

Bianca Postels

**Niedertemperatur-Wachstum
von ZnO-Nanosäulen für
optoelektronische Anwendungen**



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Niedertemperatur-Wachstum von ZnO-Nanosäulen für optoelektronische Anwendungen

Der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik

der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina

zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde einer

Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von:	Bianca Postels
aus (Geburtsort):	Rotenburg (Wümme)
eingereicht am:	27.10.2008
mündliche Prüfung am:	09.01.2009
Referenten:	Prof. Dr. A. Waag Prof. Dr. M. Schilling

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2009

Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2009

978-3-86955-045-9

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2009

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2009

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-045-9

Vorabveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik, vertreten durch die Mentorin oder den Mentor / die Betreuerin oder den Betreuer der Arbeit, in den folgenden Beiträgen veröffentlicht:

Publikationen:

- C. Bekeny, T. Voss, H. Gafsi, J. Gutowski, B. Postels, M. Kreye, and A. Waag, *Origin of the near-band-edge photoluminescence emission in aqueous chemically grown ZnO nanorods*, Journ. of Appl. Phys. **100**, 104317 (2006).
- B. Postels, H-H. Wehmann, A. Bakin, M. Kreye, D. Fuhrmann, J. Blaesing, A. Hangleiter, A. Krost, and A. Waag, *Controlled low-temperature fabrication of ZnO nanopillars with a wet-chemical approach*, Nanotechn. **18**, 195602 (2007).
- E. Schlenker, A. Bakin, H. Schmid, W. Mader, S. Sievers, M. Albrecht, C. Ronning, S. Müller, M. Al-Suleiman, B. Postels, H-H. Wehmann, U. Siegner, and A. Waag, *Properties of V-implanted ZnO nanorods*, Nanotechn. **18**, 125609 (2007).
- C. Bekeny, T. Voss, B. Hilker, H. J. Gutowski, R. Hauschild, H. Kalt, B. Postels, A. Bakin, and A. Waag, *Influence of ZnO seed crystals and annealing on the optical quality of low-temperature grown ZnO nanorods*, Journ. of Appl. Phys. **102**, 044908 (2007).
- A-C. Mofor, A. Bakin, B. Postels, M. Suleiman, A. Elshaer, and A. Waag, *Growth of ZnO layers for transparent and flexible electronics*, Thin Sol. Films **516**, 1401 (2008).
- B. Postels, A. Bakin, H-H. Wehmann, M. Suleiman, T. Weimann, P. Hinze, and A. Waag, *Electrodeposition of ZnO nanorods for device application*, Appl. Phys. A: Mat. Sc. & Proc. **91**, 595 (2008).

Tagungsbeiträge:

- M. Kreye, B. Postels, H-H. Wehmann, D. Fuhrmann, A. Hangleiter, and A. Waag, *Aqueous chemical growth and patterning of ZnO nanopillars on different substrate materials*, phys. stat. sol. (c) **4**, 992 (2006).
- B. Postels, M. Kreye, H.-H. Wehmann, A. Bakin, N. Boukos, A. Travlos, and A. Waag, *Selective growth of ZnO nanorods in aqueous solution*, Superlat. and Microstruct. **42**, 425 (2007).

- C. Bekeny, T. Voss, H. J. Gutowski, B. Postels, M. Kreye, and A. Waag, *Optical properties of ZnO nanorods realised by aqueous chemical growth*, Superlat. and Microstruct. **42**, 398 (2007).
- E. Schlenker, A. Bakin, B. Postels, A-C. Mofor, M. Kreye, C. Ronning, S. Sievers, M. Albrecht, U. Siegner, R. Kling, and A. Waag, *Magnetic characterization of ZnO doped with vanadium*, Superlat. and Microstruct. **42**, 236 (2007).
- B. Postels, A. Kasprzak, T. Bürgel, A. Bakin, E. Schlenker, H-H. Wehmann, and A. Waag, *Dye-sensitized solar cells on the basis of ZnO nanorods*, Journ. of Kor. Phys. Soc. **53**, 115 (2008).

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Das Materialsystem ZnO	5
2.1	Stand der Forschung - ZnO-Nanosäulen	5
2.2	Wachstumsmethoden	9
2.3	Materialeigenschaften von ZnO	12
2.3.1	Kristallstruktur	12
2.3.2	Bandstruktur	13
3	Experimentelle Methoden	15
3.1	Nasschemisches Wachstum	15
3.1.1	Aufbau	15
3.1.2	Zweistufenprozess	16
3.1.3	Herstellung und Aufbringen der Keimkristalle	16
3.1.4	Wachstum der ZnO-Nanosäulen	17
3.1.5	Substrate und Substratreinigung	18
3.2	Elektrodeposition	19
3.2.1	Probenvorbereitung und Aufbau	19
3.2.2	Elektrochemische Abscheidung von ZnO	20
3.3	Charakterisierungsmethoden	21
3.3.1	Rasterelektronenmikroskop	21
3.3.2	Transmissionselektronenmikroskop	22
3.3.3	Röntgendiffraktometrie	22
3.3.4	Photolumineszenz	24
4	Wachstum von ZnO-Nanosäulen	27
4.1	Einfluss der Wachstumsparameter	27
4.1.1	Keimkristalle	27
4.1.2	Wachstumskonzentration	37
4.1.3	Substratmaterial	41
4.1.4	Wachstumstemperatur	43
4.1.5	Wachstumszeit	48
4.1.6	Zinknitrat/HMT-Verhältnis	49

4.2	Charakterisierung	52
4.2.1	Elektrische Eigenschaften	52
4.2.2	Optische Eigenschaften	57
4.3	Elektrodeposition	64
4.3.1	Unstrukturierte Proben	64
4.3.2	Strukturierte Proben	66
5	Farbstoffsensibilisierte Solarzelle (DSSC)	73
5.1	Funktionsprinzip der DSSC	74
5.2	Fotovoltaische Charakterisierung	76
5.2.1	Die thermodynamisch ideale DSSC	76
5.2.2	Die reale DSSC	76
5.2.3	IPCE Messungen	79
5.3	Messplatz	80
5.4	Herstellungsprozesse	80
5.4.1	Elektroden	81
5.4.2	Farbstoff	81
5.4.3	Löcherleiter	84
5.5	Ergebnisse	89
5.6	Ausblick	93
6	Weitere Anwendungen	99
6.1	Strukturierung	99
6.2	Glasfaser-Sensor	102
6.3	Antireflexionsbeschichtung für Si-Solarzellen	104
6.4	OLED-Kontakte	105
6.5	Ternäre Verbindungen	107
7	Zusammenfassung	113
	Literaturverzeichnis	116

1 Einleitung

Die Nanotechnologie ist eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts. Im Jahr 2001 betrug der Umsatz an nanotechnologisch hergestellten Materialien bereits 54 Mrd. \$ und soll bis zum Jahr 2010 sogar noch um das Vierfache gesteigert werden [1]. Oft ohne es zu wissen, ist jeder in seinem Leben bereits mit Nanostrukturen in Kontakt gewesen. So sind bereits seit längerem Partikel in der Größe von 20-50 nm Durchmesser in Sonnenschutzcremes enthalten, die einen wesentlich verbesserten Schutz vor UV-Strahlung bieten als die bisherigen Rezepturen. In Zahncremes helfen sie empfindliche Zähne zu besänftigen und in Pflegemitteln für Oberflächen aller Art schützen sie Holz, Metall und Glas vor allen möglichen Umwelteinflüssen. Auch im Bereich der Elektronik kommen Nanostrukturen vermehrt zum Tragen. Um immer größere Speicherdichten zu erzielen ist eine fortschreitende Miniaturisierung von elektronischen Bauelementen wie Feldeffekttransistoren (FET) notwendig. So konnten bereits FETs basierend auf einzelnen Nanosäulen hergestellt werden [2].

Ein Materialsystem, welches häufig im Zusammenhang mit Nanostrukturen genannt wird, ist der Verbindungshalbleiter Zinkoxid (ZnO). ZnO ist ein direkter Halbleiter mit einer großen Bandlücke von 3,37 eV bei Raumtemperatur und einer hohen Exzitonenbindungsenergie von ~ 60 meV. Weiterhin lässt sich die Bandlücke mit ternären Legierungen wie ZnMgO auf bis zu 4 eV ins Ultraviolette oder mit ZnCdO auf bis zu 2,9 eV in den kurzwelligen sichtbaren Bereich einstellen. Dies ermöglicht die Herstellung von Quantentrögen in denen die Bindungsenergie der freien Exzitonen noch weiter ansteigt. All dies macht ZnO zu einem guten Kandidaten für optoelektronische Bauelemente im nahen UV-Bereich, insbesondere für die Entwicklung von Laserbauelementen mit extrem niedrigen Schwellstromdichten. Im Vergleich zu anderen aktuell erforschten Halbleitern ist ZnO kein neu entdecktes System. Vielmehr erlebt es derzeit eine intensive Wiederentdeckung. Bereits 1935 berichtete Fritsch in den Annalen der Physik [3] erstmals über eine erfolgreiche Synthese von ZnO-Einkristallen, an denen die damals noch sehr junge Disziplin der Festkörperphysik erste Leitfähigkeitsuntersuchungen durchführte. Die erste Phase intensiver ZnO Forschungsaktivität begann dann Ende der 1940er Jahre an der Universität Erlangen. Prof. Mollwo untersuchte hier in seiner Arbeitsgruppe die elektrischen und optischen Eigenschaften von selbst synthetisiertem ZnO [4]. Ende der 1970er, Anfang der 1980er erlebte diese Phase ihren Höhepunkt [5]. Während dieser Zeit wurden vor allem Untersuchungen an ZnO Volumenkristallen durchgeführt. Dabei wurde der Einfluss der Wachstumsmethoden auf die optischen und elektrischen Eigenschaften, den Ladungstransport, die Bandstruktur und auf die Exzitonen sowie Hochanregungseffekte untersucht [5, 6]. Auch nach intensiver Forschung gelang es nicht, ZnO p-leitend zu dotieren, was eine Grundvoraussetzung für die erfolgreiche Herstellung von optoelektronischen Bauelementen ist.

Aufgrund von Abweichungen der Stöchiometrie durch Sauerstoffleerstellen und Zn-Atomen auf Zwischengitterplätzen ist nominell undotiertes ZnO immer n-leitend [7]. Durch die vorhandenen Donatoren werden eingebaute Akzeptoren kompensiert. Hierin liegt die eigentliche Schwierigkeit der p-Dotierung.

Einen neuen Aufschwung des Forschungsinteresses gab es in den 1990ern mit der Entwicklung von neuen Wachstumsmethoden, die die Herstellung von Quantentrögen und Quantenpunkten ermöglichten. Erste Berichte über p-Dotierung und eine bei Raumtemperatur arbeitende Leuchtdiode verstärkten diesen Aufschwung [8]. ZnO wurde zu einer möglichen Alternative zum etablierten GaN, welches bereits industriell zur Herstellung von Leucht- und Laserdioden verwendet wird. Allerdings ist eine reproduzierbare Herstellung von p-dotiertem ZnO weiterhin problematisch.

Neben den guten optischen Eigenschaften besitzt ZnO die Tendenz zum selbstorganisierten Wachstum von Nanostrukturen. Einen regelrechten Forschungsboom auf dem Gebiet der ZnO-Nanostrukturen löste die Beobachtung einer optisch angeregten Laseremission in Nanosäulen bei Raumtemperatur aus [9]. Zur Laseremission kommt es, da die ZnO-Nanosäulen sowohl die Rolle des Verstärkungsmediums als auch die eines Laserresonators übernehmen.

Durch Variation der Wachstumsbedingungen lassen sich ZnO-Kristalle in einer Vielzahl verschiedener Formen herstellen. In der Literatur finden sich Untersuchungen zu Nanosäulen, -drähten, -bändern, -ringen, -bögen, -spiralen, -röhren, -donuts, -propellern, -bürsten, -dreibeinen, -kämmen, -nägeln und vielem mehr [7, 10, 11]. Die im Bezug auf mögliche Anwendungen interessantesten Nanostrukturen der genannten Liste sind Nanosäulen. Das sind hochkristalline, hexagonale Säulen, die mit einem Durchmesser von 30 nm - 1 μm und einer Länge von einigen Mikrometern senkrecht auf der Substratoberfläche aufwachsen. Die geringe Kontaktfläche mit dem Substrat sorgt dafür, dass Verspannungen schnell abgebaut werden und die kristalline Qualität die von Epitaxieschichten übertrifft. Ein weiterer Vorteil von ZnO-Nanosäulen ist ihr großes Oberflächen/Volumen-Verhältnis, welches eine gute Voraussetzung für die Herstellung von sensorischen Bauelementen, wie z.B. Wasserstoffsensoren oder Feuchtesensoren bietet [12, 13]. Die große Bandlücke von ZnO ermöglicht außerdem den Einsatz von ZnO-Nanosäulen als gegenüber sichtbarem Licht unempfindlichen UV-Detektoren.

