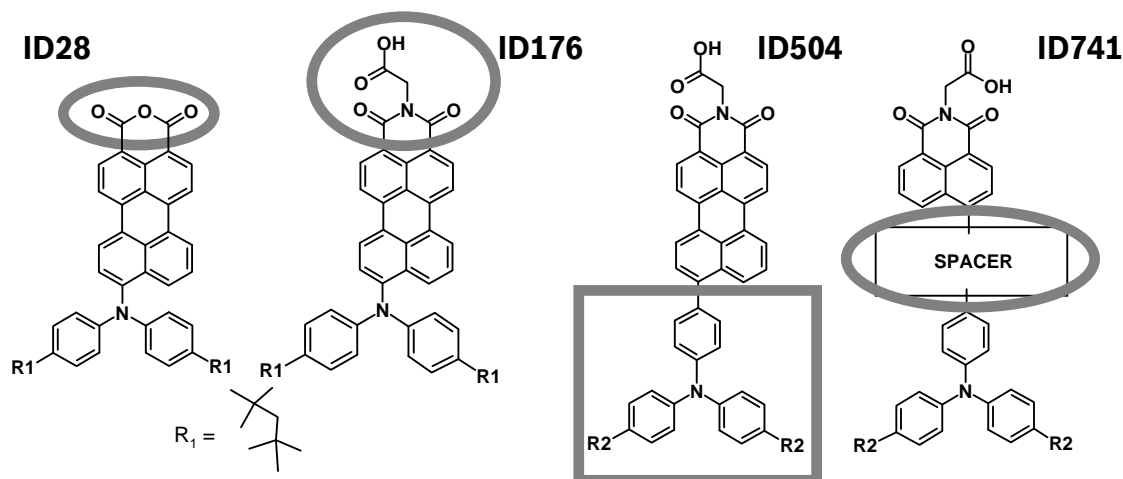


Abbildung 5.2: Strukturformeln der ausgewählten Farbstoffe zur systematischen Untersuchung der Einflüsse auf die Sensibilisierung von Titandioxid.

und das Signal bei 3630 cm^{-1} den TiOH-Gruppen, die mit Wassermolekülen auf der Oberfläche in Wechselwirkung stehen.^{134, 137, 138, 139} Vergleiche mit einer auf einem anderen Syntheseweg hergestellten Titandioxid-Schicht zeigten im IR-Spektrum deutliche Unterschiede im Bereich der Hydroxylgruppen. Demnach ist die Methode der IR-Spektroskopie geeignet, schnell und zuverlässig sowohl die erfolgreiche Herstellung der porösen Schicht zu überprüfen als auch die Bedingungen für eine zielgerichtete Weiterentwicklung des Titandioxid-Systems zu erkennen.

Für die systematische Untersuchung der Farbstoffsensibilisierung wurden vier Farbstoffe ausgewählt, deren Moleküle sich nur in jeweils einer Struktureigenschaft unterscheiden. In Abbildung 5.2 ist zu sehen, dass sich die Moleküle ID28 und ID176 nur in ihrer Ankergruppe unterscheiden. Die Moleküle ID176 und ID504 sind bis auf die Seitengruppen strukturell gleich und die Moleküle ID504 und ID741 unterscheiden sich in ihrem Grundgerüst.

Aufgrund dieser Auswahl eröffnete sich die Möglichkeit, den Einfluss der Ankergruppe, der Seitengruppe und des Grundgerüsts auf die Anbindungsreaktion zu untersuchen. Ein weiterer Vorteil dieser Auswahl bestand darin, dass die Vergleiche der IR-Spektren eine detaillierte Bandenzuordnung der Farbstoffe ermöglichte. Die Zuordnung der Signale bildet die Grundlage für eingehende Betrachtungen der molekularen Vorgänge, insbesondere für Experimente zur Degradation der Materialien.

5.3 Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Anbindungsreaktion mittels ATR-IR-Spektroskopie

Der Einsatz einer ATR-IR-Durchflusszelle erlaubt es, den Ablauf der Infiltration spektroskopisch zu verfolgen. Ein mit porösem Titandioxid beschichteter ATR-IR-Kristall wird in die Zelle eingebaut und Farbstofflösung hindurch gespült. Durch kontinuierliche Messung von Absorptionsspektren kann nach dem Gesetz von Lambert-Beer die Zunahme an adsorbierten Farbstoffmolekülen aufgezeichnet werden. Die Integration der Farbstoffbanden und das Auftragen in Abhängigkeit der Zeit liefert eine Integralkurve, die den zeitlichen Verlauf der Reaktion beschreibt. Abbildung 5.3 zeigt schematisch den Reaktionsablauf und die erhaltenen Integrale.

Zur Überprüfung der Messergebnisse wird auf eine alternative Methode zur Beobachtung des Infiltrationsvorgangs zurückgegriffen. Auf Silizium-Wafer hergestellte Titandioxid-Schichten wurden für definierte Zeitspannen in Farbstofflösung getaucht und anschließend in Transmission vermessen. Dieser Vorgang ist zwar nicht exakt zeitaufgelöst erfasst, es kann aber getestet werden, inwieweit sich der stetige Fluss in der ATR-IR-Zelle auf den Infiltrationsprozess auswirkt. Im Ergebnis zeigten die Transmissions- und ATR-IR-Messungen eine weitgehende Übereinstimmung. Die durch den stetigen Fluss verursachte Abweichung ist demzufolge vernachlässigbar.

Die Konzentration der Farbstofflösung wird in allen Versuchen gleich gehalten, da gezeigt werden konnte, dass sie einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. In Vorversuchen wurde festgestellt, dass bei der sehr geringen Konzentration von $0.05 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ die Integralkurve insbesondere in den ersten Minuten der Reaktion deutlich flacher verläuft als bei einer Konzentration von $0.5 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$. Die Veränderung des Kurvenverlaufs wird dadurch erklärt, dass die Adsorptionsreaktion deutlich schneller abläuft als die Diffusion und deshalb zunächst der überwiegende Teil der Moleküle in den oberen Regionen der porösen Schicht adsorbiert wird. Diese Moleküle liefern aufgrund der Besonderheiten der ATR-IR-Spektroskopie (siehe Abschnitt 3.2.2.2) allerdings nur einen geringen Beitrag zum Messsignal. Erst wenn die aktiven Zentren in den oberen Schichten belegt sind, diffundieren Moleküle in den tieferen Bereich der Schicht, werden dort adsorbiert und liefern einen Beitrag zum Signal. Bei geringer Konzentration benötigt die Besetzung der Zentren deutlich mehr Zeit als bei hoher Konzentration. Durch diese Besonderheit des Messaufbaus können Unterschiede in Diffusionsvorgängen erfasst und zum Beispiel der Einfluss von Molekülstrukturen betrachtet werden.

Zur Aufklärung des Einflusses des gewählten Lösungsmittels auf den Infiltrationspro-

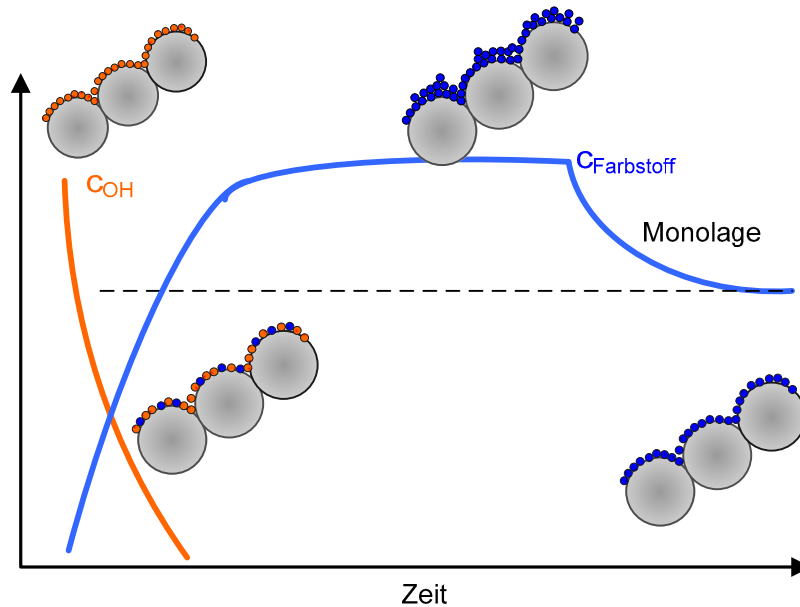


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung des Versuchsablaufs. Über die Messung von Absorptionsspektren kann eine Integralkurve berechnet werden.

zess wurden am Beispiel des Farbstoffs ID176 vergleichende Messungen durchgeführt, mit den Lösungsmitteln Toluol, Dichlormethan und einem volumengleichen Gemisch aus Acetonitril und *t*Butanol. Mit Dichlormethan verläuft die Adsorptionsreaktion innerhalb von 10 Minuten vollständig ab. Nach der Ausbildung einer Monolage werden keine weiteren Farbstoffmoleküle adsorbiert. Bei Verwendung von Acetonitril / *t*Butanol hingegen verläuft die Adsorptionsreaktion etwas langsamer und die Integralkurve steigt auch nach zehn Minuten noch weiter an. Dieses Messergebnis deutet darauf hin, dass sich der Farbstoff ID176 in diesem Lösungsmittelgemisch schlechter löst und dass eine Multilagenbildung auf der Titandioxid-Oberfläche stattfindet. Mit Toluol wird, wie im Fall des Dichlormethans, keine Multilagenbildung beobachtet, aber die Anbindungsreaktion läuft etwas langsamer ab. Dies kann ursächlich zusammenhängen mit der höheren Viskosität von Toluol.

Im Fall des Lösungsmittelgemischs Acetonitril / *t*Butanol sind zwei Effekte besonders hervorzuheben, die Einfluss auf den Adsorptionsvorgang haben. Einerseits ist die Löslichkeit des Farbstoffs relativ schlecht und demzufolge eine schnelle Adsorption aber auch eine Multilagenbildung begünstigt. Andererseits ist das Gemisch sehr zähflüssig, sodass die Diffusion stark gehemmt ist. Einen weiteren Hinweis auf diese Wirkzusammenhänge liefert die vergleichende Betrachtung von Zellen, die unter Verwendung der genannten Lösungsmittel gefertigt wurden. Der Einsatz des Gemischs Acetonitril / *t*Butanol führt

zu Zellen mit einer Effizienz von $\eta = 1.4 \%$, die deutlich niedriger liegt als bei Toluol ($\eta = 2.3 \%$) und Dichlormethan ($\eta = 2.1 \%$). Die Schlussfolgerung liegt also nahe, dass die schlechte Effizienz auf die Multilagenbildung und die damit verbundene erhöhte Rekombinationsrate zurückzuführen ist.¹⁴³ Dass mit Toluol die höchste Effizienz erreicht wird, ist im Zusammenhang mit der verlangsamten Adsorptionsreaktion zu sehen. Ein Ansatz zur Erklärung dieses Effekts ist die Annahme einer verbesserten Molekülanordnung auf der Titandioxid-Oberfläche. Durch sehr gute Löslichkeit in Toluol und somit guter Beweglichkeit der Moleküle können sich diese optimal anordnen und die Elektronenübergabe ist verbessert. Zudem weist der erhöhte Kurzschlussstrom darauf hin, dass mehr Moleküle auf der Oberfläche adsorbiert sind und somit die Absorption von Photonen verbessert ist.

Auch die Anbindungsstabilität der Farbstoffe konnte mit der ATR-IR-Durchflusszelle untersucht werden. Nach vollständiger Anbindung des Farbstoffs ID176 wurden in mehreren Versuchen verschiedene Lösungsmittel durch die Zelle gespült und die Abnahme der Farbstoffbanden registriert. Es stellte sich heraus, dass aprotische Lösungsmittel nicht mehr in der Lage sind, die kovalent gebundenen Farbstoffmoleküle von der Oberfläche abzulösen. Wird dagegen ein protisches Lösungsmittel, wie zum Beispiel ein Alkohol, über die sensibilisierte Schicht gespült, dann wird der größte Teil der Farbstoffmoleküle von der Oberfläche abgelöst. Je azider die Moleküle des Lösungsmittels sind, desto schneller verläuft die unerwünschte Ablösereaktion. Dieser Effekt trägt sicherlich zur Degradation eines Zellsystems bei. Schon Lösungsmittelreste oder auch in die Solarzelle diffundiertes Wasser initiieren die Ablösung von Farbstoffmolekülen vom Titandioxid und unterbinden damit eine Elektronenübertragung.