Ein großes Oberflächen/Volumen-Verhältnis spielt auch bei farbstoffsensibilisierten Solarzellen (engl.: Dye Sensitized Solar Cells, DSSC) eine wichtige Rolle. Die DSSC wurde von Grätzel basierend auf TiO_2 Nanopartikeln entwickelt [14] und stellt mit einem bisher erzielten Wirkungsgrad von über 10 % eine kostengünstige Alternative zur herkömmlichen Si-Solarzelle dar [15]. In der Zelle sind TiO_2 Nanopartikel von einem photosensitiven Farbstoff ummantelt in dem durch absorbiertes Sonnenlicht Elektron-Loch-Paare generiert werden. Die erzeugten Ladungsträger werden durch das TiO_2 (Elektronen) und einen, in dessen Poren befindlichen, Elektrolyten (Löcher) zu den Elektroden transportiert. Ein Nachteil dieser Solarzellen ist der schlechte Elektronentransport durch den mesoporösen, nanokristallinen TiO_2 -Film [16]. Der Elektronentransport durch einkristalline ZnO-Nanosäulen ist um ein Vielfaches besser, daher wurde ihr Einsatz in DSSCs in jüngster Zeit genauer untersucht [17–19]. Auch die Langzeitstabilität des Elektrolyten stellt eine

Schwachstelle der DSSC dar. Hier wird vermehrt auf die Verwendung von festen p-leitenden Materialien wie z.B. CuSCN zurückgegriffen. Bisher gibt es keine Berichte über DSSCs, in denen sowohl ZnO-Nanosäulen als auch feste Löcherleiter verwendet wurden. Derart aufgebaute Solarzellen wurden daher erstmals in dieser Arbeit hergestellt und untersucht.

Die Herstellungsmöglichkeiten von ZnO-Nanosäulen sind vielfältig. Hauptsächlich werden gasphasenepitaktische Wachstumsmethoden, oft in Zusammenhang mit dem Vapour Liquid Solid (VLS) Mechanismus, verwendet [20, 21]. Verschiedene Gründe machen diese Methoden sehr teuer. Zum einen erfordern die hohen Wachstumstemperaturen von über 600 °C und die notwendigen Prozessgase aufwändige Apparaturen. Zum anderen sind für ein erfolgreiches Wachstum oft teure, gitterangepasste Substrate notwendig. Alternativ dazu wurden nass- und elektrochemische Verfahren entwickelt [22, 23]. Diese Verfahren ermöglichen es bei Temperaturen von unter 100 °C ZnO-Nanosäulen auch auf nicht gitterangepassten Substratmaterialien (z.B. Plastik oder Glas) abzuscheiden. Auf diese Weise hergestellte Nanosäulen sind besonders interessant für Bauelemente, bei denen entweder empfindliche Substratmaterialien notwendig sind oder aber eine kosteneffiziente Herstellung im Vordergrund steht. Für Anwendungen wie DSSC oder aber auch bei einigen sensorischen Bauelementen bietet diese Methode daher entscheidende Vorteile. Dennoch findet sich in der Literatur bisher keine systematische Untersuchung des nasschemischen Wachstums von ZnO-Nanosäulen auf unterschiedlichen Substraten. Diese Lücke wird erstmalig mit der vorliegenden Arbeit geschlossen. In diesem Zusammenhang wurden entsprechend ausführliche Versuchsreihen durchgeführt, die zu einem grundlegenden Verständnis des nasschemischen Wachstums von ZnO-Nanosäulen führen und eine Kontrolle der Morphologie der Nanosäulen ermöglichen.

Die vorliegende Arbeit ist daher wie folgt gegliedert:

Zunächst wird in Kapitel 2 ein Überblick über den Stand der Forschung an ZnO-Nanosäulen und die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten dieser Strukturen gegeben.

Darauf folgt in Kapitel 3 die Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Wachstumsmethoden sowie der verwendeten experimentellen Techniken.

In Kapitel 4 werden die Ergebnisse des nass- und elektrochemischen Wachstums präsentiert. Insbesondere wird der Einfluss der Wachstumsparameter untersucht und erörtert. Strukturelle, optische und elektrische Messmethoden wurden verwendet, um die Qualität der hergestellten Proben zu untersuchen.

Als erste Anwendung wird die farbstoffsensibilisierte Solarzelle basierend auf ZnO-Nanosäulen im Kapitel 5 vorgestellt. Es wird auf Aufbau, Funktionsweise und Herstellungsmethoden eingegangen. Die erzielten Ergebnisse werden vorgestellt und am Ende des Kapitels diskutiert.

Im letzten Kapitel werden weitere Anwendungsmöglichkeiten der nasschemischen Wachstumsmethode präsentiert. Dazu gehört das selektive Wachstum von ZnO-Nanosäulen Ensembles, die Beschichtung dreidimensionaler Oberflächen und die Herstellung ternärer Materialien.

Die Arbeit schließt mit einer kurzen Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse.

2 Das Materialsystem ZnO

In diesem Kapitel wird zunächst ein kurzer Überblick über den Stand der Forschung an ZnO-Nanosäulen und die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten dieser Strukturen gegeben. Außerdem werden die Wachstumsmethoden vorgestellt, die sich für das Wachstum von ZnO-Nanosäulen in den letzten Jahren etabliert haben. Der letzte Abschnitt gibt eine Einführung in das Materialsystem ZnO. Dabei wird neben der Kristallstruktur auch die Bandstruktur von ZnO beschrieben.

2.1 Stand der Forschung - ZnO-Nanosäulen

Im Jahr 1964 publizierten Wagner und Ellis erstmalig das "eindimensionale" Wachstum von Silizium Nanodrähten mit Durchmessern zwischen 100 nm und 0,2 μm [24]. Sie bedienten sich dabei des Vapour Liquid Solid (VLS) Mechanismus, bei dem Goldpartikel als Katalysatoren wirken, die mit dem Si Si-Au-Tröpfchen ausbilden. Durch eine Übersättigung in den Tröpfchen kommt es zur Ausscheidung von Si und zum Wachstum von Si-Nanodrähten. Eine detaillierte Beschreibung über die Kinetik und die Mechanismen dieser Wachstumsmethode findet sich in dem Artikel von Givargizov [25].

Dieses Wachstumsverfahren wurde von Yang *et al.* im Jahr 2001 zur Herstellung von ZnO-Nanostrukturen wieder aufgegriffen [9]. So waren sie in der Lage, auf einem mit Gold vorstrukturierten Saphirsubstrat ein gezieltes selbstorganisiertes Wachstum von ZnO-Nanodrähten zu erreichen. Das Wachstum fand in einem Gasphasentransport-System unter Verwendung von ZnO-Pulver statt. Die ZnO-Nanodrähte zeigten ein dominiertes Wachstum in c-Richtung und waren vertikal zum Substrat ausgerichtet. Durch eine geeignete Variation der Wachstumstemperatur konnten Nanodrahtlängen zwischen 2 und 10 μm erzielt werden. Bedingt durch die unterschiedliche Größe der Goldtropfen lagen die Durchmesser im Bereich von 20 bis 150 nm.

Im Laufe der Zeit wurden unterschiedlichste Wachstumsmethoden für die Herstellung von ZnO-Nanostrukturen entwickelt. Dazu gehören z.B. die Pulsed Laser Deposition (PLD) [26, 27], die Gasphasenepitaxie (VPE) [28], die Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE) [29] und auch nasschemische [23, 30, 31] und elektrochemische Verfahren [32]. Die verschiedenen Wachstumsmethoden mit ihren zum Teil sehr unterschiedlichen Wachstumsparametern führten zu einer Reihe unterschiedlichster Nanostrukturen. So war es z.B. möglich ZnO-Nanoringe, -Nanoblumen, -Nanoblätter, -Nanostifte, -Nanodrähte, -Nanosäulen, -Nanoröhrchen usw. herzustellen [11]. Eine kurze Beschreibung dieser Wachstumsverfahren befindet sich am Ende dieses Kapitels.

Die mechanischen Eigenschaften von ZnO-Nanostrukturen wurden von Bai *et al.* untersucht. Basierend auf der resonanten Anregung durch ein elektrisches Feld und unter Zuhilfenahme eines

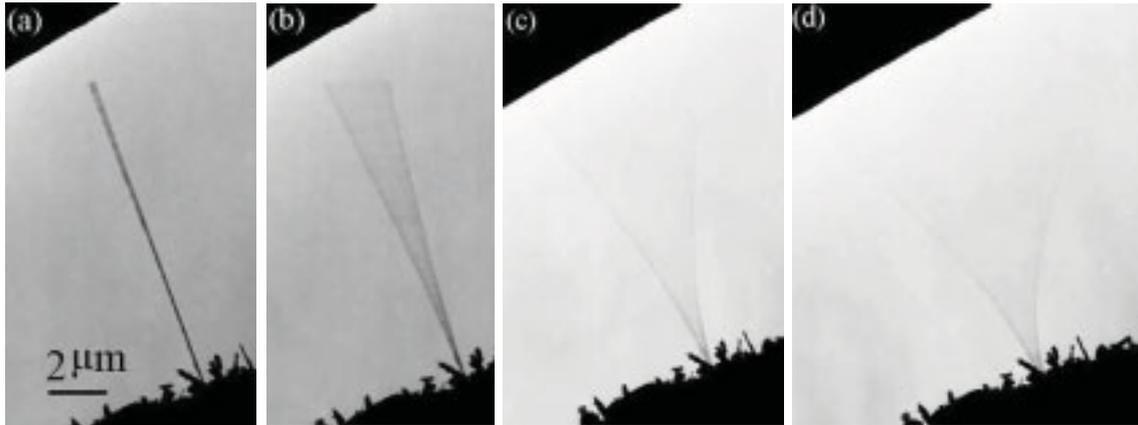


Abbildung 2.1: TEM-Aufnahme eines ZnO-Nanodrahts in resonanter mechanischer Schwingung entnommen der Referenz [34].

Transmissionselektronenmikroskops (TEM) konnten sie den Elastizitätsmodul von ZnO-Nanoringen bestimmen [33]. Dabei wurde ein spezieller TEM-Halter verwendet, der es ermöglichte, ein oszillierendes elektrisches Feld zwischen einem ZnO-Nanoring und einer festen Elektrode zu erzeugen. Durch das angelegte elektrische Feld wird der Nanoring in Schwingung versetzt. Eine resonante Oszillation wurde durch das Abstimmen der Frequenz erzielt. Berechnungen, die basierend auf der klassischen Elastizitätstheorie durchgeführt wurden, ergaben einen Elastizitätsmodul von 52 GPa. Dieses Verfahren wurde von Zhang *et al.* für die Bestimmung des Elastizitätsmoduls von ZnO-Nanodrähten aufgegriffen [34]. In Abbildung 2.1 sind TEM-Aufnahmen eines oszillierenden Nanodrahts gezeigt. Die Berechnungen hier ergaben einen Wert von 58 GPa. Zudem war es möglich, die Masse von Nanopartikeln, die an den ZnO-Nanodraht angebracht wurden, über die Verschiebung der Resonanzfrequenz zu bestimmen. Nanodrähte und Nanoringe eignen sich daher sehr gut für die Anwendung als Nanocantilever und Nanoresonatoren. Ihre kleine Größe erhöht die Sensitivität verglichen mit konventionellen mikromechanischen Cantilevern.

Aufgrund ihrer kleinen Grundfläche können Nanosäulen auch auf Fremdsubstraten unverspannt wachsen. TEM-Aufnahmen, die an unterschiedlich hergestellten ZnO-Nanosäulen gemacht wurden, zeigen versetzungsfreie Kristalle. Diese besitzen ein großes Potenzial für die Anwendung in optoelektronischen Bauelementen. Hier können hohe Versetzungsdichten zu einer großen Anzahl nichtstrahlender Rekombinationen führen, die die Effizienzen des Bauelements verschlechtern. ZnO-Nanosäulen bieten zudem zwei weitere Vorteile für die Herstellung kurzwelliger Halbleiterslaser. Zum einen ist für eine effiziente Laser-Aktivität bei Raumtemperatur eine hohe Exzitonbindungsenergie wichtig. Sie sollte größer sein als die thermische Energie bei Raumtemperatur, die 26 meV beträgt. In dieser Hinsicht ist das Material ZnO ein guter Kandidat für derartige Anwendungen, da es mit ~ 60 meV eine sehr viel größere Exzitonbindungsenergie besitzt als z.B. GaN (25 meV) oder ZnSe (22 meV) [7]. Zum anderen können sie, aufgrund ihrer Form und Größe, als Wellenleiter agieren. Daher entfällt das zusätzliche Wachstum einer Wellenleiterschicht. Ferner bilden die epitaktische Grenzfläche zum Substrat und die scharfe (0001)-Fläche an der Spitze

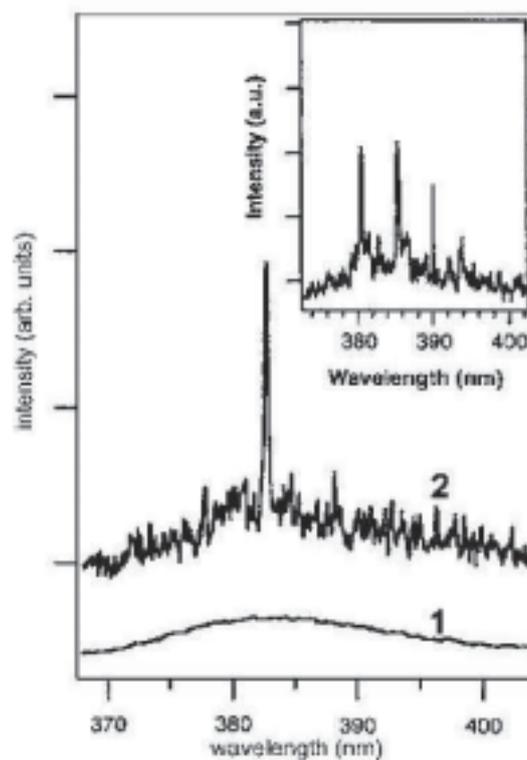


Abbildung 2.2: Photolumineszenz-Spektrum von ZnO-Nanosäulen bei Anregungsdichten unterhalb (1) und oberhalb (2 und kleines Bild) einer Laser-Schwelle von 40 kW/cm^2 entnommen der Referenz [9].

der Nanosäule gute Spiegel für den Resonator. Huang *et al.* haben erstmals diskrete Laser-Moden für ZnO-Nanosäulen beobachtet [9]. Bei optischer Anregung mit geringer Energie ist nur eine spontane Emissionlinie mit einer Halbwertsbreite von 17 nm zu sehen (Abb. 2.2). Liegt die Anregungsenergie aber über der Laser-Schwellenergie von 40 kW/cm^2 taucht eine scharfe Linie mit 50-fach kleineren Linienbreiten auf. Eine weitere Erhöhung der Anregungsenergie führte zu einem starken Anstieg der integrierten Emissionsintensität. Diese Beobachtungen lassen auf eine stimulierte Emission in den Nanosäulen schließen.

Neben der Anwendung von Nanosäulen als nanoskalige Laser wurde ihre Einsetzbarkeit auch im Bereich der Feld Effekt Transistoren (FETs) getestet. Der FET ist eines der wichtigsten Bauelemente der heutigen Zeit. Um eine immer größere Transistordichte für Speicher und Prozessoren zu erzielen, ist eine fortschreitende Miniaturisierung dieses Bauelements notwendig. Park *et al.* haben in diesem Zusammenhang einen ZnO-Nanosäulen FET realisiert indem sie eine epitaktisch hergestellte Nanosäule auf ein SiO_2/Si -Substrat gelegt und mithilfe von Elektronenstrahl-Lithographie Ti/Au-Kontakte aufgebracht haben (siehe Abb. 2.3)[2]. Die 250 nm dicke SiO_2 -Schicht wurde als isolierendes Gateoxid genutzt. Die hergestellten FETs wiesen eine Steilheit von $\sim 140 \text{ nS}$ und eine Beweglichkeit von $75 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf.

Da ZnO eine hohe Empfindlichkeit für verschiedenste Gase aufweist, eignen sich ZnO-Nano-

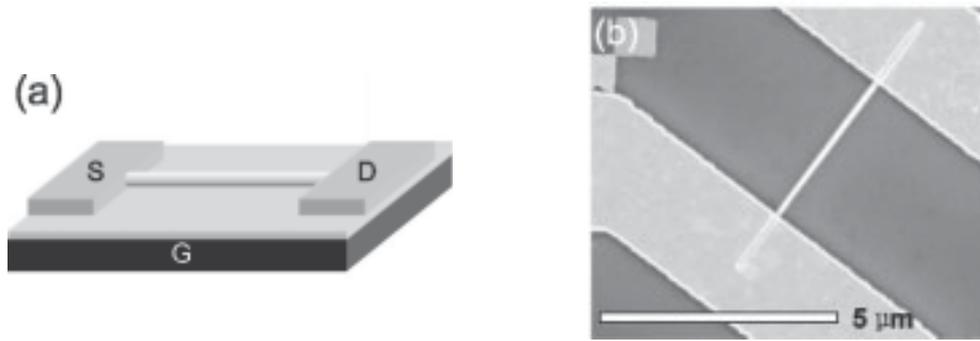


Abbildung 2.3: Ein FET basierend auf einer epitaktisch hergestellten ZnO-Nanosäule. (a) Schematische Darstellung des FETs. (b) REM-Aufnahme des prozessierten FETs entnommen der Referenz [2].

strukturen wegen des großen Oberfläche/Volumen-Verhältnisses ideal als Bausteine für die Sensoren. Generell beruht die Detektion der Gase auf der Änderung der Leitfähigkeit des ZnO, die sich aufgrund der Adsorption von Gas-Molekülen an der Oberfläche ändert. Wang *et al.* haben die Detektion von Wasserstoff mit ZnO-Nanosäulen gezeigt. Außerdem zeigten sie, dass man die Empfindlichkeit der Wasserstoff-Detektion durch das Aufbringen von Pd auf die ZnO-Oberfläche verbessern kann. So war die Änderung des Raumtemperatur-Widerstandes der Nanosäulen um einen Faktor 5 größer als ohne Pd [12]. Es wurden damit Wasserstoffgehalte $< 10\text{ppm}$ detektiert. Auch im Bereich der Ethanol-Detektion konnte der Einsatz von ZnO-Nanostrukturen erfolgreich unter Beweis gestellt werden [35–37]. Auch hier wurde durch an der Nanosäulen-Oberfläche aufgebracht Pd die Empfindlichkeit erhöht [36]. Neben der Detektion von Gasen eignet sich ZnO aufgrund seiner großen Bandlücke auch als Material für die UV-Detektion [38–41]. Im Jahr 2002 haben Kind *et al.* das erste Mal von Fotostrom in ZnO-Nanodrähten unter UV-Beleuchtung berichtet [38]. Die untersuchten Nanosäulen waren ohne Licht isolierend und hatten einen spezifischen Widerstand von $3,5\text{ M}\Omega\text{cm}$. Wurden sie aber mit UV-Strahlung beleuchtet, so sank der Widerstand um 4 bis 6 Größenordnungen. Außerdem konnte ein reversibles An- und Ausschalten des Fotostroms gezeigt werden.

Große Oberflächen werden ebenfalls für die Herstellung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen (DSSC) benötigt. Diese gelten aufgrund ihrer kostengünstigen Herstellung als vielversprechende Alternative zur herkömmlichen Si-Solarzelle. Das Funktionsprinzip dieser Solarzellen beruht auf der Absorption des Sonnenlichts durch einem geeigneten Farbstoff, der sich auf einem Halbleitermaterial mit großer Bandlücke befindet [42]. In dem Farbstoff werden durch einfallende Photonen Elektron-Loch-Paare generiert. Die erzeugten Elektronen wandern in den Halbleiter und weiter zu einer Elektrode. Der oxidierte Farbstoff wird durch einen Elektrolyten, der sich ebenfalls in der Zelle befindet, wieder reduziert. Je größer die Oberfläche des Halbleitermaterials ist, desto mehr Farbstoffmoleküle werden adsorbiert und desto mehr Licht kann absorbiert werden. Hier bieten sich wieder ZnO-Nanosäulen mit ihren großen Oberfläche/Volumen-Verhältnissen an. Eine der ersten Gruppen, die ZnO-Nanostrukturen für DSSCs verwendet haben, war Baxter *et al.*. Die

ZnO-Nanostrukturen wurden auf einem transparenten, leitfähigen Oxid (TCO, engl.: transparent conductive oxide) mit MOVPE abgeschieden und mit einem Ru-basierten Farbstoff ummantelt. Ein mit Platin beschichtetes Glas wurde als Gegenelektrode verwendet und unter Verwendung von Abstandshaltern auf die Probe gepresst. Über Kapillarkräfte wurde ein Iodit-basierter Elektrolyt in die Zelle gefüllt. Die so hergestellte Solarzelle hatte eine Effizienz von 0,5 % [17].

Die beiden zuletzt beschriebenen Anwendungen gehören zu den momentan vielversprechendsten Anwendungsmöglichkeiten für ZnO-Nanosäulen. Im Gegensatz zu optoelektronischen Bauelementen ist für diese Bauelemente kein p-leitendes ZnO erforderlich, dessen reproduzierbare Herstellung nach wie vor schwierig ist. Wichtiger sind kostengünstige Methoden mit denen homogene und großflächige ZnO-Nanosäulen hergestellt werden können. Hier bieten sich vor allem nasschemische Wachstumsmethoden an, die aufgrund ihrer geringen Wachstumstemperaturen und ihres geringen apparativen Aufwands sehr kosteneffizient sind. Damit besitzen sie das Potenzial für die industrielle Fertigung großflächige Bereiche mit ZnO-Nanosäulen herzustellen.

2.2 Wachstumsmethoden

Für die Herstellung von ZnO-Nanostrukturen können unterschiedliche Wachstumsverfahren verwendet werden. Generell hat ZnO die Tendenz, sehr einfach Nanostrukturen auszubilden. Diese Eigenschaft beruht auf der erhöhten Wachstumsgeschwindigkeit in c-Achsenrichtung. In seiner Wurtzit-Struktur und aufgrund des polaren Charakters der Bindungen, besitzt ZnO sowohl unpolare als auch polare Kristallebenen. Die polaren Ebenen sind die negativ geladene Sauerstoffterminierte $(000\bar{1})$ -Ebene, die chemisch inert ist, und die katalytisch aktive positiv geladene Zinkterminierte (0001) -Ebene [43]. Zu den unpolaren Ebenen gehören die sechs $\{01\bar{1}0\}$ -Ebenen. Polare Ebenen mit ihrem Oberflächen-Dipol sind weniger thermodynamisch stabil als unpolare Flächen. Sie versuchen durch Rekonfiguration ihre Oberflächenenergie zu minimieren und besitzen damit eine größere Wachstumsgeschwindigkeit als die unpolaren Flächen (vgl. Abb. 2.4)[44].

Der folgende Abschnitt gibt eine Übersicht über die Wachstumsmethoden, die für die Herstellung von ZnO-Nanostrukturen herkömmlich genutzt werden.

VPE

Die Gasphasenepitaxie (engl.: Vapor Phase Transport, VPT) wird gewöhnlich für das Wachstum von Verbindungshalbleitern verwendet. Dabei wird eine der Komponenten oder ein Precursor in dem diese vorhanden ist, verdampft und durch ein chemisch inertes Gas (z.B. N_2) zur Substratoberfläche transportiert. Beim Wachstum von ZnO handelt es sich dabei um Zinkmetall, welches verdampft wird und durch einen N_2 -Fluss zur Substratoberfläche transportiert wird, wo es mit zusätzlich einfließendem Sauerstoff zu ZnO reagieren kann. Da nur reines Zink und reiner Sauerstoff für das Wachstum notwendig sind, ist der Einbau von Verunreinigungen sehr unwahrscheinlich. Typische Wachstumstemperaturen liegen bei 650 bis 800 °C [28]. Bei den verwendeten Substratmaterialien handelt sich vorwiegend um a-Saphir und 6H-SiC.