Beim Vergleich der Anbindungsreaktionen der Farbstoffe ID28 und ID176 ist der Einfluss der Ankergruppe auf diesen Vorgang erkennbar. Die Säurefunktion in Farbstoff ID176 kann deutlich schneller an das Titandioxid ankern als die Anhydridfunktion in den Molekülen des Farbstoffs ID28. Im Fall des Anhydrids ist vor einer Bindungsknüpfung eine Ringöffnung notwendig. Dieser Vorgang ist sowohl in IR-Spektren als auch in UV/VIS-Spektren nachgewiesen. Aufgrund der Ringöffnung ist die Adsorption so stark verlangsamt, dass die Moleküle zunächst nahezu ungehindert in tiefere Regionen der porösen Schicht vordringen. Deshalb steigt die Integralfunktion im Fall des Anhydrids ID28 zunächst schneller an als die der Säure ID176. Die Säurefunktion von ID176 reagiert deutlich schneller mit der Oberfläche als die Diffusion der Moleküle verläuft. Die sofort im oberen Bereich adsorbierten Moleküle liefern nur einen geringen Beitrag zum Messsignal. Sind die oberen Schichten belegt und findet die Adsorption in tieferen Regionen statt, dann ist deutlich zu sehen, dass das Integral des Farbstoffs mit Säureanker schneller zunimmt als das Integral des Farbstoffs mit Anhydridanker. Die Ankergruppe beeinflusst

den Infiltrationsprozess demnach sehr stark. Außerdem konnte festgestellt werden, dass die Farbstoffbelegung nach vollständiger Adsorption für ID28 deutlich geringer ist als für ID176. Durch die Ringöffnung des Anhydrids entstehen zwei Säurefunktionen. Ein Anhydridmolekül benötigt doppelt so viele Ankerplätze wie ein Molekül mit Säureanker.

Der Einfluss der Seitenkette auf die Infiltration kann beim Vergleich der Integrialkurven der Farbstoffe ID176 und ID504 untersucht werden. In diesem Fall wird der Unterschied erst bei hoher Belegung deutlich. Die sterisch anspruchsvollere Seitengruppe des ID504-Moleküls verlangsamt bei hoher Belegung die Anbindungsreaktion.

Im Vergleich zur Anbindungsreaktion des Farbstoffs ID504 läuft die Infiltration mit dem Farbstoff ID741 deutlich langsamer ab. In diesem Fall ist aufgrund des veränderten Grundgerüsts die Löslichkeit des Farbstoffs in Dichlormethan herabgesetzt. Das Grundgerüst des Farbstoffs ID741 ist nicht starr wie das Perylengerüst von ID504. Somit ist es denkbar, dass sich Agglomerate bilden, die nur langsam durch das Porensystem diffundieren können. Da die Gesamtreaktion allerdings extrem verlangsamt ist, muss neben der Diffusion auch die Anbindung selbst gehindert sein, siehe Abschnitt 5.4.

Um die Zellfunktion noch weiter zu verbessern, werden Additive eingesetzt. Dies sind kleine, sehr gut anbindende Moleküle, deren genaue Wirkung auf den chemischen Gesamtprozess noch nicht vollständig geklärt ist. Im Fall der Perylenfarbstoffe werden zwei Additive getestet, die sich darin unterscheiden, dass das eine Additiv eine Säure darstellt, das andere Additiv ist das entsprechende Natriumsalz. Bei der Anbindungsreaktion ist zu beobachten, dass die schnelle Additiv-Anbindung im Fall des Natriumsalzes noch beschleunigt wird. Die Anbindung der Farbstoffmoleküle verläuft nach einer Additivbeaufschlagung zunächst unverändert. Bei hoher Belegung ist allerdings zu beobachten, dass die Anbindungsreaktion durch das Additiv verlangsamt ist. Eine Verbesserung der Zellfunktion durch den Einsatz von Additiven kann deshalb, wie im Fall von Toluol als Lösungsmittel, mit einer besseren Ordnung der Moleküle auf Titandioxid-Oberfläche erklärt werden.

Wichtig ist, die experimentell gefundenen Ergebnisse mit theoretischen Erläuterungen zu untermauern. Zu diesem Zweck wurde im Rahmen einer Diplomarbeit¹¹⁹ ein Simulationsprogramm entwickelt, das den Infiltrationsprozess mathematisch beschreibt. Der Prozess wurde in zwei Schritte eingeteilt. Die Diffusion der Moleküle zu den jeweiligen aktiven Zentren kann durch das erste Fick'sche Gesetz beschrieben werden. Die Anbindungsreaktion der Moleküle verläuft nach einer auf fest-flüssig-Grenzflächen übertragenen Adsorption nach Langmuir.^{128, 129, 131} Mit Hilfe des Simulationsprogramms können die durch Messung gefundenen Integrialkurven berechnet werden, wobei die Adsorptionskoeffizienten k_{ads} und die Diffusionskoeffizienten D der Farbstoffe ID176, ID28 und ID504 bestimmt wurden. Die berechneten Integrialkurven stimmen sehr gut mit den

ATR-IR-Messungen überein. Zudem konnte bestätigt werden, dass der Adsorptionskoeffizient des Anhydridfarbstoffs ID28 deutlich geringer ist als der von ID504 und ID176. Die Unterschiede der Diffusionskoeffizienten D sind zwar in den Messungen erkennbar, das Simulationsprogramm konnte diese Unterschiede jedoch noch nicht vollständig beschreiben.

Der entscheidende Schritt ist jetzt, einen Bezug herzustellen zwischen analytisch erfassten Ergebnissen und der Zellfunktion. Im Fall der Lösungsmittelabhängigkeit der Infiltration konnten schon Zusammenhänge aufgezeigt werden. Auch für die Infiltrationszeit ist dies möglich. Sowohl bei dem Farbstoff ID176 als auch bei dem Farbstoff ID28 ist eine sehr gute Übereinstimmung von aufgenommener Farbstoffmenge und erhaltener Zelleffizienz zu beobachten. Die Standardabweichungen sind akzeptabel, insbesondere im Fall des Farbstoffs ID28, dessen langsame Adsorption sehr tolerant auf Fehler in der Infiltrationszeit reagiert. Die Infiltration von ID176 ist im Vergleich dazu sehr viel abhängiger von einer exakten Infiltrationszeit, da schon eine um wenige Sekunden längere Infiltration eine deutlich höhere Farbstoffbelegung bedeuten kann. Im Fall der Infiltration von ID741 ist ebenfalls eine Tendenz zu erkennen, allerdings weichen die Zelleffizienzen geringfügig von den erwarteten Werten ab. Dies ist nicht verwunderlich, da dieser Farbstoff auch in den ATR-IR-Versuchen eine schlechtere Reproduzierbarkeit zeigte als die Farbstoffe ID176 und ID28. Deshalb ist zu erwarten, dass auch bei der Zellherstellung mit unterschiedlichen Infiltrationszeiten ein größerer Fehler zu beobachten ist.

5.4 Untersuchung der Anbindungsreaktion mittels Transmissions-Spektroskopie

Die Messung der Schichten in Transmission wurde zusätzlich zur Verifizierung der ATR-IR-Messungen so eingesetzt, dass die Anbindungsreaktion detailliert untersucht werden konnte. Zunächst ließ sich feststellen, dass die Hydroxylgruppen auf der Titandioxid-Schicht unterschiedlich gut mit den Farbstoffmolekülen reagieren. Es war aber auch zu beobachten, dass die Menge an adsorbiertem Farbstoff nicht weiter zunahm, sobald alle Hydroxylgruppen reagiert hatten und eine Farbstoff-Monolage gebildet war. Die verbrückten TiOH-Gruppen (3675 cm^{-1}) sind am schwächsten an die Titandioxid-Oberfläche gebunden.¹⁴⁰ Deshalb reagieren sie sehr schnell und vollständig mit den verschiedenen Farbstoffmolekülen. Im Fall der terminalen Hydroxylgruppen (3695 cm^{-1}) ist allerdings schon zu sehen, dass es Unterschiede in der Reaktivität zu verzeichnen gibt. Die Perylenfarbstoffe ID504 und ID176 mit Säurefunktion als Anker reagieren schnell und vollständig. Der Perylenfarbstoff mit Anhydridanker und der Farbstoff ID741, der kein

Perylengerüst aufweist, benötigen deutlich mehr Reaktionszeit. Die Hydroxylgruppen, die mit Wasser wechselwirken (3630 cm^{-1}), werden von allen Farbstoffen am langsamsten umgesetzt. Das Anhydrid ID28 vermag nicht mit diesen TiOH-Gruppen zu reagieren, der Farbstoff ID741 nur sehr langsam. Die unterschiedliche Reaktivität ist auf die Basizität der Hydroxylgruppen zurückzuführen. Mit Wasser wechselwirkende Hydroxylgruppen sind mit Titanzentren geringer Lewis-Azidität verbunden. Hohe Azidität hingegen besitzen die Titanzentren, die mit terminalen und verbrückten Hydroxylgruppen gesättigt sind. Diese Hydroxylgruppen verfügen somit über einen basischeren Charakter als die mit Wasser wechselwirkenden Hydroxylgruppen. Deshalb reagieren sie schneller mit der sauren Ankergruppe.^{138,139,158} Die verlangsamte Reaktion des Farbstoffs ID741 kann darauf zurückgeführt werden, dass zwar Anker und Seitengruppe gleichartig aufgebaut sind, das Grundgerüst aber markante Unterschiede zum Perylengerüst aufweist. Dem Grundgerüst kann deshalb eine entscheidende Rolle in der Reaktivität zugewiesen werden. Die Azidität des Säureankers ist im Vergleich zum Säureanker des Moleküls ID504 durch das Grundgerüst herabgesetzt. Dies ist verständlich, wenn man von einer elektronenschiebenden Wirkung des Grundgerüsts ausgeht.

Die Anbindungsart der Farbstoffmoleküle wurde mit Hilfe von kleineren Ersatzmolekülen und der Bildung von Salzen eingehend untersucht. Farbstoffmoleküle mit einer Säurefunktion als Anker binden demnach über eine zweizählige Chelatbrücke an die Titandioxid-Oberfläche an.^{155,162} Sie benötigen somit zwei aktive Zentren auf der Titandioxid-Oberfläche. Für die Farbstoffmoleküle ID28 wurde auf der Basis von ATR-IR-Versuchen, Transmissionsversuchen und durch Experimente zur Anbindung von Glutarsäureanhydrid ein Reaktionsmechanismus abgeleitet. Nach einer Ringöffnung im Inneren des Porensystems kann die zuerst reagierende Säuregruppe schnell und vollständig über eine zweizählige Brücke an die Titandioxid-Oberfläche anbinden. Für die zweite Säuregruppe ergeben sich daraus Einschränkungen hinsichtlich der Beweglichkeit der Gruppe und der Erreichbarkeit von Ankerplätzen. Einige der Farbstoffmoleküle, die schon mit einer Säuregruppe an die Oberfläche gebunden sind, können die zweite Säuregruppe lediglich für eine Esterbindung nutzen. Sobald eine zweizählige Brücke gebildet wurde, bleibt diese fest und wird nicht mehr abgelöst. Die Esterbindung hingegen ist nicht stabil und reagiert spätestens im Spülverlauf weiter, so dass schließlich zwei zweizählige Brücken vorliegen. Möglich ist auch, dass sich einige Esterbindungen wieder lösen und eine freie Säuregruppe bilden. Es ist anzunehmen, dass im Anbindungsprozess ein Gleichgewicht zwischen Esterbindungen und freien Säuregruppen vorliegt, das durch den Spülvorgang gestört wird. Ist die Infiltration abgeschlossen, liegen Anhydridmoleküle mit zwei zweizähligen Brücken oder mit einer zweizähligen Brücke und einer freien Säuregruppe vor. Dies bedeutet, dass das Anhydridmolekül zwar bis zu doppelt so viele Ankerplätze benö-

tigt wie ein Farbstoffmolekül mit Säuregruppe als Anker, dass dieses Molekül aber durch die Anbindung über vier Ankerplätze deutlich stabiler mit der Oberfläche verbunden ist.