Ein Gasphasenepitaxie System besteht meist aus einem offenen Quarzrohr, in dem durch eine äußere Heizung ein Temperaturgradient eingestellt wird. In der heißeren Zone befinden sich die Ausgangsmaterialien, die hier in die Dampfphase gebracht und durch einen Gasstrom zum Substrat, welches sich in der kälteren Zone befindet, geführt werden.

Für das Wachstum von ZnO-Nanostrukturen wird diese Methode oft zusammen mit dem Vapor Liquid Solid (VLS) Wachstum verwendet [20, 45–47]. Hier wird die Substratoberfläche mit Gold oder anderen Metallen vorstrukturiert, die während des Wachstums als Katalysator agieren. Der dabei ablaufende Wachstumsmechanismus lässt sich folgendermaßen erklären [24]. Durch hohe Temperaturen am Anfang zieht sich das Metall zu einzelnen Metalltropfen zusammen. Der zugeführte Dampf kondensiert vorwiegend an diesen Metalltropfen und geht dort in Lösung. Der ständige Zustrom des verdampften Ausgangsmaterials führt zu einer Sättigung der entstandenen Legierung. Da an der Grenzfläche zwischen dem Tropfen und dem Substrat am wenigsten Oberflächenenergie für die Entstehung eines Kristalls aufgewendet werden muss, beginnt dort die Keimbildung. Während immer mehr Zink-Dampf zugeführt wird und in Lösung geht, wächst zwischen dem Substrat und dem Tropfen eine Nanosäule. Typische Wachstumstemperaturen für diesen Wachstumsmechanismus liegen zwischen dem eutektischen Punkt (758 °C bei Au als Katalysator) und der Schmelztemperatur von ZnO (1975 °C).

MOVPE

Die metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE) ist eine sehr verbreitete Methode zur Herstellung von einkristallinen Materialien. Sie wird z.B. auch industriell zur Herstellung von Leuchtdioden und Lasern verwendet, da sie einen sehr guten Durchsatz und eine hohe Reproduzierbarkeit besitzt. Ähnlich wie beim VPT-Wachstum, werden die Einkristalle aus der Gasphase abgeschieden. Der Unterschied ist, dass die Ausgangsstoffe als metallorganische Verbindungen vorliegen, die sich erst bei höheren Temperaturen zersetzen. Typische Wachstumstemperaturen liegen zwischen 700 und 1000 °C. Die Metallorganika befinden sich erst in flüssiger oder fester Phase außerhalb der Wachstumskammer in sogenannten “Waschflaschen”. Ein Trägergas wird durch diese geleitet und führt so die Ausgangsmaterialien in die Wachstumskammer. Es gibt zwei Anlagentypen: Horizontal- und Vertikal-Reaktor. Bei einem Horizontal-Reaktor befindet sich die Probe in einem horizontalen Linerrohr, in dem der Gasfluss laminar über die Probe erfolgt. Der Vertikal-Reaktor wird auch Showerhead-Reaktor genannt, da hier der Gasfluss von oben, also senkrecht zur Probenoberfläche, erfolgt. Auch bei dieser Wachstumsmethode wird teilweise auf den VLS-Mechanismus zurückgegriffen oder aber direkt auf geeigneten Substraten gewachsen [21, 48]. Dabei ist entscheidend, dass die Gitterparameter und die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von ZnO und dem Substratmaterial aneinander angepasst sind. Dies ist z.B. für Al₂O₃- [49] oder GaN-Schichten [50] der Fall.

Laserstrahlverdampfen

Das Laserstrahlverdampfen (engl.: pulsed-laser-deposition, PLD) gehört zu der Gruppe der PVD-Verfahren (engl.: physical-vapour-deposition). Man versteht darunter die Abscheidung von Materialien durch Laserablation. Der Prozess findet in einer Vakuumkammer statt, in der sich sowohl das Substrat als auch das abzuscheidende Material (Target) befinden. Der Vorteil dieser Methode ist, dass man auch komplizierte Zusammensetzungen von Elementen exakt auf das Substrat übertragen kann. Dies ist ein großer Vorteil bei der Herstellung von ternären Materialien wie ZnMgO oder von mit Übergangsmetallen dotierten ZnO. So wurden bereits MgZnO/ZnO-Nanosäulen mit PLD-Verfahren hergestellt [51]. Ein Nachteil ist, dass die verwendeten Targets mitunter Verunreinigungen enthalten, die ebenfalls übertragen werden. Die Abscheidung von ZnO-Nanosäulen erfolgt gewöhnlich bei Substrattemperaturen zwischen 600 und 800 °C auf Al₂O₃- oder Si-Substraten [52–54].

Nasschemisches Wachstum

Als nasschemisches Wachstum bezeichnet man einen Wachstumsprozess, der in einer wässrigen Lösung stattfindet. Der große Vorteil, den diese Wachstumsmethode bietet, ist die geringe Wachstumstemperatur. Mit weniger als 100 °C liegt diese weit unterhalb der typischen Temperaturen für gasphasenepitaktisches Wachstum. Dadurch ist ein flexiblerer Einsatz verschiedener Substratmaterialien wie z.B. von Plastik und anderen temperaturempfindlichen Materialien möglich.

Der erste, der diese Wachstumsmethode für ZnO-Nanostrukturen etablierte, war Vaysierres im Jahr 2001 [22]. Er wählte einen simplen Versuchsaufbau. Der Versuch bestand im Wesentlichen aus einer verschließbaren Flasche, in die ein Glassubstrat gelegt wurde. Die Flasche wurde mit einer equimolaren Lösung aus Zinknitrat (Zn(NO₃)₄) und Hexamethylentetramin (C₆H₁₂N₄, HMT) gefüllt und die Reaktion fand in einem gewöhnlichen Ofen bei 95 °C statt. Das Ergebnis war eine dichte Anordnungen von ZnO-Nanosäulen.

In letzter Zeit wurde dieses Verfahren vielfach aufgegriffen und modifiziert. So wurden z.B. statt Zinknitrat andere Zinksalze, wie ZnSO₄ [55], ZnCl₂ [56] oder Zinkacetat [57] oder statt HMT, NaOH [58] oder KOH [59] verwendet. Es konnten die unterschiedlichsten Strukturen hergestellt werden. So waren Wang *et al.* in der Lage, durch die Zugabe geeigneter Precursor, das Wachstum zwischen Nanosäulen, -blumen und -röhren zu varrieren [60]. Außerdem war es möglich, durch geeignete Präparation der Substratoberfläche die Dichte der ZnO-Nanosäulen Ensembles zu beeinflussen [61].

Die Kombination aus geringen Temperaturen und kostengünstigen Substraten, macht das nasschemische Wachstum zu einer sehr kostengünstigen Wachstumsmethode. Außerdem ist es mit einem sehr geringen apparativen Aufwand verbunden. Man benötigt lediglich herkömmliche, ungefährliche Chemikalien und ein Glasgefäß, welches entweder in einem Ofen oder einem Ölbad geheizt werden kann. Der einfache Versuchsaufbau ermöglicht es zudem, das Verfahren auch großskalig anzuwenden.

Trotz der vielen Berichte über das nasschemische Wachstum von ZnO-Nanosäulen gibt es bisher keine systematischen Untersuchungen, die den Einfluss der einzelnen Wachstumsparameter auf den Wachstumsprozess aufklären. Auch eine wirkliche Kontrolle der Durchmesser und Längen der hergestellten Nanosäulen wurde bislang nicht gezeigt. In dieser Arbeit wurden ausführliche Untersuchungen durchgeführt, die zu einem besseren Verständnis und zu einer Kontrolle dieser Wachstumsmethode führen.

Elektrodeposition

Bei der Elektrodeposition wird durch eine angelegte Spannung eine Redoxreaktion an den Elektroden hervorgerufen. Dieses Verfahren wird in der Industrie als Standardverfahren zur Metallisierung von Oberflächen verwendet. Bekannte Beispiele sind die Verzinkung von Autokarosserien oder die Vergoldung von Schmuck. Die elektrochemische Abscheidung von ZnO wurde zuerst von Izaki *et al.* vor über zehn Jahren publiziert [62]. Sie berichteten über die kathodische Abscheidung von ZnO Dünnschichten in einer wässrigen Zinknitrat-Lösung. Durch die Weiterentwicklung des Prozesses, die vor allem in der Zugabe verschiedener Precursor wie z.B. gelöstem Sauerstoff, NH_3 [63], CaCl_2 [64] oder KCl [65] bestand, konnten unterschiedliche ZnO-Nanostrukturen realisiert werden. Der apparative Aufbau ist ähnlich dem der nasschemischen Abscheidung. In einem Glasgefäß, befinden sich in der wässrigen Lösung das leitfähige Substrat und eine Gegenelektrode. Zwischen ihnen wird eine Spannung angelegt, so dass sich das Substrat auf negativem Potenzial befindet. Die Wachstumstemperaturen liegen auch hier unterhalb von $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Abgesehen von den nass- oder elektrochemischen Wachstumsverfahren, benötigen alle anderen Methoden hohe Wachstumstemperaturen von über $600\text{ }^\circ\text{C}$, spezielle, meist teure, gitterangepasste Substrate und komplizierte apparative Aufbauten. Für die Herstellung von kostengünstigen Bauelementen, wie farbstoffsensibilisierte Solarzellen, die zudem auf temperaturinstabilen TCO beschichteten Glassubstraten hergestellt werden, sind sie daher weniger bis ungeeignet. Hier bieten die nass- und elektrochemischen Methoden einen großen Vorteil. Sie sind kosteneffizient und für die industrielle Fertigung geeignet.

2.3 Materialeigenschaften von ZnO

Dieser Abschnitt gibt eine kurze Übersicht über die Eigenschaften des Materials ZnO, die für das Verständnis dieser Arbeit wichtig sind.

2.3.1 Kristallstruktur

ZnO ist ein binärer Verbindungshalbleiter und gehört zur Gruppe der II-VI Halbleiter zugeordnet. Die meisten II-VI Halbleiter kristallisieren entweder in einer kubischen Zinkblende- oder einer hexagonalen Wurtzit-Struktur. Zusätzlich dazu kann ZnO auch in die NaCl-Struktur kristallisieren.

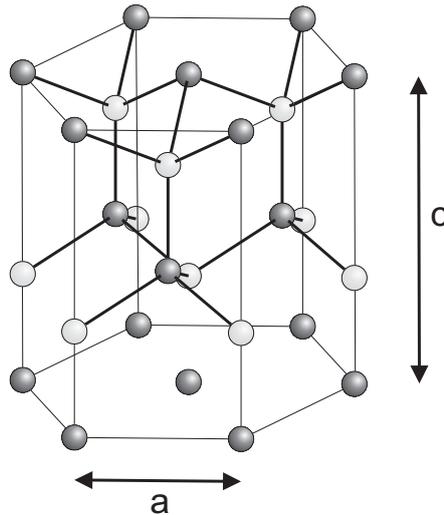


Abbildung 2.4: Elementarzelle der Wurtzit-Struktur. Die hellen und dunklen Kugeln markieren die Gitterpositionen der Zink- und Sauerstoffionen.

Von allen Strukturen besitzt die Wurtzit-Struktur die geringste Grundzustandsenergie und ist damit die thermodynamisch stabilste Phase bei Raumtemperatur.

Die Wurtzit-Struktur besitzt eine hexagonale Einheitszelle mit den Gitterparametern $a = 0,329$ nm und $c = 0,520$ nm. Sie gehört zu der Punktgruppe C^4_{6V} bzw. $P6_3mc$ und ist damit nicht inversionssymmetrisch. Die Struktur besteht aus zwei hexagonal dicht gepackten (hcp) Untergittern aus jeweils einer Atomsorte entweder O^{2-} - oder Zn^{2+} -Ionen, die entlang der c -Achse um $3/8c$ gegeneinander verschoben sind. Eine schematische Darstellung der Elementarzelle ist in Abb. 2.4 gegeben. Die einzelnen Atome sind in Tetraedern angeordnet, so dass jedes O^{2-} -Ion von vier Zn^{2+} -Ionen umgeben ist und umgekehrt. Dies ist typisch für eine sp^3 -kovalente Bindung. Bei der kovalenten Bindung ist die Wellenfunktion der bindenden Elektronen symmetrisch über die beiden beteiligten Atome verteilt, so dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei beiden Atomen gleich groß und die Elektronendichte zwischen ihnen immer größer als null ist. Da die Zn^{2+} - und die O^{2-} -Ionen eine unterschiedlich starke Elektronegativität besitzen, gehen sie außerdem eine ionische Bindung ein [66]. Dabei gibt das eine Atom Elektronen ab, die von dem anderen aufgenommen werden, so dass beide eine Edelgaskonfiguration besitzen. Insgesamt sind die Bindungen im ZnO eine Mischung aus kovalenter und ionischer Bindung.