6 Ausblick

Ausgehend von den beschriebenen Erkenntnissen ergeben sich in Folge einige weiterführende Fragestellungen. Beginnend mit dem Prozess-Schritt zur Herstellung des porösen Titandioxids kann jetzt systematisch eine Niedertemperaturvariante entwickelt werden, auf der Basis der am Standardsystem Dyeol 18NR-T erkannten Eigenschaften. Ohne den Zwang eines vollständigen Zellbaus kann zunächst eine poröse Schicht aufgebaut werden, die zwar bei Temperaturen unter 200 °C getempert wird, aber dieselbe Porosität, dasselbe IR-Spektrum und ebenfalls die kristalline Phase Anatas besitzt, wie eine poröse Dyesol-Schicht.

Im nächsten Prozess-Schritt, der Infiltration des Farbstoffs, sind ebenfalls noch weitere Untersuchungen aufschlussreich. Wichtig wäre es, zunächst die mit Hilfe der IR-Spektroskopie erhaltenen Ergebnisse mit einer weiteren Methode zu prüfen. In Frage kommt dazu beispielsweise die schon eingesetzte MAS-NMR-Spektroskopie. Bisherige Messversuche scheiterten an dem schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnis und der geringen Intensität der ^{13}C -Signale. Um ^{13}C -Spektren zur Anbindung von Farbstoff-Monolagen messen zu können, sind Messzeiten von mehreren Tagen bis Wochen notwendig. Auch die Messung von Titankernen ist sowohl für die Weiterentwicklung des porösen Materials als auch zur Untersuchung der Infiltration notwendig.

Zusätzlich ist es notwendig, die hier aufgeführten Ergebnisse durch weitere Untersuchungen anderer Molekülklassen zu stützen, um den Einfluss der Molekülstruktur auf den Infiltrationsprozess noch besser kennenzulernen. In Kombination mit weiteren Versuchen zum tieferen Verständnis des Einflusses von Lösungsmitteln können die Kenntnisse zur Herstellung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen insgesamt noch weiter ausgebaut werden. Desweiteren wurde im Rahmen dieser Arbeit die Wirkung des Additivs nur am Rande betrachtet. Die hier entwickelte Methode bietet eine Möglichkeit, die Wirkmechanismen von Additiven genauer zu untersuchen. Auch hierfür sind zum Beispiel MAS-NMR-Messungen hilfreich, um festzustellen, ob Additivmoleküle andere Ankerplätze besetzen als die Farbstoffmoleküle.

Auch der nächste Prozess-Schritt, das Aufbringen des Lochleiters, wurde in dieser Arbeit nicht behandelt. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie können die Wechselwirkungen zwischen Lochleiter und Farbstoffmolekülen aufgezeigt werden. Insbesondere bei De-

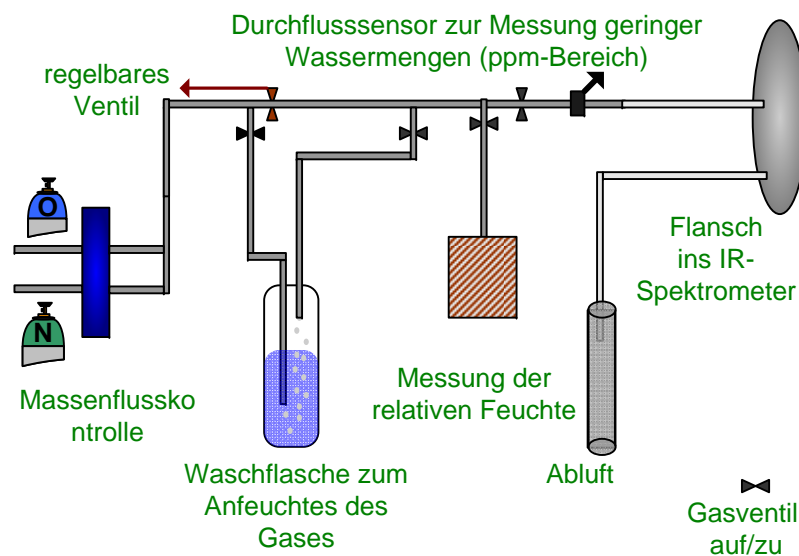


Abbildung 6.1: Schematischer Versuchsaufbau zur Untersuchung der Stabilität von Schichten in der organischen Photovoltaik.

gradationsuntersuchungen ist davon auszugehen, dass der Lochleiter eine wesentliche Rolle spielt. Für die Durchführung von Degradationsuntersuchungen wurde die ATR-IR-Messanordnung schon so weit umgebaut, dass, wie in Abbildung 6.1 zu sehen ist, verschiedene Gase in die ATR-IR-Zelle geleitet werden können. So ist es möglich, den Einfluss von Sauerstoff und Wasser auf die organischen Schichten zu untersuchen.

Zusätzlich kann die Probe durch einen Fensterflansch bestrahlt werden. Problematisch an diesem Aufbau ist allerdings der Umstand, dass keine gezielten Temperaturerhöhungen der Schichten möglich sind. Bei langsamer Degradation kann die Versuchszeit mehrere Tage betragen und diese Versuche können sicherlich nicht für alle Schichten durchgeführt werden. Für empfindliche Schichten sind jedoch aufschlussreiche Experimente zu erwarten.

Wie schon mehrfach angesprochen wurde, ist es stets eine Herausforderung, einen Zusammenhang zwischen chemischen Informationen und der Funktion der Zelle insgesamt zu finden. Auch hierfür kann die ATR-IR-Spektroskopie durch eine Erweiterung des Mess-Systems Lösungsansätze liefern. Wenn es gelingt, wie in Abbildung 6.2 dargestellt, auf einen ATR-IR-Kristall eine farbstoffsensibilisierte Solarzelle zu präparieren, können gleichzeitig elektrische und chemische Informationen gewonnen werden.

Eine Herausforderung stellt dabei die transparente Elektrode dar, die in diesem Fall durchlässig für infrarote Strahlung sein muss, da sie direkt auf dem ATR-Kristall aufliegt. Zudem muss für die Silber-Gegenelektrode eine spezielle Aufdampfmaske entwickelt werden. Der Grund liegt darin, dass für die solare Bestrahlung ein Quarzglasfenster in der

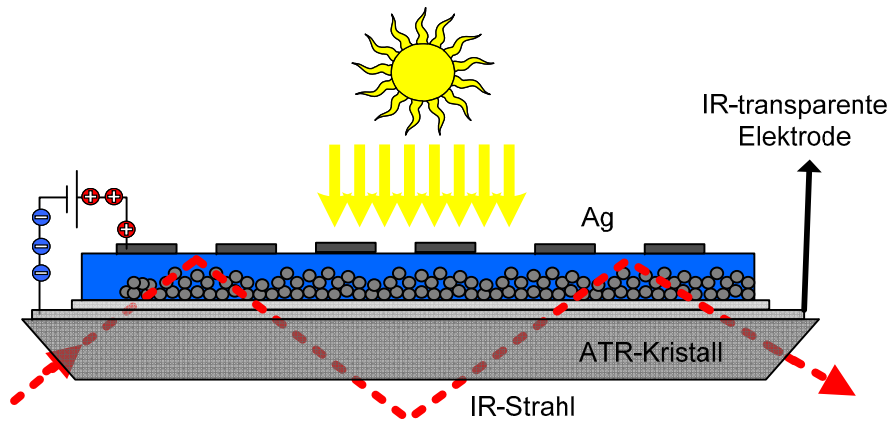


Abbildung 6.2: *Aufbau einer funktionsfähigen farbstoffsensibilisierten Solarzelle auf einem Germaniumkristall.*

ATR-IR-Zellwand verwendet wird und die Strahlung zunächst auf die Gegenelektrode trifft. Aus diesem Grund kann sie nicht wie bisher ganzflächig aufgedampft werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass im Rahmen dieser Arbeit eine Methode entwickelt wurde, die es ermöglicht, den Infiltrationsprozess zur Herstellung einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle präzise nachzuzeichnen. Der in diesem Zusammenhang wichtige Schritt ist die kausale Verbindung von experimentellem, schichtspezifischem Beobachten einerseits und der Funktionsfähigkeit der gesamten Zelle andererseits. Die entwickelte Methode eröffnet die Möglichkeit, den Infiltrationsschritt gründlich zu analysieren. Wie im obigen Abschnitt beschrieben, bietet dieses Messverfahren vielfältige Möglichkeiten, unzählige Fragestellungen zu untersuchen. Eine systematische Weiterentwicklung des Systems ist damit vorbereitet. Für den Erfolg der organischen Photovoltaik ist eine solche Vorgehensweise unverzichtbar.

A Literaturverzeichnis

Literaturverzeichnis

- [1] I. Matutinovic, *Energy Policy*, **2009**, *37*, 4251 - 4258
- [2] T. Tokioka, *Prog. Nucl. Energy*, **1995**, *29*, 151 - 158
- [3] V. Ramanathan, Y. Feng, *Atmos. Environ.*, **2009**, *43*, 37 - 50
- [4] A. C. Carvalho, A. Carvalho, H. Martins, C. Marques, A. Rocha, C. Borrego, D. X. Viegas, A. I. Miranda, *Environ. Modell. Softw.*, **2011**, *26*, 1123 - 1133
- [5] C. D. Allen et al., *Forest Ecol. Man.*, **2010**, *259*, 660 - 684
- [6] P. Calanca, *Global Planet. Change*, **2007**, *57*, 151 - 160
- [7] I. G. Dyominov, A. M. Zadorozhny, *Adv. Space Res.*, **2005**, *35*, 1369 - 1374
- [8] J. S. Gaffney, N. A. Marley, *Atmos. Environ.*, **2009**, *43*, 23 - 36
- [9] L. Huges, J. Rudolph, *Curr. Opin. Environ. Sustainability*, **2011**, *3*, 225 - 234
- [10] M. Höök, W. Zittel, J. Schindler, K. Aleklett, *Fuel*, **2010**, *89*, 3546 - 3558
- [11] M. M. Megahed, *Desalination*, **2000**, *135*, 169 - 185
- [12] N. F. Pidgeon, I. Lorenzoni, W. Poortinga, *Global Environ. Change*, **2008**, *18*, 69 - 85
- [13] T. V. Beken, N. Dorn, S. V. Daele, *J. Environ. Manage.*, **2010**, *91*, 940 - 948
- [14] G. C. K Leung, *Energy Policy*, **2010**, *38*, 932 - 944
- [15] W. Peng, *Resour. Policy*, **2011**, *36*, 60 - 71
- [16] B. Lin, J. Liou, *Energy Policy*, **2010**, *38*, 512 - 519
- [17] T. M. Razykov, C. S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H. S. Ullal, H.M. Upadhayaya, *Sol. Energy*, **2011**, *85*, 1580 - 1608
- [18] A. Angelis-Dimakis et al., *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2011**, *15*, 1182 - 1200
- [19] R. Banos, F. Manzano-Agugliaro, F. G. Montoya, C. Gil, A. Alcayde, J. Gomez, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2011**, *15*, 1753 - 1766
- [20] D. O. Hall, J. I. Scrase, *Biomass Bioenergy*, **1998**, *15*, 357 - 367