2.3.2 Bandstruktur

ZnO ist ein direkter Halbleiter, da das absolute Minimum der Leitungsbandkante sowie das absolute Maximum der Valenzbandkante am Γ -Punkt bei $\vec{k} = 0$ liegen. Zur Beschreibung der meisten optischen Eigenschaften genügt es, sich auf den Bereich um diesen Punkt zu beschränken [7, 67], anstatt die komplette Bandstruktur zu berücksichtigen [66]. Eine Darstellung der energetischen Lage und der Symmetrie des Leitungsbands und der drei Valenzbänder ist in Abbildung 2.5 ge-

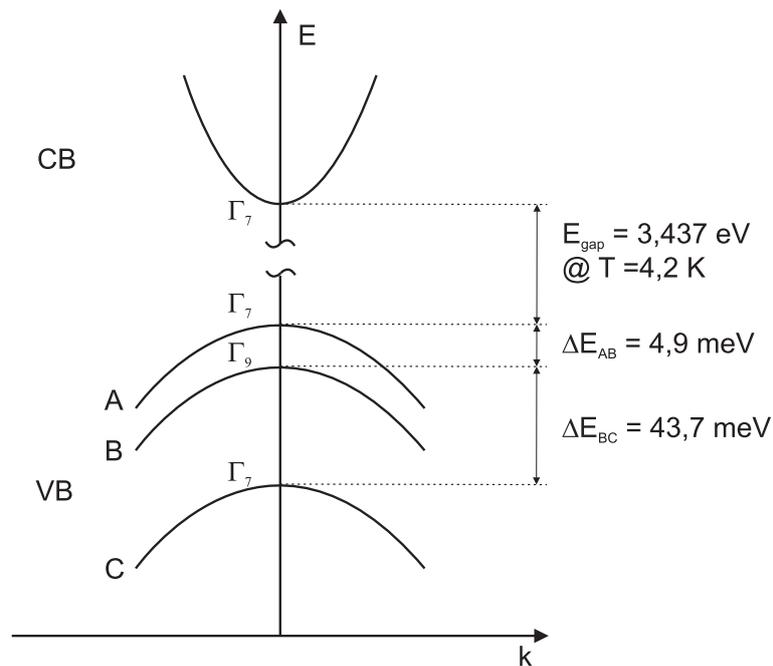


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Bandstruktur von ZnO im Zentrum der Brillouin-Zone. Die Werte für die energetischen Abstände der Bänder wurden [67] entnommen.

geben. Das Leitungsband entsteht durch die unbesetzten 4s-Zustände des Zn^{2+} -Ions, wohingegen das Valenzband aus den besetzten 2p-Zuständen des O^{2-} -Ions entsteht. Das Valenzband ist mit Berücksichtigung der Spinentartung sechsfach entartet. Durch die Kristallfeld- und die Spin-Bahn-Kopplung wird die Entartung des Valenzbandes wieder aufgehoben, so dass drei zweifach entartete Unterbänder entstehen. Diese werden ihrer Reihenfolge nach mit A, B und C bezeichnet.

Die Bandlücke E_g entspricht dem energetischen Abstand zwischen Leitungsbandminimum und Valenzbandmaximum und ergibt sich zu $E_g = 3,4376 \text{ eV}$ bei einer Temperatur von 4 K [67].

3 Experimentelle Methoden

Dieses Kapitel soll einen Überblick über die verwendeten experimentellen Methoden liefern. Zunächst werden die nasschemische und die elektrochemische Wachstumsmethode vorgestellt, die den Schwerpunkt dieser Arbeit bilden. Ferner werden die für die Charakterisierung der gewachsenen Nanostrukturen hinzugezogenen Charakterisierungsmethoden beschrieben. Die Messungen wurden zum Teil am Institut für Halbleitertechnik, aber auch in Kooperation mit anderen Arbeitsgruppen durchgeführt.

3.1 Nasschemisches Wachstum

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine nasschemische Wachstumsmethode (ACG, engl.: Aqueous Chemical Growth) entwickelt, die den Kern bildet. Neben dem Aufbau wurde eine spezielle Methode der Probenpräparation basierend auf ZnO-Nanokristallen eingesetzt, die für alle verwendeten Substratmaterialien anwendbar ist. Im Folgenden werden die für den Wachstumsprozess notwendigen Prozessschritte und Reaktionsgleichungen beschrieben.

3.1.1 Aufbau

Zur Herstellung von ZnO-Nanostrukturen aus nasschemischer Lösung wurde im Rahmen dieser Arbeit der in Abbildung 3.1 dargestellte Aufbau realisiert, der im Folgenden beschrieben wird. Den Kern dieses Aufbaus bildet ein Glasgefäß in dem die Reaktion abläuft. Das Gefäß besitzt ein Volumen von ca. 600 ml und wird durch einen passenden Glasdeckel über einen O-Ring geschlossen. Der Glasdeckel besitzt insgesamt vier Schlißöffnungen, die für den Temperaturfühler, den Rückflusskühler und je nach Bedarf für Leitfähigkeitsfühler und pH-Elektrode oder elektrische Zuleitungen (siehe Elektrodeposition) verwendet werden. Durch den Rückflusskühler wird zum einen gewährleistet, dass während der Reaktion, trotz des entstehenden Wasserdampfes ein konstanter Druck entsprechend des Aussendruckes herrscht. Zum anderen tropft das am Rückflusskühler kondensierte Wasser wieder zurück in die Lösung. Dadurch bleibt die Wassermenge konstant und eine Konzentrationszunahme der verwendeten Lösung kann ausgeschlossen werden.

Das Heizsystem besteht aus einer Heizplatte der Firma IKA und einem Ölbad aus Paraffinöl, in dem sich das Glasgefäß befindet. Es handelt sich dabei um 2-Punkt-Regler, wodurch es während der Reaktion zu Temperaturschwankungen von $\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Überschwinger von ca. $10 \text{ }^\circ\text{C}$ kommt. Rührkerne sowohl im Ölbad, als auch im Reaktor sorgen für eine homogene Temperatur-

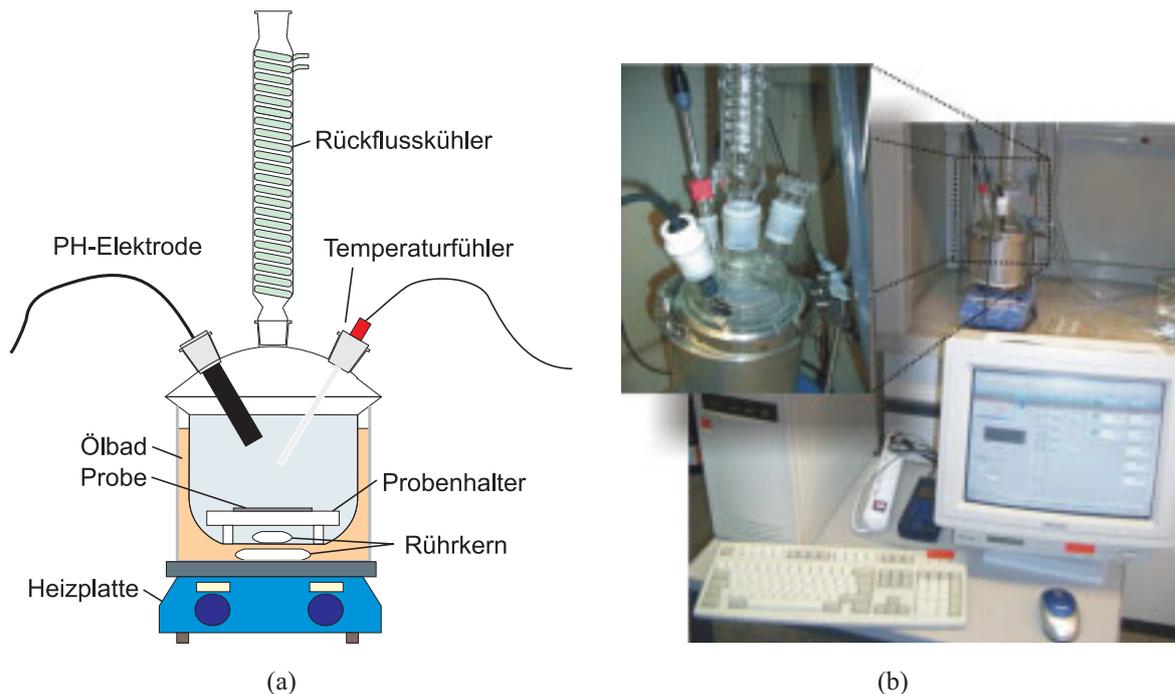


Abbildung 3.1: (a) Schematische Skizze des Aufbaus zur Herstellung von ZnO-Nanosäulen aus nasschemischer Lösung. (b) Fotografie dieses Aufbaus.

und Konzentrationsverteilung im Reaktor. Aufgrund der unterschiedlichen Probengrößen wurden verschiedene Probenhalterungen aus Teflon angefertigt.

3.1.2 Zweistufenprozess

Der Wachstumsprozess teilt sich in zwei wesentliche Schritte (siehe Abb. 3.2). In einem ersten Schritt werden ZnO-Nanokristalle, die im Folgenden auch als Keimkristalle bezeichnet werden, auf ein gereinigtes Substrat unter Verwendung von Aufschleuder-Verfahren aufgebracht. Diese Nanokristalle dienen in dem zweiten Schritt, dem eigentlichen Wachstumsschritt, als Keime an denen das Nanosäulen-Wachstum beginnen kann. Spätere Versuche zeigen, dass die Präparation der Substrate mit einer Keimkristallschicht essenziell für die Herstellung großflächiger, homogener ZnO-Nanosäulen Ensembles ist.

3.1.3 Herstellung und Aufbringen der Keimkristalle

Die ZnO-Nanokristalle wurden nach der Methode von Pacholsky *et al.* hergestellt [68]. Dafür wurde der oben beschriebene Reaktor verwendet an den zusätzlich ein Tropftrichter angebracht wurde. Zuerst wurden 125 ml einer 0,01 mol/l Zinkacetat-Dihydrat-Lösung ($\text{Zn}(\text{Ac})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, 99,9 %), sowie 65 ml einer 0,03 mol/l NaOH-Lösung in Methanol hergestellt. Die Zinksalz-Lösung wird im Reaktor unter Rühren auf 60 °C erhitzt. Sobald die Temperatur erreicht ist, wird die NaOH-Lösung über den Tropftrichter ca. eine halbe Stunde lang zugetropft. Die so hergestellte Reaktionslösung

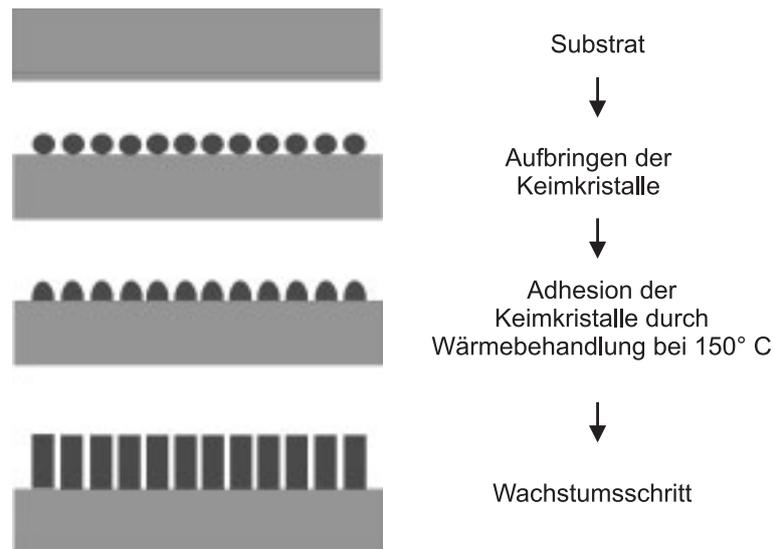


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der einzelnen Wachstumsschritte.

lässt man nun unter fortwährendem Rühren 2 Stunden zu ZnO-Nanokristallen reagieren. Nach abgeschlossener Reaktion erhält man eine milchig trübe Lösung mit einem Bodensatz. Der Bodensatz enthält größere, schwerere ZnO-Kristalle, die für die weitere Verarbeitung nicht erwünscht sind und durch Dekantieren der entstandenen Lösung in ein Becherglas entfernt werden können. Nach dem die Lösung abgekühlt ist, wird sie ein weiteres Mal in eine Tropfflasche dekantiert.

Zum Aufbringen der Keimkristalle wurde eine Lackschleuder verwendet. Die Substrate wurden vor dem Aufschleuder-Prozess entsprechend des verwendeten Substratmaterials gereinigt. Insgesamt wurden die Proben dreimal mit der Keimkristall-Lösung bedeckt und diese bei einer Umdrehungszahl von 1400 U/min für 135 s aufgeschleudert. Nach jedem Aufschleuder-Prozess wurden die Proben für einen Trocknungs- und Adhensionsprozess mindestens 10 min auf eine 150 °C heiße Heizplatte gelegt. Dieser Schritt verhindert das Ablösen der bereits aufgebraachten Kristalle beim nächsten Aufschleuder-Prozess. Nach dem letzten Schritt werden die Proben für einen letzten Trocknungsschritt 90 min auf der Heizplatte gelassen. Die fertigen Substrate werden für die Lagerung in einen gewöhnlichen Exsikkator gelegt. Bei einer Lagerung an Luft haben die Keimkristalle Agglomerate gebildet, was für ein homogenes Wachstum nachteilig ist. Durch die Lagerung im Exsikkator konnte auch nach mehrwöchiger Lagerung ein homogenes ZnO-Nanosäulen-Wachstum erzielt werden.

3.1.4 Wachstum der ZnO-Nanosäulen

Für den eigentlichen Wachstumsprozess wird die mit der Keimkristall-Schicht präparierte Probe in den Reaktor eingebaut. Die Wachstumslösung besteht aus Zinknitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, 99,999 %) und Hexamethylentetramin ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, HMT, 99,5 %) der Firma Sigma Aldrich, die in unterschiedlichen Konzentrationen von 0,001 bis 0,2 mol/l in 600 ml Reinstwasser gelöst wur-

den. Dabei wurde, soweit nicht anders angegeben, für beide Reaktanten die gleiche Konzentration gewählt. Typischerweise wurde die Reaktionslösung auf eine Wachstumstemperatur von 90 °C erhitzt. Der Aufheizprozess dauert in diesem Fall ca. 30 min. Für verschiedene Experimente war es allerdings notwendig, die Wachstumstemperaturen zwischen 40 und 90 °C zu variieren. Während des Wachstums wurde die Lösung mit einem Rührkern ständig bei einer Umdrehungszahl von 1000 U/min gerührt, um eine homogene Verteilung der Konzentration und der Temperatur zu erhalten. Außerdem wurden Leitfähigkeit und pH-Wert während des Wachstumsprozesses kontrolliert. Dabei lag der pH-Wert zwischen 5,5 und 6,5.

Der dem ZnO-Nanosäulen Wachstum zugrundeliegende Prozess kann durch den folgenden möglichen Reaktionsweg verstanden werden. Zinknitrat ist ein wasserlösliches Salz und dissoziiert als solches vollständig in der wässrigen Lösung, so dass man Zn^{2+} -Ionen in der Lösung erhält. Die Konzentration der Zn^{2+} -Ionen entspricht dabei der verwendeten Zinknitrat Konzentration. Mit der Präsenz von OH^- -Ionen bilden sich nach dem Aufheizen ZnO und Wasser wie es durch die folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden kann:



Die OH^- -Ionen werden durch das HMT bereit gestellt. In einem ersten Schritt reagieren HMT und Wasser zu Formaldehyd (COH_2) und Ammoniak (NH_3). Das NH_3 wiederum dissoziiert in Wasser letztendlich zu NH_4^+ -Ionen und den gewünschten OH^- -Ionen. Diese Reaktionen können mit Hilfe der folgenden Gleichungen beschrieben werden:



3.1.5 Substrate und Substratreinigung

Durch das Aufbringen der Keimkristallschicht und die niedrigen Wachstumstemperaturen von $T \leq 90$ °C ist es möglich, eine Vielzahl an Substratmaterialien zu verwenden. Die Anforderungen an das Substrat sind dabei relativ gering. Es muss lediglich bei 90 °C stabil und nicht in Wasser oder Methanol löslich sein. Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige Substratmaterialien untersucht. Die drei wichtigsten sollen hier kurz aufgelistet und ihre Reinigung vor dem Wachstumsprozess beschrieben werden.

Silizium wird als Standardmaterial in der Mikroelektronik eingesetzt. Um ZnO-Nanosäulen in die Mikroelektronik zu integrieren, ist es daher wichtig, das Wachstumsverhalten auf diesem Substratmaterial zu untersuchen. In der Regel wurde n-Si(100) mit einer Waferdicke von 300 μ m verwendet. Die Substrate lagen als 2 Zoll Wafer vor und wurden geviertelt. Die Reinigung von Siliziumsubstraten erfolgt in zwei Schritten. In einem ersten Schritt, der sogenannten Grundreinigung, wird das Substrat ca. 5 min in einer Ätzmischung aus H_2SO_4 und H_2O_2 gekocht. Dadurch werden organische Materialien von der Oberfläche entfernt und es bildet sich eine dünne Oxidschicht. In dem zweiten Schritt wird diese Oxidschicht mit den sich noch auf ihm befindlichen

anorganischen Partikeln mit einer HF-Lösung (20 %) entfernt. Man erhält eine saubere, oxidfreie Siliziumoberfläche.

Ein weiteres Substratmaterial, welches aufgrund seiner vielseitigen Einsetzbarkeit verwendet wurde, ist mit Indium-dotierten Zinnoxid (ITO) beschichtetes Glas. ITO gehört zu der Gruppe der transparenten leitfähigen Oxide (TCO) und kann als solches in der “transparenten Elektronik” oder auch für die Herstellung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen verwendet werden (siehe Kap. 5). Es wurde kommerzielles ITO beschichtetes selektiertes Floatglass der Firma PGO mit einer Abmessung von $3 \times 4 \text{ cm}^2$ benutzt. Zur Reinigung der ITO-Substrate wurden diese jeweils zwei Minuten in Aceton und in Methanol gekocht.

Außerdem wurde Polyethylennaphtalin(PEN)-Folie als Substratmaterial verwendet. PEN-Folie ist eine flexible Polymer-Folie. ZnO-Nanostrukturen auf diesem Material finden Anwendungen in der “flexiblen Elektronik”, die z.B. für funktionale Kleidung eingesetzt werden kann. Die Folie wurde in $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ große Stücke geschnitten und genauso gereinigt wie die ITO-Substrate.

3.2 Elektrodeposition

Neben der oben beschriebenen nasschemischen Abscheidung wurde die Elektrodeposition, die ebenfalls unter nasschemischen Bedingungen abläuft, in dieser Arbeit zur Herstellung von ZnO-Nanostrukturen verwendet und weiterentwickelt. Ziel war es, das ZnO-Nanosäulen-Wachstum so zu steuern, dass sie die Leiterbahnen überbrücken, um so bereits direkt nach dem Wachstum elektrisch kontaktierte Nanosäulen für sensorische Anwendungen zu erhalten (Abb. 3.3(a)). Für erste Versuche wurden-Si Substrate vor dem Wachstum mit einer unstrukturierten Ti/Au-Schicht verwendet. In weiterführenden Experimenten wurden mit Fingerstrukturen vorstrukturierte Substrate verwendet.

3.2.1 Probenvorbereitung und Aufbau

In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Substrate für die Elektrodeposition verwendet. Erste Versuche wurden mit metallisierten Si(100)-Substraten ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) durchgeführt, die mit einer Ti/Au-Schicht versehen waren. Nach der Substrat-Reinigung wurde zuerst eine 20 nm Ti-Schicht als Adhäsionsschicht mittels Elektronenstrahl-Verdampfung auf das Substrat aufgebracht. Anschließend wurde eine 200 nm Au-Schicht auf die Ti-Schicht mit derselben Technik aufgedampft. Zur späteren elektrischen Kontaktierung der metallisierten Substrate wurde ein ca. 30 cm langes Kabel an die Goldschicht gelötet. Für den zweiten Substrattyp mussten Fingerstrukturen realisiert werden zwischen denen eine Spannung angelegt werden konnte. Dazu wurde im ersten Schritt eine 200 nm dicke SiO_2 -Schicht auf $1 \times 1 \text{ cm}^2$ große Si(001)-Substrate aufgedampft. Die Oxidschicht sollte einen Kurzschluss zwischen den Leiterbahnen über das Silizium verhindern. Auf diese Substrate wurde im nächsten Schritt eine Fotolack-Schicht aufgebracht, die mittels Elektronenstrahl-Lithografie an der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) strukturiert

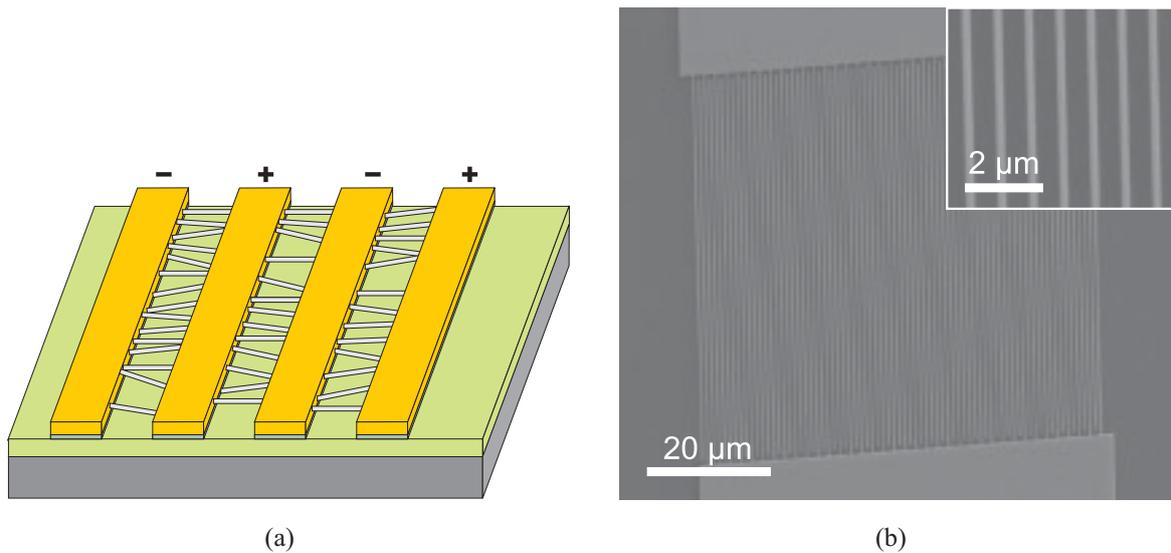


Abbildung 3.3: (a) Schematische Darstellung des erwarteten elektrochemischen Wachstums von ZnO-Nanosäulen auf Fingerstrukturen (b) REM-Aufnahme der gefertigten Fingerstrukturen. Inset: Vergrößerte Aufnahme eines Bereichs der Leiterbahnen.

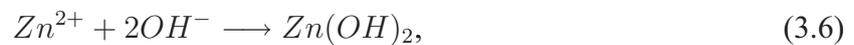
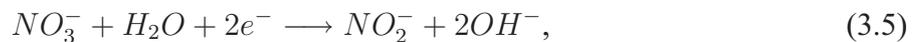
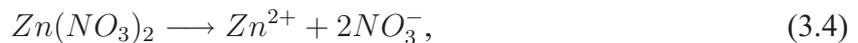
wurde. Auf den strukturierten Lack wurden eine 20 nm Ti- und eine 200 nm Au-Schicht aufgedampft und anschließend, mit einer Lift-off Technik, der Fotolack entfernt. Die fertigen Fingerstrukturen sind in Abbildung 3.3(b) dargestellt. Sie bestehen aus ca. 250 nm breiten Leiterbahnen, die einen Abstand von ungefähr 400 nm besitzen. Um die entstandenen, sehr feinen Fingerstrukturen elektrisch kontaktieren zu können, führen Leiterbahnen von den Fingerstrukturen zum Rand des Substrats, wo sich ca. $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ große Kontaktflächen befinden. Die fertigen Substrate wurden auf Platinen aufgeklebt und Golddrähte von den Kontaktflächen auf die Platine gebondet, an die anschließend wieder 30 cm lange Kabel gelötet werden konnten.