-
- [21] M. F. Demirbas, M. Balat, H. Balat *Energy Convers. Manage.*, **2009**, *50*, 1746 - 1760
- [22] T. Ackermann, L. Söder, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2002**, *6*, 67 - 128
- [23] A. F. de O. Falcao, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2010**, *14*, 899 - 918
- [24] F. Barbier, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2002**, *6*, 3 - 65
- [25] B. A. Sanden, *Mater. Today*, **2008**, *11*, 22 - 24
- [26] M. Thirugnanasambandam, S. Iniyar, R. Goic, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2010**, *14*, 312 - 322
- [27] P. Pinel, C. A. Cruickshank, I. Beausoleil-Morrison, A. Wills, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2011**, *15*, 3341 - 3359
- [28] B. Parida, S. Iniyar, R. Goic, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2011**, *15*, 1625 - 1636
- [29] L. el Chaar, L. A. Iamont, N. El Zein, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2011**, *15*, 2165 - 2175
- [30] G. Makrides, B. Zinsser, M. Norton, G. E. Georghiou, M. Schubert, J. H. Werner, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2010**, *14*, 754 - 762
- [31] R. Birkmire, B. MacCandless, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2010**, *14*, 139 - 142
- [32] I. Mr Dharmadasa, *Curr. Appl. Phys.*, **2009**, *9*, e2 - e6
- [33] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 6595 - 6663
- [34] R. Jose, V. Thavasi, S. Ramakrishna, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **2009**, *92*, 289 - 301
- [35] D. Chapin, C. Fuller, G. Pearson, *J. Appl. Phys.*, **1954**, *25*, 676 - 677
- [36] A. Goetzberger, B. Voß, J. Knobloch, *Sonnenenergie: Photovoltaik*, Teubner Studienbücher - Physik, **1994**, Seite 18 - 19
- [37] A. Goetzberger, B. Voß, J. Knobloch, *Sonnenenergie: Photovoltaik*, Teubner Studienbücher - Physik, **1994**, Seite 60 - 64
- [38] P. Würfel, *Physik der Solarzelle*, Spektrum Akademischer Verlag, **2000**, Kapitel 7.3, Seite 119
- [39] A. Goetzberger, B. Voß, J. Knobloch, *Sonnenenergie: Photovoltaik* **1994**, Teubner Studienbücher - Physik, **1994**, Seite 40 - 45
- [40] A. Goetzberger, V. U. Hoffmann, *Photovoltaic - Solar Energy Generation*, Springer - Optical Science, **2005**, Seite 18 - 21

- [41] A. Goetzberger, B. Voß, J. Knobloch, *Sonnenenergie: Photovoltaik*, Teubner Studienbücher - Physik, **1994**, Seite 76 - 81
- [42] <http://redc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5>, Renewable Resource Data Centre, **20. Januar 2010**
- [43] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, *Prog. Photovolt.*, **2008**, *16*, 435 - 440
- [44] S. Hegedus, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **2006**, *14*, 393 - 411
- [45] A. G. Aberle, *Thin Solid Films*, **2009**, *517*, 4706 - 4710
- [46] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **1991**, *353*, 737-739
- [47] S. Günes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1324 - 1338
- [48] B. P. Rand, J. Genoe, P. Heremans, J. Poortmans, *Prog. Photovolt.*, **2007**, *15*, 659 - 676
- [49] C. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, N.S. Sariciftci, *Organic Photovoltaics - Concepts and Realizations*, Springer Series in Material Science, **2003**
- [50] S. Ito, T. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Thin Solid Films*, **2008**, *516*, 4613 - 4619
- [51] J.H. Yum, P. Chen, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *ChemSusChem*, **2008**, *1*, 699 - 707
- [52] T. Kietzke, *Advances in OptoElectronics*, **2007**, Article ID 40285, 15 pages
- [53] B. Kippelen, J. L. Bredas, *Energy Environ. Sci.*, **2009**, *2*, 251 - 261
- [54] M. Jørgensen, et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2008**, *92*, 686 - 714
- [55] A. Hinsch, J.M. Kroon, P. Kern, I. Uhlendorf, J. Holzbock, A. Meyer, F. Ferber, *Prog. Photovolt.* **2001**, *9*, 425 - 438
- [56] M. Riede, T. Mueller, W. Tress, R. Schueppel, K. Leo, *Nanotechnol.*, **2009**, *19*, 424001 - 424013
- [57] M. Chakaroun, B. Lucas, B. Ratier, C. Defranoux, J. P. Piel, M. Aldissi, *Thin Solid Films*, **2009**, *518*, 1250 - 1253
- [58] J. Xia, S. Yanagida, *Solar Energy*, **2011**, *85*, 3143 - 3159
- [59] L. Kavan, M. Grätzel, *Electrochimica Acta*, **1995**, *40*, 643 - 653
- [60] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J.E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Lett. Nat.*, **1998**, *395*, 583 - 585
- [61] C. J. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V.

- Shklover, M. Grätzel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1997**, *80*, 3157 - 3171
- [62] www.alfa.com, Artikelnummer 36348, CAS 50926-11-9, **22. Januar 2012**
- [63] H. Kim, A. Pique, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, D. B. Chrisey, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *74*, 3444 - 3446
- [64] C. Sima, C. Grigoriu, S. Antohe, *Thin Solid Films*, **2010**, *519*, 595 - 597
- [65] W. Cleva, H. Yeom, D. C. Paine, *Thin Solid Films*, **2007**, *516*, 3105 - 3111
- [66] T. Kawashima, T. Ezure, K. Okada, H. Matsui, K. Goto, N. Tanabe, *J. Photochem. Photobiol.*, **2004**, *164*, 199 - 202
- [67] T. Minami, *Thin Solid Films*, **2007**, *516*, 1314 - 1321
- [68] B. Peng, G. Jungmann, C. Jäger, D. Haarer, H.W. Schmidt, M. Thelakkat, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 1479 - 1489
- [69] M. Grätzel, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2001**, *22*, 7 - 13
- [70] Y. Li, J. Hagen, W. Schaffrath, P. Otschik, D. Haarer, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell*, **1999**, *56*, 167 - 174
- [71] J. Livage, D. Ganguli, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell*, **2001**, *68*, 365 - 381
- [72] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **1993**, *115*, 6382 - 6390
- [73] N. Tetreault, E. Horvath, T. Moehl, J. Brillet, R. Smajda, S. Bungenier, N. Cai, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, L. Forro, A. Magrez, M. Grätzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **2010**, *4*, 7644 - 7650
- [74] B. C. O'Regan, J. R. Durrant, P.M. Sommeling, N. J. Bakker, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, 14001 - 14010
- [75] P.M. Sommeling, B. C. O'Regan, R. R. Haswell, H. J. P. Smit, N. J. Bakker, J. J. T. Schmits, J. M. Kroon, J. A. M. Roosmalen, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 19191 - 19197
- [76] M. Pagliaro, G. Palmisano, R. Ciriminna, V. Loddo, *Energ. Environ. Sci.*, **2009**, *2*, 838 - 844
- [77] E. Stathatos, Y. Chen, D. D. Dionysiou, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell*, **2008**, *92*, 1358 - 1365
- [78] D. Zhang, T. Yoshida, H. Minoura, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 814 - 817
- [79] U. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan,

- V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoc, *J. Appl. Phys.*, **2005**, *98*, 041301-1 - 041301-103
- [80] S. Ferrere, A. Zaban, B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 4490 - 4493
- [81] D. P. Hagberg, J. Yum, H. Lee, F. de Angelis, T. Marinado, K. M. Karlsson, R. Humphry-Baker, L. Sun, A. Hagfeldt, M. Grätzel, Md. K. Nazeeruddin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 6259 - 6266
- [82] J. He, A. Hagfeldt, S. Lindquist, *Langmuir*, **2001**, *17*, 2743 - 2747
- [83] L. Schmidt-Mende, U. Bach, R. Humphry-Baker, T. Horiuchi, H. Mura, S. Ito, S. Uchida, M. Grätzel, *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, 813 - 815
- [84] H. Tian, X. Yang, R. Chen, R. Zhang, A. Hagfeldt, L. Sun, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *29*, 11023 - 11033
- [85] Y. H. Jin, J. L. Hua, W. J. Wu, X. M. Ma, F. S. Meng, *Synt. Met.*, **2008**, *158*, 64 - 71
- [86] C. Li, X. Yang, R. Chen, J. Pan, H. Tian, H. Zhu, X. Wang, A. Hagfeldt, L. Sun, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell*, **2007**, *91*, 1863 - 1871
- [87] S. Wang, Y. Li, C. Du, Z. Shi, S. Xiao, D. Zhu, E. Gao, S. Cai, *Synt. Met.*, **2002**, *128*, 299 - 304
- [88] S. Ferrere, B. A. Gregg, *New J. Chem.*, **2002**, *26*, 1155 - 1160
- [89] T. Edvinsson, C. Li, N. Pschirer, J. Schoneboom, F. Eickemeyer, R. Sens, G. Boschloo, A. Herrmann, K. Mullen, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 15137 - 15140
- [90] Z.P. Zhang, S. M. Zakeeruddin, B. C. O'Regan, R. Humphry-Baker, R. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 21818 - 21824
- [91] Z.P. Zhang, N. Evans, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, R. Grätzel, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 398 - 403
- [92] K. Tennakone, G. Kumara, A. Kumarasinghe, K. Wijayantha, P. Srimanne, *Semicond. Sci. Technol.*, **1995**, *10*, 1689 - 1693
- [93] J. Hagen, W. Schaffrath, P. Otschik, R. Fink, A. Bacher, H. W. Schmidt, D. Haarer, *Synt. Met.*, **1997**, *89*, 215 - 220
- [94] J. Salbeck, N. Yu, J. Bauer, F. Weissörtel, H. Bestgen, *Synt. Met.*, **1997**, *91*, 209 - 215
- [95] F. Krebs, M. Jørgensen, K. Norrman, O. Hagemann, J. Alstrup, T. Nielsen, J. Fyenbo, K. Larsen, J. Kristensen, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell*, **2009**, *93*, 422 - 441
- [96] A. Zaban, S. G. Chen, S. Chappela, B. A. Gregg, *Chem. Comm.*,

2000, 2231 - 2232

- [97] H. J. Snaith, A. J. Moule, C. Klein, K. Meerholz, R. H. Friend, M. Grätzel, *Nano Lett.*, **2007**, *7*, 3372 - 3376
- [98] J. Krüger, R. Plass, L. Cevey, M. Piccirelli, M. Grätzel, U. Bach, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *789*, 2085 - 2087
- [99] M. Wang, M. Xu, D. Shi, R. Li, F. Gao, G. Zhang, Z. Yi, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, 4460 - 4463
- [100] M. Wang, J. Liu, N. Cevey-Ha, S. Moon, P. Liska, R. Humphry-Baker, J. Moser, C. Grätzel, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Nano Today*, **2010**, *5*, 169 - 174
- [101] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, L. Han, *Jap. J. Appl. Phys.*, **2006**, *25*, L638 - L640
- [102] B. Macht, *Doktorarbeit - Freie Universität Berlin*, **2002**, Degradationsprozesse in Ru(bpca)₂-sensibilisierten Farbstoff Solarzellen auf Tiandioxidbasis, 15 - 16
- [103] P.M. Sirimanne, T. Jeranko, P. Bogdanoff, S. Fiechter, H. Tributsch, *Semicond. Sci. Technol.*, **2003**, *18*, 708 - 712
- [104] isos-1.wikispaces.com, **05. Februar 2012**
- [105] P.M. Sirimanne, H. Tributsch, *J. Solid State Chem.*, **2004**, *177*, 1789 - 1795
- [106] B. Macht, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell*, **2002**, *73*, 163 - 173
- [107] www.ifam.fraunhofer.de, Klebtechnik und Oberflächen, Analytik und Prüfverfahren, XPS, **22. März 2011**
- [108] www.ifam.fraunhofer.de, Klebtechnik und Oberflächen, Analytik und Prüfverfahren, TOF-SIMS, **22. März 2011**
- [109] H. G. Agrell, J. Lindgren, A. Hagfeldt, *Sol. Energy*, **2003**, *75*, 169 - 180
- [110] O. Kohle, M. Grätzel, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 904 - 906
- [111] Frank Schnell, *Forschungsbericht CR-ART2-DSC0001*, **2009**
- [112] P. R. Griffiths, J. A. de Haseth, *Wiley Interscience - Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, **2007**, *Second Edition*, Kapitel 1
- [113] D.A. Skoog, J.J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer, **1996**, Kapitel 12
- [114] *Benutzerhandbuch - Vertex80v*, Bruker Optics, **2006**
- [115] D.A. Skoog, J.J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer, **1996**, Ka-