Das Wachstum auf unstrukturierten Substraten wurde mit einem Pt-Blech als Gegenelektrode in dem vorher beschriebenen Reaktor durchgeführt. Der Abstand zwischen Blech und Substrat beträgt dabei ca. 2 cm. Zwischen den Elektroden wird mit einer Spannungsquelle (HP E3631) eine Spannung angelegt. Auf die Pt-Elektrode kann bei einem Wachstum auf den strukturierten Substraten verzichtet werden. Hier wird die Spannung direkt zwischen den Leiterbahnen angelegt.

3.2.2 Elektrochemische Abscheidung von ZnO

Bei elektrochemischen Reaktionen ist eine chemische Reaktion mit einem elektrischen Strom verknüpft. Entweder führt dabei eine chemische Reaktion zur Entstehung einer elektrischen Spannung (galvanisches Element) oder aber durch eine angelegte Spannung wird eine Redoxreaktion hervorgerufen. Letzteres ist bei der elektrochemischen Abscheidung von ZnO der Fall. Die Abscheidung von ZnO erfolgt an der Kathode und wurde zuerst von Izaki *et al.* berichtet, die ZnO-Dünnschichten auf TCO beschichtetem Glas abgeschieden haben [69]. Für die Abscheidung von

ZnO in Zinknitrat-Lösung kann folgender Reaktionsweg zugrundegelegt werden [62]:



Generell wurde das Wachstum über eine Prozessdauer von 30 min bei einer Temperatur von 70 °C durchgeführt. Es wurden, genau wie beim nasschemischen Wachstum, Zinknitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$) und HMT ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) verwendet und in 600 ml Reinstwasser gelöst. Bei den unstrukturierten Substraten wurde zwischen dem negativen Substrat und der positiven Pt-Elektrode eine Spannung von 1 V angelegt. Bei den vorstrukturierten Proben wurde die Spannung zwischen zwei benachbarten Leiterbahnen angelegt. Hier wurden Spannungen zwischen 0,5 und 2 V verwendet.

3.3 Charakterisierungsmethoden

Für die Charakterisierung der hergestellten Nanostrukturen wurden unterschiedliche Methoden angewendet. Die erste Charakterisierung erfolgte meistens mittels Rasterelektronenmikroskopie, mit der die Durchmesser und Dichten der ZnO-Nanosäulen bestimmt wurden. Eine strukturelle Untersuchung erfolgte über Röntgen- und Transmissionselektronenmikroskopie-Untersuchungen, die Aufschluss über Gitterstruktur und Kristallinität geben. Außerdem wurden die optischen Eigenschaften der Proben mit Photolumineszenz-Messungen untersucht. Die Messungen wurden zum Teil in Kooperation mit anderen Arbeitsgruppen durchgeführt.

3.3.1 Rasterelektronenmikroskop

Das Prinzip eines Rasterelektronenmikroskops, im Folgenden als REM bezeichnet, ist mit ein paar Sätzen erklärt. Ein Elektronenstrahl der auf unterschiedliche Arten erzeugt werden kann, wird durch ein angelegtes elektrisches Feld beschleunigt und durch magnetische Linsen auf die Probenoberfläche fokussiert (typische Beschleunigungsspannungen liegen bei 20 kV). An der Probenoberfläche sind verschiedene Wechselwirkungen mit dem Elektronenstrahl möglich, deren Detektion Informationen über die Beschaffenheit der Probe geben. Für diese Arbeit standen zwei Rasterelektronenmikroskope zur Verfügung: Ein gewöhnliches REM, das SEM 360 der Firma Cambridge, und ein Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FEREM) der Firma Zeiss, welches uns von Prof. Schilling (Institut für elektrische Messtechnik und Grundlagen der Elektronik, TU Braunschweig) zur Verfügung gestellt wurde.

Bei einem gewöhnlichen REM erfolgt die Elektronenstrahlerzeugung durch thermische Emission eines stromdurchflossenen Filaments. Hiermit konnten Strukturen bis 20 nm aufgelöst werden.

Bei einem FEREM geschieht die Elektronenstrahlerzeugung über Feldemission. Die Feldemission beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. An einer sehr scharfen Metallspitze (z.B. Wolfram) mit Krümmungsradius $r < 100$ nm wird durch eine angelegte Spannung eine elektrische Feldstärke erzeugt, die die Breite des Potenzialwalls vor der Spitze auf wenige Nanometer vermindert. Elektronen nahe der Fermi-Energie können diesen Potenzialwall durchtunneln und ins Vakuum austreten, wo sie dann über eine zweite Anode auf ihre endgültige kinetische Energie $E = eU$ beschleunigt werden. Dadurch ergibt sich ein sehr kleiner virtueller Quellpunkt, der zu einer besseren Auflösung, auch bei geringeren Beschleunigungsspannungen führt.

3.3.2 Transmissionselektronenmikroskop

Transmissionselektronenmikroskope (TEM) erreichen sehr hohe Auflösungen im Bereich von 0,18 bis 0,2 nm (hochauflösendes TEM, HRTEM). Dadurch ist es möglich, einzelne Gitterebenen zu betrachten und Gitterdefekte, wie z.B. Versetzungen oder den Einbau von Fremdphasen usw. zu untersuchen. Die TEM-Aufnahmen wurden von Prof. A. Travlos und K. Giannapolis am Demokritos Institut in Griechenland durchgeführt.

Elektronen aus einer Elektronenkanone werden durch hohe Spannungen von 100 bis 400 kV beschleunigt und über Kondensoren auf die Probe fokussiert. Der entstandene Elektronenstrahl hat dann einen Durchmesser von einigen μm . Damit es den Elektronen gelingt, durch die Probe zu transmittieren, muss die Probe dünn genug sein. Je höher die Ordnungszahl der Atome aus denen die Probe besteht und je geringer die Beschleunigungsspannung, desto dünner muss die Probe sein. Die transmittierten und vorwärts gestreuten Elektronen erzeugen ein Beugungsbild in der hinteren Brennebene und ein vergrößertes Bild in der Bildebene. Bilder, die nur aus den transmittierten Elektronen gewonnen werden, nennt man Hellfeld-Bilder und Bilder, die ausschließlich durch die gebeugten Elektronen entstehen sind Dunkelfeld-Bilder.

Die Probenpräparation von ZnO-Nanosäulen ist relativ einfach, da sich ihre Durchmesser bereits auf einer Nanometer-Skala bewegen. Die Nanosäulen werden vom Substrat abgelöst, auf ein Kohlenstoffgitternetz gelegt und können mit dem TEM untersucht werden. Schwieriger gestaltet sich hingegen die Probenpräparation, wenn man Bilder der Grenzfläche von Substrat und den ZnO-Nanostrukturen erhalten will. Dafür muss die Probe in ein Harz eingebettet und zunächst durch grobe Schleifverfahren und später durch Dimpel-Verfahren auf eine Dicke unter 100 nm gedünnt werden.

3.3.3 Röntgendiffraktometrie

Bei der Röntgendiffraktometrie handelt es sich um eine Kristallstrukturanalyse mithilfe von Röntgenstrahlung. Ein großer Vorteil dieser Methode ist, dass sie zerstörungsfrei arbeitet und keine aufwändige Präparation der Proben vor der Messung notwendig ist. Die Röntgendiffraktometrie eignet sich zur Bestimmung von Gitterparametern und Kristallstruktur. Aus diesen Kenngrößen kann man Informationen über Verspannungszustände innerhalb einer Schicht und über den Einbau

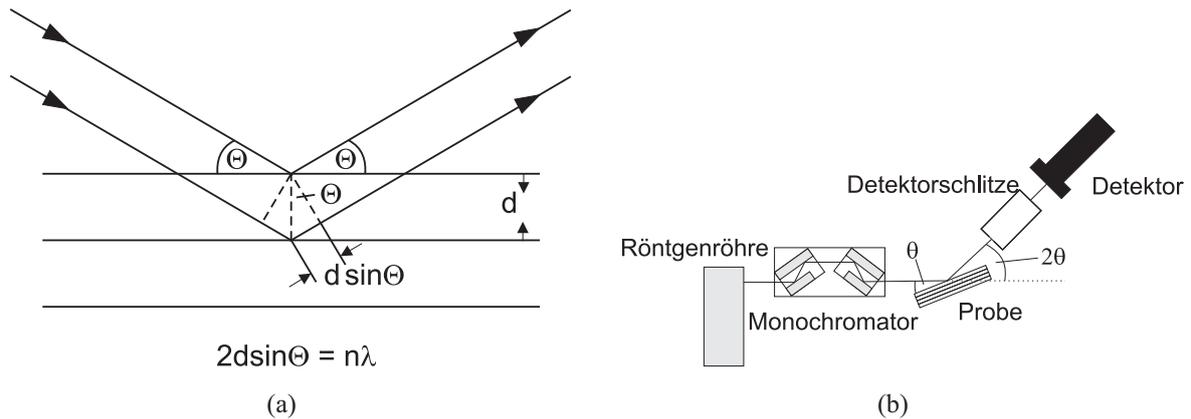


Abbildung 3.4: (a) Schematische Darstellung und Gleichung des Braggschen Reflexionsgesetzes in Kristallgittern. (b) Aufbau und Strahlengang eines Röntgendiffraktometers.

von Fremdphasen gewinnen oder aber bei ternären Materialien über das Vegardsche Gesetz die Stöchiometrie des Kristalls bestimmen. Die Analyse der Röntgenstreuung beruht auf dem Braggschen Reflexionsgesetz (Abb. 3.4(a)). Durch die Form der Einheitszelle wird die geometrische Lage der Streumaxima bestimmt, wohingegen sich die Intensität aus der Zahl, der Sorte und der Verteilung der Atome ergibt.

In dieser Arbeit wurde ein Philips Röntgendiffraktometer mit einem Vierkristall Monochromator verwendet (Institut für elektrische Messtechnik, Prof. Schilling). Das Gerät besitzt eine $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0,154056 \text{ nm}$) Röntgenröhre, die mit einer Spannung von 40 kV und einem Strom von 40 mA betrieben wurde. Ein Teil der Röntgenmessungen wurde auch in der Arbeitsgruppe von Prof. A. Krost von Dr. J. Bläsing an der Universität Magdeburg durchgeführt. Er benutzte dabei ein D5000 Röntgendiffraktometer der Firma Bruker, das ebenfalls mit einer $\text{Cu K}\alpha$ Röntgenröhre und einem Sekundär-Monochromator ausgestattet. Der schematische Aufbau und der Strahlengang sind in Abbildung 3.4(b) dargestellt. Standardmäßig wurde der $\Theta/2\Theta$ -scan als Charakterisierungsmethode verwendet.

Die Probe wird relativ zum einfallenden Röntgenstrahl um eine feste Achse um den Winkel Θ gedreht. Um die gleiche Achse wird auf einem Kreisbogen der Röntgendetektor um den Winkel 2Θ relativ zum Röntgenstrahl gedreht. Ist bei einer Netzebenenschar die Braggsche Reflexionsbedingung erfüllt, wird dies als Intensitätsmaximum detektiert. Wird nun der Winkel Θ , mit dem der Röntgenstrahlung auf die Probe trifft, erhöht und gleichzeitig der Detektor um den doppelten Winkel mitgeführt, können nacheinander, die zu den unterschiedlichen Netzebenen gehörenden Intensitätsmaxima aufgezeichnet werden. Aus der Lage der Maxima lässt sich nun über die Braggbedingung

$$2d \sin \Theta = n\lambda, \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.8)$$

die Gitterstruktur bestimmen. Im Falle einer hexagonalen Struktur werden die Kristallebenen mit

Tabelle 3.1: Winkel unter denen die Bragg-Bedingung für ZnO in Wurtzit-Struktur erfüllt ist (Quelle: ICDD). Die normierte Intensität bezieht sich auf pulverförmiges ZnO, bei dem die einzelnen Kristalle willkürlich im Raum verteilt sind.

hkil	2 Θ [$^\circ$]	normierte Intensität
10 $\bar{1}$ 0	31,77	57
0002	34,422	44
10 $\bar{1}$ 1	36,253	100
10 $\bar{1}$ 2	47,539	23
11 $\bar{2}$ 0	56,603	32
10 $\bar{1}$ 3	62,864	29
20 $\bar{2}$ 0	66,38	4
11 $\bar{2}$ 2	67,963	23
20 $\bar{2}$ 1	69,1	11
0004	72,562	2
20 $\bar{2}$ 2	76,955	4

vier Millerschen Indizes (hkil) mit $i = -(h + k)$ beschrieben. Hier können über die Gleichung

$$d_{hkil} = \frac{ac}{\sqrt{\frac{4}{3}c^2(h^2 + hk + l^2) + a^2l^2}} \quad (3.9)$$

die Gitterkonstanten a und c bestimmt werden. In Tabelle 3.1 sind die Lage der Intensitätsmaxima für einige Netzebenen in hexagonalem ZnO-Pulver und ihre zugehörigen normierten Intensitäten zusammengefasst .