- pitel 6
- [116] H. Brunner, U. Mayer, H. Hoffmann, *Appl. Spec.*, **1997**, *51*, 209 - 217
 - [117] D.A. Skoog, J.J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer, **1996**, Kapitel 12
 - [118] I. Dolamic, T. Bürgi, *J. Catal.*, **2007**, *248*, 268 - 276
 - [119] F. Wölzl, *Diplomarbeit - Universität Heidelberg*, **2010**, Teil 1
 - [120] D.A. Skoog, J.J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer, **1996**, Kapitel 7
 - [121] A. Dominik, D. Steinhilber, *Instrumentelle Analytik*, Deutscher Apotheker Verlag Stuttgart, **2002**, Kapitel 11
 - [122] D.A. Skoog, J.J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer, **1996**, Kapitel 13
 - [123] R. S. Das, Y. K. Agrawal, *Vib. Spectrosc.*, **2011**, *57*, 163 - 176
 - [124] P. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH Weinheim, **2001**, 588 - 596
 - [125] M. Duer, *Solid State NMR Spectroscopy - Principles and Applications*, Blackwell Science Ltd., **2002**
 - [126] H. Saito, I. Ando, A. Naito, *Solid State NMR Spectroscopy for Biopolymers*, **2006**, Kapitel 2.1. - Kapitel 2.2
 - [127] H. Saito, I. Ando, A. Naito, *Solid State NMR Spectroscopy for Biopolymers*, **2006**, Kapitel 2.1.3
 - [128] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **1916**, *38*, 2221 - 2295
 - [129] W. V. Loebenstein, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **1962**, *66A*, 503 - 515
 - [130] *Taschenbuch der Physik*, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, Berlin, **2000**
 - [131] A. Fick, *Annalen d. Physik*, **1855**, *170*, 59 - 86
 - [132] <https://secure.dyesol.com/> Titanium and Platinum Pastes, Dyesol DSL 18NR-T, **19. Mai 2011**
 - [133] Paul A. Tipler, *Physik*, Spektrum Lehrbuch, **2000**, Kapitel 39, S. 1339
 - [134] A.S. Vuk, R. Jese, M. Gaberscek, B. Orel, G. Drazic, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell*, **2006**, *90*, 452 - 468
 - [135] R. J. Gonzales, R. Zallen, H. Berger, *Phys. Rev. B*, **1997**, *55*, 7014 - 7017
 - [136] D. Wang, X. Zhang, K. Wu, S. Xu, *Chem. Lett.*, **2006**, *35*, 884 - 885
 - [137] C. Morterra, *J. Soc. Faraday Trans.*, **1988**, *84*, 1617 - 1637
 - [138] M. Primet, P. Prichat, M. Mathieu, *J. Phys. Chem.*, **1971**, *75*, 1216 -

1226

- [139] G. Busca, H. Saussey, O. Saur, J. C. Lavalley, V. Lorenzelli, *Appl. Catal.*, **1985**, *14*, 245 - 260
- [140] K. S. Finnie, D. J. Cassidy, J. R. Barlett, J. L. Woolfrey, *Langmuir*, **2001**, *17*, 816 - 820
- [141] H. Günzler, H. U. Gremlich, *IR-Spektroskopie*, Wiley-VCH **2000**, Kapitel 6, 157 - 264
- [142] C. Czeslik, H. Seemann, R. Winter, *Basiswissen Physikalische Chemie*, Teubner Studienbücher, **2007**, Kapitel 1.1.6, 34
- [143] T. Ono, T. Yamaguchi, H. Arakawa, *J. Sol. Energy Eng.*, **2010**, *132*, 021101-1 - 021101-7
- [144] C.P. Leon, L. Kador, B. Peng, M. Thelakkat, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 8723 - 8730
- [145] K.S. Finnie, J.R. Bartlett, J.L. Woolfrey, *Langmuir*, **1998**, *14*, 2744 - 2749
- [146] Md. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 8981 - 8987
- [147] C. Brabec, A. Cravion, D. Meissner, N. Sariciftci, T. Frommherz, M. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, **2001**, *11*, 374
- [148] A. Gadisa, M. Svensson, M. Andersson, O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *84*, 1609
- [149] J. N. Wilson, D. J. Titherige, L. Kieu, H. Idrissa, *J. Vac. Sci. Technol.*, **2000**, *18*, 1887 - 1892
- [150] H. Ashima, W. J. Chun, K. Asakura, *Surf. Sci.*, **2007**, *601*, 1822 - 1830
- [151] C. Noguera, *J. Phys. Condens. Matter*, **2000**, *12*, R367 - R410
- [152] Y. Morikawa, I. Takahashi, M. Aizawa, Y. Namai, T. Sasaki, Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 14446 - 144451
- [153] B. E. Hayden, A. King, M. A. Newton, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 203 - 208
- [154] K. Kinoshita, S. Suzuki, W. Chun, S. Takakusagi, K. Asakura, *Surf. Sci.*, **2009**, *603*, 552 - 559
- [155] K. E. Lee, M. A. Gomez, S. Elouatik, G. P. Demopoulos, *Langmuir*, **2010**, *26*, 9575 - 9583
- [156] N. W. Duffy, K. D. Dobson, K. C. Gordon, B. H. Robinson, A. J.

- McQuillan, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, *266*, 451 - 455
- [157] A. R. Chowdhuri, D. Jin, D. C. Takoudis, *Thin Solid Films*, **2004**, *457*, 402 - 405
- [158] C. Morterra, G. Ghiotti, E. Garrone, *J. C. S. Faraday I*, **1980**, *76*, 2102 - 2113
- [159] G.B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, **1980**, *33*, 227
- [160] M. Nara, H. Torii, M. Tasumi, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 19812
- [161] A. Vittadini, A. Selloni, F. P. Rotzinger, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 1300 - 1306
- [162] K. Srinivas, K. Yesudas, K. Bhanuprakash, V. J. Rao, L. Giribabu, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 20117 - 20126
- [163] K. Kuribayashi, H. Iwata, F. Hirose, *ESC Transactions*, **2007**, *13*, 15 - 19
- [164] H. Zabri, *Aust. J. Basic Appl. Sci.*, **2009**, *4*, 4302 - 4308
- [165] A. Asano, C. Tanaka, Y. Murata, *Polymer*, **2007**, *48*, 3809 - 3816
- [166] M. Paris, H. Bizot, J. Emery, J. Buzare, A. Buleon, *Int. J. Biol. Macromol.*, **2001**, *29*, 127 - 136
- [167] Y. Shapiro, *Prog. Poly. Sci.*, **2011**, *36*, 1184 - 1253
- [168] F. Larsen, I. Farnan, A. Lipton, *J. Magn. Reson.*, *178*, 228 - 236

B Anhang

 BOSCH CR/ARA	Analysenbericht	Ausgabe/Ergänzung 1	Blatt 3/4
	Analysen-Nr. 2010-0037	Verfasser Müller, Christiane	Datum 19.03.2010

1. Proben und weitere Informationen zum Auftrag

TiO₂-Schichten mit Paste von Dyesol:

- Probe 1: Schicht auf Wafer, normal gesintert
- Probe 2: Schicht auf Wafer, langsam gesintert
- Probe 3: Schicht auf Glas, normal gesintert
- Probe 4: Schicht auf Glas, langsam gesintert

Normal gesintert: Aufheizrampe 10°C/min, 30 min bei 450°C gehalten, Abkühlrampe 2,5°C/min.
 Langsam gesintert: Aufheizrampe 1,5°C/min, 30 min bei 450°C gehalten, Abkühlrampe 1,5°C/min.
 Paste: DSL 18Nr-T SH201C/E3/316S01 Batch 215.

2. Einzelergebnis der eingesetzten Methode

Röntgenbeugungsanalyse

Ziel:

Quantitative Phasenanalyse an TiO₂-Schichten von Dyesol.

Probenpräparation:

Die Proben wurden in den Probenhalter eingepresst.

Durchführung der Messung:

Die Probe wurde an unserem Diffraktometer Bruker-AXS D8advance unter folgenden Bedingungen gemessen: Cu-K α -Strahlung 40 kV / 50 mA, Bragg-Brentano-Optik, waagrechter Soller 2,3°, Aperturblende 1 mm, Streustrahlblende 1 mm, Detektorblende 0,6 mm, Sekundärmonochromator, Vor-Detektorblende 1 mm, Szintillationszähler. Es wurde der Winkelbereich 10 bis 166° (in 2 θ) mit 0,02° Schrittweite und 3 sec Zählzeit pro Schritt aufgenommen. Die Quantifizierung erfolgte standardlos mittels Rietveldfit mit dem Programm TOPAS 3 von Bruker-AXS.

Messergebnisse:

Die Diffraktogramme der beiden auf Wafer gesinterten Proben und die beiden auf Glas gesinterten Proben unterscheiden sich nicht.


Wir finden in allen vier Proben als Hauptanteil Anatas. Die Diffraktogramme der auf Glas gesinterten Proben zeigen eine zweite Phase, vermutlich Zinnoxid, SnO.

Die Diffraktogramme finden Sie im Anhang.

C. Müller

© Alle Rechte bei Robert Bosch GmbH, auch für den Fall von Schutzrechtsanmeldungen. Jede Verfügungsbefugnis, wie Kopier- und Weitergaberecht, bei uns.
 2211RB14

Abbildung B.1: XRD-Ergebnisse der untersuchten Dyesol-Schicht.

 BOSCH CR/ARA	Analysenbericht	Ausgabe/Ergänzung 1	Blatt 3/4
	Analysen-Nr. 2010-0023	Verfasser Andresen, Anne	Datum 18.01.2010

1. Proben und weitere Informationen zum Auftrag

Es wurden zwei Proben zur Analyse gegeben:

Probe 1: langsam gesintert (450°C 30 min, Aufheizrate 1,5 K/min)

Probe 2: normal gesintert (450°C 30 min, Ausheizrate 10K/min)

2. Einzelergebnis der eingesetzten Methode

Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Ziel:

Bestimmung des Kohlenstoffgehalts in den Schichten

Probenpräparation:

Die Proben wurden ohne Präparation analysiert.

Messstellen:

Mittig wurde jeweils eine Messstelle gesetzt.

Durchführung der Messung:

ESCA-Spektren wurden mit monochromatisierter Al K α Röntgenstrahlung aufgenommen (Durchmesser der analysierten Fläche: 100 μ m). Die ESCA Signale stammen von der Probenoberfläche bis zu einer Tiefe von ~ 5 nm.

Tiefenprofile wurden durch abwechselndes Sputtern mit Ar-Ionen und ESCA-Messen erstellt. Die Sputterrate ist stark materialabhängig. Unter den hier verwendeten Parametern würde sie auf SiO₂ etwa 88 nm/min betragen. Als Ergebnis erhält man die Elementzusammensetzung in Abhängigkeit von der Sputterzeit (Tiefe).

Messergebnisse:

langsam Sputterzeit (min)	Elementzusammensetzung (at.-%)		
	C	O	Ti
0	15.6	59.5	24.9
7	< 0.5	65.6	33.8
14	< 0.5	66.1	33.6
21	< 0.5	66.2	33.5
28	< 0.5	65.5	34.0

Abbildung B.2: XPS-Ergebnisse der untersuchten Dyesol-Schicht.

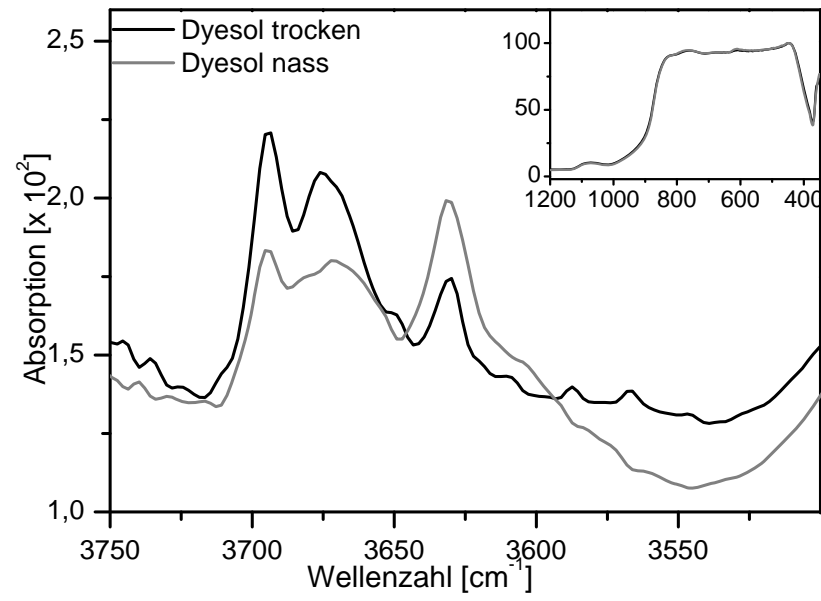


Abbildung B.3: Vergleich einer getrockneten und einer nassen Dyesolschicht.

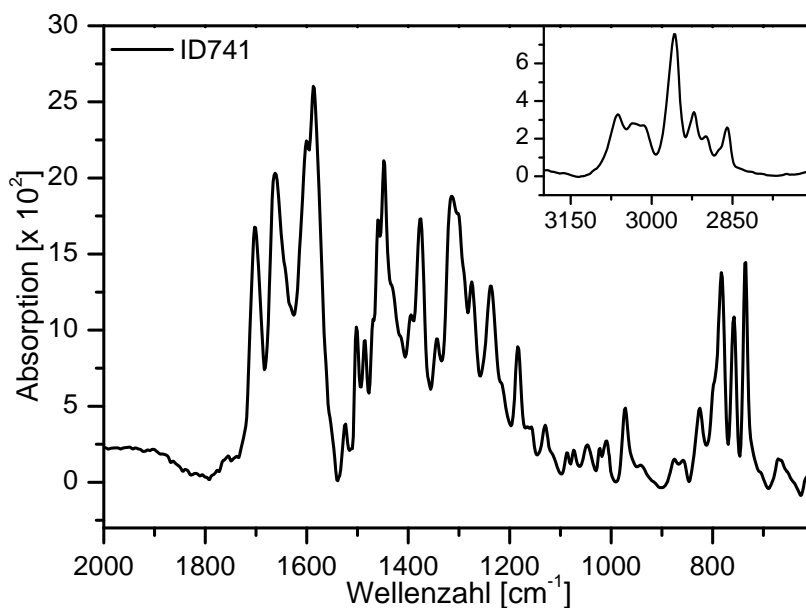


Abbildung B.4: IR-Pulverspektrum des Farbstoffs ID741.

Tabelle B.1: Zuordnung der Signale des Perylenfarbstoffs ID741.¹⁴¹

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung
3060, 3010	$\nu(\text{CH})_{\text{arom.}}$ SK	1344	$\nu(\text{C}=\text{C})$ SA
2035	$\nu(\text{CH})_{\text{arom.}}$ PG	1313 - 1236	$\delta(\text{CH})_{\text{ip}}$ SK
2958, 2924, 2860	$\nu(\text{CH})_{\text{aliph.}}$ SK	1130 - 1088	$\delta(\text{CH})_{\text{ip}}$
1755	$\nu(\text{C}=\text{O})$ SA	1072	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{ip}}$
1701	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{sym}}$ Ketogruppe	1045	$\delta(\text{CH})_{\text{ip}}$ TP
1662	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$ Ketogruppe	1024	$\delta(\text{CH})_{\text{ip}}$ SK
1595	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{asym}}$ PG	1008	$\delta(\text{CH})_{\text{ip}}$ SA
1600	$\nu(\text{C}=\text{C})$ PG	972	$\delta(\text{CH})_{\text{oop}}$ SA
1587	$\nu(\text{C}=\text{C})$ PG	827	$\delta(\text{CH})_{\text{oop}}$ SK
1523	$\nu(\text{C}=\text{C})$ TP	783	$\delta(\text{CH})_{\text{oop}}$ TP
1502	$\nu(\text{C}=\text{C})$ SA + SK	758	$\delta(\text{CH})_{\text{oop}}$ SA
1487	$\nu(\text{C}=\text{C})$ SK	735	$\delta(\text{CH})_{\text{oop}}$ SK
1460	$\nu(\text{C}=\text{C})$ SK		
1446	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{sym}}$ Umbrella		
1394	$\nu(\text{C}=\text{C})$ SK		
1377	$\nu(\text{CN})$ und $\nu(\text{C}=\text{C})$ PG		

SA = Säureanker, PG = Perylengerüst, SK = Seitenkette, ip = in-plane, oop = out-of-plane

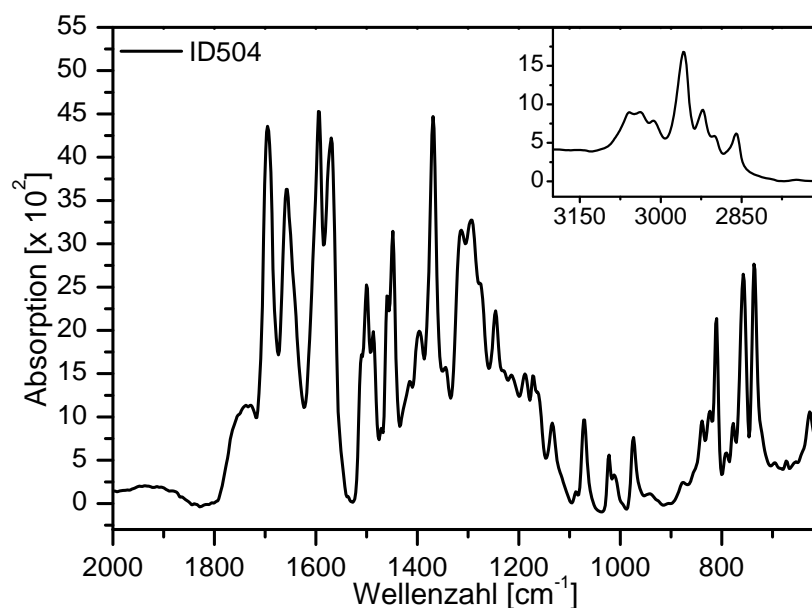


Abbildung B.5: IR-Pulverspektrum des Farbstoffs ID504.

 Tabelle B.2: Zuordnung der Signale des Perylenfarbstoffs ID504.¹⁴¹

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung
3060, 3010	$\nu(\text{CH})_{\text{arom.}}$ SK	1315 - 1246	$\delta(\text{CH})_{\text{ip}}$ SK
2035	$\nu(\text{CH})_{\text{arom.}}$ PG	1213 - 1134	$\delta(\text{CH})_{\text{ip}}$ PG
2958, 2921, 2858	$\nu(\text{CH})_{\text{aliph.}}$ SK	1068	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{ip}}$
1738	$\nu(\text{C}=\text{O})$ SA	1022	$\delta(\text{CH})_{\text{ip}}$ SA
1695	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{sym}}$ Ketogruppe	974	$\delta(\text{CH})_{\text{oop}}$ SA
1657	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$ Ketogruppe	834	$\delta(\text{CH})_{\text{oop}}$ PG
1595	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{asym}}$ PG	825	$\delta(\text{CH})_{\text{oop}}$ SK
1570	$\nu(\text{C}=\text{C})$ PG	810	$\delta(\text{CH})_{\text{oop}}$ PG
1500	$\nu(\text{C}=\text{C})$ PG	791	$\delta(\text{CH})_{\text{oop}}$ PG
1487	$\nu(\text{C}=\text{C})$ SK	758	$\delta(\text{CH})_{\text{oop}}$ PG bei SA
1460	$\nu(\text{C}=\text{C})$ SK	737	$\delta(\text{CH})_{\text{oop}}$ SK
1448	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{sym}}$ Umbrella		
1396	$\nu(\text{C}=\text{C})$ SK		
1369	$\nu(\text{CN})$ und $\nu(\text{C}=\text{C})$ PG		

SA = Säureanker, PG = Perylengerüst, SK = Seitenkette, ip = in-plane, oop = out-of-plane

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung der Prozesskette zur Herstellung einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle.	4
2.1	Schematische Darstellung des p/n-Übergangs in dotierten Silizium-Halbleitern.	7
2.2	Schematischer Aufbau einer Silizium-Solarzelle.	8
2.3	I/U-Kennlinie einer Solarzelle a) zeigt die Kennlinie der unbestrahlten Zelle und b) zeigt die Kennlinie der bestrahlten Zelle. Die Kennlinie wird bei Bestrahlung um den Betrag des Kurzschlussstroms I_{SC} verschoben.	9
2.4	Sonnenspektrum AM 1.5.	11
2.5	Schematischer Aufbau einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle.	12
2.6	Schematische Darstellung der Herstellung einer festen farbstoffsensibilisierten Solarzelle.	14
2.7	Strukturformeln der Perylenfarbstoffe, die in der farbstoffsensibilisierten Solarzelle eingesetzt werden. Sie unterscheiden sich in der Ankergruppe, der Seitengruppe oder im Mittelteil des Moleküls, wobei $R_2 \gg R_1$	19
3.1	Potentielle Energie eines zweiatomigen Moleküls in Abhängigkeit des Kernabstands r . ¹¹²	33
3.2	Schematische Darstellung des Michelson-Interferometers. ¹¹³	36
3.3	Schematischer Versuchsaufbau zur Messung von Titandioxid-Farbstoffschichten.	39
3.4	Schematische Darstellung der ATR-Spektroskopie.	40
3.5	Schematische Darstellung der ATR-Durchflusszelle.	41
3.6	Links ist eine Fotografie der neu entwickelten Durchflusszelle zu sehen. Die rechte Grafik stellt den schematischen Aufbau der verbesserten Zelle dar.	42
3.7	REM-Bilder zur Schichtdickenbestimmung des porösen Titandioxid.	46
3.8	Schematischer Aufbau des konfokalen RAMAN-Spektrometers.	49
3.9	Versuchsanordnung im MAS-NMR-Spektrometer.	50

4.1	REM-Bild der porösen Titandioxid-Schicht. Die gleichmäßige Verteilung der Partikel ist deutlich zu sehen. Es wurde eine durchschnittliche Partikelgröße von 20 Nanometern gemessen.	58
4.2	Bereich der OH-Gruppen im IR-Spektrum einer porösen Dyesol-Schicht, gemessen in Transmission. Sowohl die isolierten OH-Gruppen als auch die verbrückten bzw. mit Wasser wechselwirkenden OH-Gruppen ergeben spezifische Signale.	59
4.3	Bereich der OH-Gruppen im IR-Spektrum einer Dyesol- und einer Niedertemperaturschicht, gemessen in Transmission. Die Ausbildung der OH-Gruppen ist stark von der Syntheseroute abhängig.	61
4.4	Strukturformeln der untersuchten Farbstoffe die sich systematisch unterscheiden: Eine Gruppierungen mit einer Säurefunktion bzw. einem Anhydrid als Anker (ID28 vs ID176), ein Paar mit unterschiedlichen Seitengruppen (ID176 vs ID504) und ein Paar mit unterschiedlichen Grundgerüsten (ID504 vs ID741).	62
4.5	Fingerprintbereich des IR-Pulverspektrums des Farbstoffs ID176 mit spezifischen Schwingungen der Säurefunktion und dem Perylengerüst. Rohpulver in Transmission auf KBr, KBr als Referenz.	63
4.6	Fingerprintbereich des IR-Pulverspektrums des Farbstoffs ID28 mit spezifischen Schwingungen der Anhydridfunktion und dem Perylengerüst. Rohpulver in Transmission auf KBr, KBr als Referenz.	64
4.7	Zusammenhang zwischen der Reaktionszeit und dem Integral des IR-Spektrums von ID176: Je länger die Infiltrationszeit desto intensiver das Signal und desto größer das Integral. Der Spülvorgang ab Minute 22 bewirkt eine Abnahme der Signale. Referenz: ATR-Element mit Titandioxid in Dichlormethan.	66
4.8	Adsorption von ID176 in Abhängigkeit der Konzentration der Farbstofflösung in Dichlormethan. Referenz ist das ATR-Element mit Titandioxid in der Durchflusszelle mit Dichlormethan.	67
4.9	Adsorption von ID176 an poröses Titandioxid in Abhängigkeit des Lösungsmittels. Eine Monolagen-Adsorption in Dichlormethan ist am schnellsten abgeschlossen, während im Gemisch Acetonitril / ^t BuOH (1:1) sogar Multilagenbildung stattfindet.	68
4.10	Strom-Spannungskurven von farbstoffsensibilisierten Solarzellen in Abhängigkeit des Lösungsmittels. In dem Lösungsmittel Toluol werden die besten Ergebnisse erzielt.	69

4.11	Desorption des Farbstoffs ID176 mit protischen und aprotischen Lösungsmitteln. Methanol verdrängt den Farbstoff schnell und vollständig, während in aprotischen Lösungsmitteln keine Verdrängung zu beobachten ist.	71
4.12	Zeitlicher Verlauf der Anbindung von Molekülen in Abhängigkeit der Ankergruppe. Der Farbstoff ID176 mit Säurefunktion als Anker (schwarz) reagiert deutlich schneller als der Farbstoff ID28 mit Anhydridfunktion als Ankergruppe (grau).	72
4.13	Belegung von Titandioxid mit Anhydrid ID28 (grau) nach 100 min Infiltrationszeit im Vergleich zur Belegung mit Farbstoff ID176 (Säurefunktion) nach 10 min (schwarz). Das kleine Bild zeigt die Normierung auf die Titandioxid-Phononenbanden.	73
4.14	UV/VIS-Spektrum des Farbstoffs ID28 auf porösem Titandioxid mit Absorptionsmaximum bei 480 nm und in Lösung mit einem Absorptionsmaximum bei 605 nm.	74
4.15	Strukturformeln der Farbstoffe mit Säurefunktion als Ankergruppe ID176, ID504 und ID741. Zum Vergleich der Einflüsse von Seitengruppen und Grundgerüsten auf die Infiltrationsreaktion. $R2 \gg R1$	75
4.16	Zeitlicher Verlauf der Anbindung von Molekülen mit gleicher Ankergruppe aber unterschiedlichen Seitengruppen (ID176 vs ID504) und Grundgerüsten (ID504 vs ID741). Sowohl die Seitengruppe als auch das Grundgerüst beeinflussen die Infiltration.	76
4.17	Unterschiedlicher Verlauf der Anbindung von Additiven und des Farbstoffs ID176 auf reinem Titandioxid und auf mit Additiv beaufschlagtem Titandioxid.	77
4.18	Vergleich der Ergebnisse aus Simulationsrechnungen, ATR-IR- und IR-Transmissionsmessungen. Eine gute Korrelation der Ergebnisse ist bei allen drei Farbstoffen erkennbar. Mit Hilfe des Simulationsprogramms können der Adsorptions- und Diffusionskoeffizient abgeschätzt werden.	80
4.19	Korrelation von ATR-Messungen und Zellwerten für die Farbstoffe ID176, ID28 und ID741. Die im ATR-IR-Spektrum stark differierenden Integralkurven spiegeln die unterschiedliche Entwicklung der Zellparameter sehr gut wider.	82
4.20	Anbindungsformen von Carbonsäuren an Titandioxid. Es kann zwischen einer einzähnigen Esterbindung, einer zweizähnigen Brücke oder einer zweizähnigen Chelatbindung unterschieden werden. ¹⁵⁵	85

4.21	Ausgewählte Ersatzanker zur Interpretation der IR-Spektren und zur Untersuchung der Anbindungsreaktion von Farbstoffen mit Säurefunktion als Ankergruppe (ID176, ID504 und ID751) und mit Anhydridfunktion als Ankergruppe (ID28).	86
4.22	ATR-IR-Messungen: Im Graphen ist zu sehen, dass die Integrale und somit die Intensität der TiOH-Gruppen während der Farbstoffadsorption abnimmt, so lange bis eine Monolage an Farbstoffmolekülen besteht. Die Integrale und somit die Intensität der Farbstoffbanden nimmt zu.	87
4.23	In diesem Graphen sind die ATR-IR-Spektren der Farbstoffe zwischen 3800 cm^{-1} und 3400 cm^{-1} aufgezeigt. Die nicht aufgelösten TiOH-Banden sind zwischen 3700 cm^{-1} und 3520 cm^{-1} zu beobachten. Ihre Intensität nimmt während der Farbstoffadsorption immer weiter ab.	87
4.24	Vergleich der Transmissions- und ATR-IR-Spektren der porösen Titandioxid-Schichten. Es sind große Unterschiede im Bereich der Hydroxylgruppen zu erkennen.	88
4.25	Verbrauch der TiOH-Gruppen bei der Adsorption von Farbstoffen an Titandioxid, dargestellt als Integral (links) und als Spektrum (rechts). Gemessen wurden Transmissionsspektren auf Silizium-Wafer zu unterschiedlichen Infiltrationszeiten der Farbstoffe.	89
4.26	IR-Spektrum im Fingerprintbereich des Säureankers ID176 _A in Reinform und in angebundener Form.	91
4.27	IR-Spektrum im Fingerprintbereich des Farbstoffs ID176 in Reinform und dessen angebundene Form.	92
4.28	IR-Spektrum im Fingerprintbereich des Farbstoffs ID504 in Reinform und in angebundener Form.	93
4.29	IR-Spektrum im Fingerprintbereich des Farbstoffs ID741 in Reinform und dessen angebundene Form (rechts).	93
4.30	RAMAN-Spektrum des ID176-Pulvers und dessen angebundene Form, sowie das IR-Spektrum in angebundener Form. Die Lage der symmetrischen Valenzschwingung $\nu(\text{COO}^-)_{sym}$ bei 1404 cm^{-1} der angebundene Säurefunktion wird bestätigt.	94
4.31	IR-Spektren des Säureankers im Fingerprintbereich und dessen Salze.	95
4.32	IR-Spektren im Fingerprintbereich der an Titandioxid angebundene Form des Säureankers im Vergleich zu dessen Salz.	96
4.33	Das Pulverspektrum von Glutarsäureanhydrid und die Spektren verschiedener, angebundener Formen (mit ID28 _{B1} = 2 Stunden und ID28 _{B2} = 6 Stunden Infiltration).	97

4.34	In diesem Bild ist das Spektrum des Ersatzankers ID28 _B neben seiner angebondenen Form zu sehen (ID28 _{B1} = 2 Stunden Infiltration). Mit Hilfe des Glutarsäurespektrums können die Signale bei 1699 cm ⁻¹ und 1545 cm ⁻¹ zugeordnet werden.	98
4.35	IR-Pulver-Spektrum im Fingerprintbereich des Farbstoffs ID28 mit Anhydridfunktion als Anker in Reinform (schwarz) und die an Titandioxid angebundene Form (grau).	98
4.36	RAMAN-Spektrum des ID28-Pulvers und dessen angebondener Form, sowie das IR-Spektrum in angebundener Form.	99
4.37	Integral der Farbstoffadsorption des Anhydrids ID28. Die markierten Stellen zeigen an, welche Spektren zur Beschreibung des Anbindungsmechanismus genauer untersucht wurden.	100
4.38	ATR-IR-Spektren der Anhydridadsorption ID28 in den ersten 15 Minuten.	101
4.39	ATR-IR-Spektren der Anhydridadsorption der Minuten 30 und 55 bzw. dem Spülvorgang mit Dichlormethan.	101
4.40	Verlauf der berechneten Integrale der neu entstandenen Carboxylatspezies und der Adsorption des Farbstoffs ID28 an Titandioxid. Integriert wird für das Signal bei 1741 cm ⁻¹ nur ein spezieller Bereich des Spektrums, siehe Zeichnung im kleinen Kasten.	102
4.41	IR-Spektren der Anbindung des Farbstoffs ID28 an Titandioxid. Im ATR-IR-Versuch entstehen je nach Versuchszeit unterschiedliche Carboxylatverbindungen, die nach abgeschlossener Reaktion, ähnlich wie im Transmissionsexperiment, in deutlich geringerer Zahl nachweisbar sind.	103
4.42	Vorschlag für den Anbindungsmechanismus der Adsorption von Farbstoffen mit Anhydridfunktion an Titandioxid. Nach der Ringöffnung liegen sowohl eine einzählige Esterbindung als auch eine zweizählige Brücke als Ankerbindung vor. Die meisten Moleküle sind am Ende der Reaktion über vier Ankerplätze an das Titandioxid gebunden.	105
4.43	MAS-NMR-Spektren des Farbstoffs ID176. Im Spektrum der angebondenen Form (grau) fehlen, im Gegensatz zum Pulverspektrum (schwarz), Signale bei hohen Verschiebungen (roter Kasten). Diese Signale können der Säurefunktion zugeordnet werden.	107
4.44	MAS-NMR-Spektren des Farbstoffs und ID28. Im Spektrum der angebondenen Form (grau) fehlen, im Gegensatz zum Pulverspektrum (schwarz), Signale bei hohen Verschiebungen (roter Kasten). Diese Signale können der Anhydridfunktion zugeordnet werden.	107

5.1	Schematischer Aufbau der ATR-IR-Durchflusszelle.	110
5.2	Strukturformeln der ausgewählten Farbstoffe zur systematischen Untersuchung der Einflüsse auf die Sensibilisierung von Titandioxid.	111
5.3	Schematische Darstellung des Versuchsablaufs. Über die Messung von Absorptionsspektren kann eine Integralkurve berechnet werden.	113
6.1	Schematischer Versuchsaufbau zur Untersuchung der Stabilität von Schichten in der organischen Photovoltaik.	120
6.2	Aufbau einer funktionsfähigen farbstoffsensibilisierten Solarzelle auf einem Germaniumkristall.	121
B.1	XRD-Ergebnisse der untersuchten Dyesol-Schicht.	xii
B.2	XPS-Ergebnisse der untersuchten Dyesol-Schicht.	xiii
B.3	Vergleich einer getrockneten und einer nassen Dyesolschicht.	xiv
B.4	IR-Pulverspektrum des Farbstoffs ID741.	xv
B.5	IR-Pulverspektrum des Farbstoffs ID504.	xvi

Tabellenverzeichnis

2.1	Parameter zur Alterung von organischen Solarzellen.	26
2.2	Methoden zur Untersuchung organischer Solarzellen	27
3.1	Ermittelte Werte zur Berechnung der Adsorbatendichte.	46
4.1	Zuordnung der Hydroxylbanden in porösem Dyesol-Titandioxid.	60
4.2	Zuordnung der Signale des Perylenfarbstoffs ID176. ¹⁴¹	63
4.3	Zuordnung der Signale des Perylenfarbstoffs ID28. ¹⁴¹	64
4.4	Zellfunktion in Abhängigkeit des Lösungsmittels, untersucht mit dem Farbstoff ID176.	69
4.5	Berechnete Werte für die Adsorptions- bzw. Diffusionskoeffizienten verschiedener Farbstoffe.	79
4.6	Daten der elektrischen Charakterisierung von Zellen mit unterschiedlichen Farbstoffen und nach definierter Infiltrationszeit.	83
B.1	Zuordnung der Signale des Perylenfarbstoffs ID741. ¹⁴¹	xv
B.2	Zuordnung der Signale des Perylenfarbstoffs ID504. ¹⁴¹	xvi

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskop, Atomic Force Microscope
AM	air mass
ATR-IR	Abgeschwächte-Total-Reflexions-Infrarot-Spektroskopie
AZO	aluminiumdotiertes Zinkoxid
CAS	Verschiebungsanisotropie
CIGS	Cadmium-Indium-Gallium-Selenid
CIS	Kupfer-Indium-Selenid
DLaTGS	deutერიertes mit L-Alanin dotiertes Triglycerinsulfat
DSC	farbstoffsensibilisierte Solarzelle, dye sensitised solar cell
EQE	externe Quanteneffizienz
FTO	fluordotiertes Zinnoxid
HJC	heterojunction solar cell
HOMO	highes occupied molecular orbital
ID176 _A	Ersatzanker für den Farbstoff ID176
ID28 _B	Ersatzanker für den Farbstoff ID28
ID28 _{B1}	Ersatzanker für den Farbstoff ID28 - Versuch 1
ID28 _{B2}	Ersatzanker für den Farbstoff ID28 - Versuch 2
IR	Infrarot
IPCE	Incident-Photon-to-electron-conversion
ISOS	International Summit on Organic Photovoltaic Stability
ITO	indiumdotiertes Zinnoxid
LCD	liquid crystal display
LUMO	lowest occupied molecular orbital
MAS	magic angle spinning
MCT	Quecksilber(Mercury)- Cadmium-Tellurid
MIR	mittleres Infrarot
NIR	nahes Infrarot
NMR	Kernresonanzspektroskopie, nuclear magnetic resonance
oE	ohne Einheit
PEDOT	Poly(3,4-ethylendioxythiophen)
P25	Titandioxid Partikel
REM	Rasterelektronenmikroskopie
sDSC	solid dye sensitised solar cell
SEM	Scanning Electron Microscopy
Spiro-OMe-TAD	2,2',7,7'-Tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenyl-amie)9,9'-spirobifluoren
TAA	Titan(IV)-bis(acetylacetonat)di(isopropanoxilat)
TCO	transparentes Leitoxid, transparent conducting oxide
TOF-SIMS	Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie
TPD	Triphenyldiamin
UV	ultraviolette Strahlung
Vis	visueller Wellenlängenbereich
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie

Symbolverzeichnis

A	Absorption	oE
AM	air mass	oE
α	Fitparameter	$\frac{L}{mmol}$
B_0	angelegtes Magnetfeld im NMR-Experiment	[T]
$B(\tilde{\nu})$	variable zur Beschreibung des Verstärkers im Interferogramm	oE
b	Breite des Volumenelements	[mm]
c	Konzentration	$[\frac{mol}{L}]$
$c(z,t)$	Konzentration an Stelle z zum Zeitpunkt t	$[\frac{mol}{L}]$
c_{Licht}	Lichtgeschwindigkeit	$[\frac{cm}{s}]$
d	Schichtdicke des Mediums	[cm]
D	Diffusionskoeffizient	$[\frac{\mu m^2}{s}]$
D_{bew}	Abstand strahlteiler Spiegel zu beweglichem Spiegel	[m]
D_{fest}	Abstand strahlteiler Spiegel zu festem Spiegel	[m]
δ	Retardierung im Michelson-Interferometer	[m]
δ_{aliph}	aliphatische Deformationsschwingung	$[cm^{-1}]$
δ_{arom}	aromatische Deformationsschwingung	$[cm^{-1}]$
E	Energie	[eV]
η	Effizienz	[%]
η_{dyn}	dynamische Viskosität	$[\frac{Ns}{m}]$
ϵ_{mol}	molarer Absorptionskoeffizient bzw. Extinktionskoeffizient	$\frac{L}{mol*cm}$
ϵ	Porosität	oE
FF	Füllfaktor	[%]
f	Frequenz des Signals am Detektor	[Hz]
h	Plank'sche Konstante	[Js]
h_V	Höhe des Volumenelements	$[\mu m]$
I	Strom der fließt	[A]
I_0	Sättigungsstrom	[A]
$I_{absorb,Sim}$	Intensität des Strahls nach Gewichtung mit dem evaneszenten Feld	$[\frac{W}{m^2}]$
I_D	Intensität des Strahls der am Detektor registriert wird	$[\frac{W}{m^2}]$
I_L	Strom der durch das einfallende Licht erzeugt wird	[A]
$I_{Licht,0}$	Intensität des einfallenden Strahls	$[\frac{W}{m^2}]$
$I_{Licht,abs}$	Intensität des absorbierten Strahls	$[\frac{W}{m^2}]$
I_m	Stromfluß am optimalen Arbeitspunkt	[A]
I_{SC}	Kurzschlußstrom	[A]
i	Schwingungsmodus	oE
J	Teilchenstromdichte	$[\frac{\mu mol}{\mu m^2 \cdot s}]$

k	Gleichgewichtskonstante	$[\frac{1}{s}]$
$k_{\rho,abs}$	Adsorptionskoeffizient	$[\frac{1}{s}]$
$k_{\rho,des}$	Desorptionskoeffizient	$[\frac{1}{s}]$
k_b	Blotzmann-Konstante	$[\frac{J}{K}]$
K	rücktreibende Kraft	[N]
λ	Wellenlänge	[nm]
λ_{ev}	Eindringtiefe des evaneszenten Feldes, bei dem $E \frac{1}{e}$ ist	$[\mu m]$
l	Länge des Volumenelements	[mm]
l_0	minimale mögliche Weglänge von Strahlung durch Atmosphäre	[m]
l_{Licht}	Weg den Sonnenstrahlung in der Atmosphäre zurücklegt	[m]
M	Multiplizität eines Moleküls	oE
μ	Dipolmoment	[Debye]
N	Anzahl der Atome in einem Molekül	oE
n	Brechungsindex	oE
n_{absorb}	Stoffmenge des adsorbierten Farbstoffs	[mol]
p	Partialdruck	[Pa]
$P(\delta)$	Interferogrammsignal	[V]
P_{Licht}	eintreffende Lichtleistung	[W]
P_m	maximaler Arbeitspunkt in U/I-Kennlinie	[VA = W]
$P(\tilde{\nu})$	Strahlungsleistung	[W]
ϕ_{norm}	konstanter Faktor zur Normierung von $I_{absorb,Sim}$	oE
Q	Normalkoordinate	oE
r	Abstand zweier Kerne	[m]
ρ_{max}	maximale Adsorbatendichte	$[10^{-18} \frac{mol}{\mu m^3}]$
ρ	Adsorbatendichte	$[10^{-18} \frac{mol}{\mu m^3}]$
$\rho(z,t)$	Adsorbatendichte an Stelle z zum Zeitpunkt t	$[10^{-18} \frac{mol}{\mu m^3}]$
Δr	Auslenkung zweier Kerne	[m]
R_0	hydrodynamischer Radius diffundierender Teilchen	[m]
r_0	Gleichgewichtsabstand zweier Kerne	[m]
S	Gesamtspin eines Atoms	oE
τ	Transmissivität	oE
Θ	Anzahl der besetzten Adsorptionsstellen	oE
Θ_{NMR}	Orientierung des Abschirmungstensors	[°]
Θ_R	Winkel NMR-Probe zum Magnetfeld B_0	[°]
T	Temperatur	[°C]
T_g	Glaspunkt	[°C]

t_{Spiegel}	Zeit die der Spiegel im Interferometer zur Bewegung benötigt	[s]
t	Zeit	[s]
φ	Zenitwinkel	[°]
U	Spannung	[V]
U_T	thermische Spannung	[V]
U_{OC}	Leerlaufspannung	[V]
U_m	Spannung am optimalen Arbeitspunkt	[V]
V_{vorher}	Volumen der Lösung vor Versuch	[mL]
V_{nachher}	Volumen der Lösung nach Versuch	[mL]
V_{Poren}	Porenvolumen	[m ³]
V_{gesamt}	Gesamtvolumen der porösen Schicht	[m ³]
$V(r)$	Potential bzw. potentielle Energie eines Moleküls	[J]
ν_i	Quantenzahl der i'ten Schwingung	oE
$\tilde{\nu}$	Frequenz einer Schwingung	[cm ⁻¹]
$\tilde{\nu}_i$	bestimme Schwingungsfrequenz eines Modus i	[cm ⁻¹]
$\tilde{\nu}_{\text{sym}}$	symmetrische Streckschwingung	[cm ⁻¹]
$\tilde{\nu}_{\text{asym}}$	antisymmetrische Streckschwingung	[cm ⁻¹]
v_M	Geschwindigkeit der Spiegelbewegung im Interferometer	[$\frac{nm}{s}$]
x_i	Anharmonizitätskonstante des Schwingungsmodus i	oE
z	Tiefe im Material	[μm]
z_i	Stützstelle im eindimensionalen Betrachtungsfall	[μm]

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit wäre ohne die Unterstützung von unterschiedlichen Seiten nicht möglich gewesen. An dieser Stelle möchte ich denjenigen danken, die im Besonderen zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein herzlicher Dank gilt *Herrn Prof. Dr. Thomas Bürgi* für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit. Obwohl ich nicht täglich in seinem Arbeitskreis tätig war, konnte ich mir doch sicher sein, dass er sich immer Zeit für mich nahm, mich in allen Fragen meiner Arbeit unterstützte und jederzeit für Diskussionen bereitstand.

Herrn Prof. (apl.) Dr. Reiner Dahint danke ich für die Bereitschaft meine Arbeit zu begutachten.

Für die freundliche Aufnahme in seiner Abteilung und das sehr gute Arbeitsklima bedanke ich mich bei *Herrn Dr. Gerhard Hötzel*. *Herrn Dr. Wolfgang Volz* gilt mein Dank für die Themenstellung und die Unterstützung von Seiten des OPV-Projekts.

Mein Betreuer von Robert Bosch Seite, *Herr Dr. Dominic Lingenfelter*, hat dafür gesorgt, dass ich niemals die Motivation verloren habe. Ich weiß es sehr zu schätzen, dass ich jeden Tag zu 100 Prozent für mein Projekt arbeiten konnte. In unzähligen Diskussionen lenkte er meinen Blick immer wieder auf das Wesentliche und verbesserte meine Arbeitsweise durch konstruktive Kritik fast täglich. Danke!

Den Kollegen der BASF SE *Dr. Peter Erk*, *Dr. Neil Pschirer* und *Dr. Ingmar Bruder* danke ich für die nicht nachlassende Unterstützung. Ohne Ihre Kompetenz und Einsatzbereitschaft wäre vor allem das letzte Jahr meiner Doktorarbeit nicht zu schaffen gewesen.

Ein weiterer Dank gilt meinen lieben *Kollegen der CR/ARA*. An dieser Stelle ist es schwer, bestimmte Personen herauszugreifen, denn wirklich alle haben dafür gesorgt, dass ich jeden Tag gerne zur Arbeit gekommen bin. Auch und vor allem dann, wenn die Zeiten einmal nicht so rosig waren. Besonders erwähnen möchte ich *Manfred Fritz* und *Christoph Essig*, die mir in den vergangenen drei Jahren wohl die meisten Fragen beantworten durften. *Monika Wessling* war jederzeit sofort bereit, mir die Tücken der Molekülspektroskopie zu erläutern. Vielen Dank! Bei *Kathrin Bratz* und *Kerstin Hackl* bedanke ich mich für die lebhaften Diskussionen über das Leben im Allgemeinen und die Chemie im Besonderen. *Anne Andresen* danke ich für ihren 'kritischen Blick', hundertprozentige Unterstützung in allen Lebenslagen und dafür, dass ich ihre Nachbarin sein durfte.

Den Doktoranden des OPV-Projekts *Andreas Petersen*, *Dr. Stefan Schäfer*, *Dr. Johannes Kostka*, *Stefan Dörne* und *Minh Nguyen* danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit

und die lustigen Abende außerhalb von Bosch.

Dr. Annette Frederiksen, Jan Ohs und *Benjamin Durst* danke ich für die regelmäßigen Treffen, in denen wir uns gegenseitig streng überwacht haben und immer wieder motivieren konnten, zügig weiterzuarbeiten. Das Ziel hatten wir stets vor Augen!

Leo Pöttinger, Thomas Kriesche, Stefan Knoppe, Alastair Cunningham, Georg Kobiela und *Dr. Nils Salingue* danke ich für die Hilfe an der Universität Heidelberg und die fröhlichen Ausflüge in die Heidelberger Altstadt.

Florian Wölzl hat im Rahmen seiner Diplomarbeit einen großen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet. In vielen Bereichen hat dabei der Physiker den Chemiker sehr gut ergänzt. So war es möglich, über den jeweiligen Tellerrand zu schauen und sowohl eine sehr schöne ATR-IR-Zelle zu entwickeln als auch ein kleines Simulationsprogramm auf den Weg zu bringen. Vielen Dank Flo!

Ein großer Dank für eine wunderbare Familie gilt meinen Eltern *Christina* und *Peter Völker* und meinen Schwestern *Julia* und *Annette*. Ohne diesen felsenfesten Zusammenhalt wären viele Dinge unendlich schwerer und das Anfertigen dieser Arbeit um einiges mühsamer gewesen. Danke! Meinem Vater danke ich zudem dafür, dass er meine Doktorarbeit Korrektur gelesen hat, obwohl oder gerade weil er mir dabei teilweise sehr auf die Nerven gegangen ist.

Ein letzter Dank geht an die verlorenen Gesichter der *Outernationals*. Ohne die vielen sonnigen Wochenenden, die ich mit Euch verleben durfte, wüsste ich gar nicht, wie wertvoll eine Mannschaft voller Freunde ist, wie wenig Schlaf man eigentlich braucht oder wie erschöpft, aber zufrieden man an einem Sonntag Abend sein kann.