Anhand der Intensitätsverhältnisse der c-Ebenen und der a-Ebenen kann man auf die vertikale Orientierung der Nanosäulen-Ensembles relativ zur Substratoberfläche schließen. Dies geschieht über die Bestimmung des Texturkoeffizienten TC_{hkil} [70]

$$TC_{hkil} = \frac{I_{hkil}/I_{hkil}^0}{(1/N) \sum I_{hkil}/I_{hkil}^0} \quad (3.10)$$

Dabei ist N die Anzahl der Beugungslinien, I_{hkil} die Intensität der jeweiligen Linie und I_{hkil}^0 die normierte Intensität, die in der Tabelle 3.1 zu finden sind.

3.3.4 Photolumineszenz

Die optische Qualität und der Einbau von Defekten in Halbleitermaterialien kann mit Photolumineszenz untersucht werden. Dabei wird der Halbleiter mit einem Laser, dessen Anregungsenergie größer als die Energie der Bandlücke ist, aus dem thermischen Gleichgewicht gebracht. Es werden

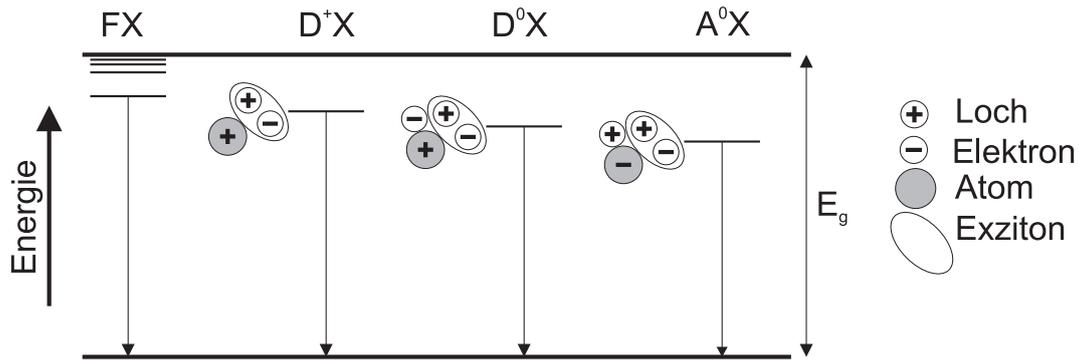


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung von Störstellen-Exziton-Komplexen. Exzitonen gebunden an einen ionisierten Donator (D^+X), einen neutralen Donator (D^0X) und einen neutralen Akzeptor (A^0).

Elektronen ins Leitungsband angeregt, wodurch Elektron-Loch-Paare entstehen. Die generierten Ladungsträger relaxieren nichtstrahlend über Phononenerzeugung an die Bandkanten. Aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch bildet sich ein Quasiteilchen, das sogenannte Exziton. Bevor die strahlende Rekombination erfolgt, können sich die Exzitonen und Ladungsträger an Störstellen binden. Einige der möglichen Übergänge sind in Abbildung 3.5 dargestellt.

Freie Exzitonen

Exzitonen, die nicht an Störstellen gebunden sind, werden als freie Exzitonen bezeichnet. Quantenmechanisch können Elektron-Loch-Paare, die über Coulombwechselwirkung miteinander gebunden sind, mit demselben Hamilton Operator beschrieben werden, wie ein Wasserstoffatom. Für die Bindungsenergie des Exzitons ergibt sich:

$$E_{Ex}^b = -\frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 \epsilon^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}. \quad (3.11)$$

Dabei ist μ die reduzierte effektive Masse des freien Exzitons und ϵ die Dielektrizitätskonstante des Kristalls. Die exzitonische Bindungsenergie in ZnO beträgt bei Raumtemperatur (RT) 60 meV. Die Energie der Photonen, die bei der Rekombination freier Exzitonen emittiert werden, ist entsprechend um den Betrag der Exzitonienbindungsenergie geringer als die von Band-Band-Übergängen. Da die thermische Energie bei RT einen Wert von 25 meV besitzt und damit nur halb so groß wie die exzitonische Bindungsenergie ist, sind die in der PL beobachteten Übergänge vorwiegend exzitonischer Natur.

An Störstellen gebundene Exzitonen

Freie Exzitonen tendieren dazu, sich an Störstellen im Gitter zu lokalisieren. Lokalisierte Exzitonen werden als gebundene Exzitonen bezeichnet. Je nach energetischer Lage relativ zum Band unterscheidet man zwischen flachen und tiefen Störstellen. Bei den Störstellen kann es sich z.B. um neutrale oder ionisierte Donatoren (D^0X bzw. D^+X), neutrale Akzeptoren (A^0X) oder Defekte im Gitter handeln. Die Emission gebundener Exzitonen ist um die Lokalisierungsenergie des Exzitons an die Störstelle geringer als die eines freien Exzitons.

Exziton-Phonon-Streuung

Aufgrund der zum Teil ionischen Bindungen in ZnO, wird das Kristallgitter durch die erzeugten Ladungsträger polarisiert, was zu einer Verzerrung des Gitters führt. Diese kann durch eine Superposition von longitudinalen optischen (LO) Phononen beschrieben werden. Diese koppeln sehr stark mit Photonen. Bei der Emission von Photonen können diese an den LO-Phononen streuen, wodurch die Energie des ausgesandten Photons um den Betrag der Phononenenergie kleiner ist. Die in der PL zusätzlich auftretenden Linien werden als Phononenreplika bezeichnet. In ZnO beträgt die LO-Phononenenergie 72 meV [67].

Die PL-Messungen, die in dieser Arbeit gezeigt werden, sind größtenteils in einer Kooperation mit dem Institut für Festkörperphysik an der Universität Bremen entstanden. Die Durchführung dieser Messungen erfolgte durch Chegnui Bekeny. Die restlichen Messungen wurden in unserem Institut von Mohamed Al Suleiman durchgeführt. Um eine eindeutige Zuordnung der PL-Messungen zu ermöglichen, wurden in den folgenden Kapiteln die Messungen von Chegnui Bekeny mit [Bek] und die von Mohamed Al Suleiman mit [Sul] gekennzeichnet.

4 Wachstum von ZnO-Nanosäulen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse des ZnO-Nanosäulen-Wachstums präsentiert und diskutiert. Das Kapitel ist gegliedert in einen ersten Teil, in dem das nasschemische Wachstum im Vordergrund steht. Hier wird der Einfluss der einzelnen Wachstumsparameter auf die Morphologie der hergestellten Strukturen diskutiert. Außerdem werden optische und strukturelle Untersuchungen an diesen Strukturen gezeigt. Der zweite Teil befasst sich mit dem elektrochemischen Wachstum von ZnO-Nanosäulen. Dabei werden Vergleiche zum nasschemischen Wachstum gezogen.

4.1 Einfluss der Wachstumsparameter

Das Wachstum der ZnO-Nanosäulen und vor allem deren Größe und Morphologie hängen von den verwendeten Wachstumsbedingungen ab. In der in Kapitel 3.1 gezeigten Versuchsdurchführung ist es möglich, folgende Wachstumsparameter zu beeinflussen: das Substratmaterial und dessen Oberfläche, die Konzentration und die Temperatur der Wachstumslösung und das Verhältnis von den für die Reaktion notwendigen Chemikalien Zinknitrat und HMT. In dieser Arbeit wurden diese Parameter erstmals gezielt variiert und ihr Einfluss auf das Wachstumsverhalten beobachtet und diskutiert. Dieser Abschnitt fasst die gewonnenen Ergebnisse zusammen. Dadurch soll verdeutlicht werden, dass durch Variation der genannten Parameter die Kontrolle der Geometrie von ZnO-Nanosäulen auf unterschiedlichen Substratmaterialien möglich ist.

4.1.1 Keimkristalle

Die Versuche wurden in dem in Kapitel 3.1 beschriebenen Reaktor durchgeführt. Für die ersten Versuche, aus nasschemischer Lösung ZnO-Nanosäulen herzustellen, wurden a- und c-Saphir sowie 6H-SiC als Substratmaterialien ausgewählt. Genau wie ZnO besitzen diese eine hexagonale Symmetrie und werden daher ebenfalls für das epitaktische Wachstum aus der Gasphase als Substratmaterialien verwendet. Die Proben wurden gereinigt und mit der polierten Oberfläche nach unten in den Reaktor eingebaut. In Abbildung 4.1(a) und 4.2(b) sind die Ergebnisse dieser Versuche dargestellt. Auf beiden Saphir-Oberflächen haben sich mikrometergroße blumenartige Strukturen gebildet, die aus hexagonalen ZnO-Nanosäulen mit dominierendem c-Achsen Wachstum aufgebaut sind. Der Durchmesser der Nanosäulen liegt bei 500 ± 160 nm. Es ist auffällig, dass die, in der Literatur auch oft als Nanoblumen (engl.: nanoflowers) bezeichneten, Strukturen inhomogen und in einer geringen Dichte von $1.7 \pm 0.3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ über das Substrat verteilt sind. Es scheint keinen direkten Einfluss der Gitterstruktur auf das Wachstum zu geben. Dies ist auch beim Wachstum

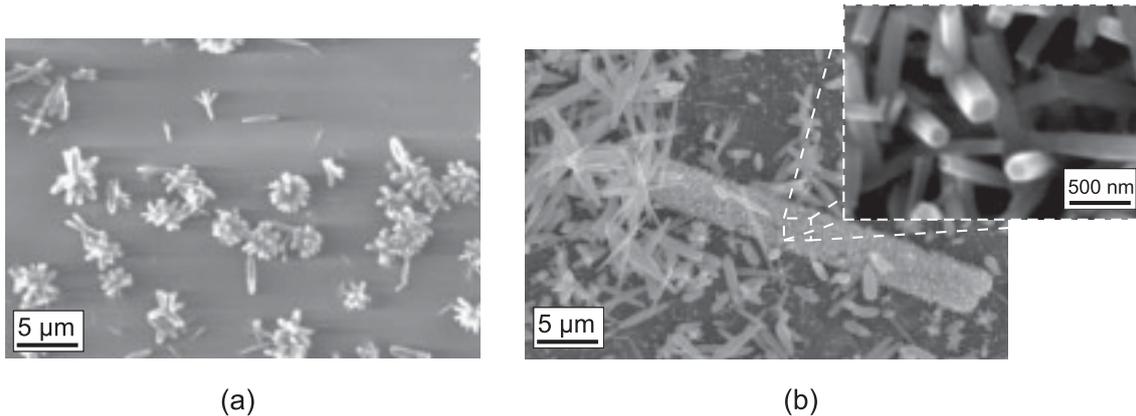


Abbildung 4.1: (a) Blumenartiges Wachstum auf c-Saphir. (b) Bürstenartige Anordnung von hexagonalen ZnO-Nanosäulen auf SiC. Das Wachstum erfolgte direkt auf dem Substrat ohne Keimkristalle.

auf dem SiC-Substrat der Fall. Dort zeigen sich zwar in kleinen Bereichen Ensembles mit dichten ZnO-Nanosäulen, die eine bürstenartige Form besitzen (Abb. 4.1(b)). Aber wieder konnte kein dichtes, homogenes Wachstum über das gesamte Substrat beobachtet werden. Dieses bürstenartige Wachstum auf SiC kann eine Folge von Polierkratzern auf der Substrat-Oberfläche sein. In solchen Kratzern können sich in der Lösung entstandene ZnO-Partikel ansammeln und als ein dichtes Netz von Keimen zu solch einem Wachstum führen. Ähnliche Beobachtungen wurde auch beim ZnO-Wachstum mittels Vapour Phase Transport gemacht. Hier konnte ebenfalls ein dichteres Wachstum von ZnO-Nanosäulen entlang von Polierkratzern in der SiC Oberfläche beobachtet werden [71]. Im Gegensatz dazu wurde beim VPT-Wachstum auf a- und c-Saphir kein derartiges Verhalten beobachtet. Im Falle des nasschemischen Wachstums ist es nicht gelungen, ein homogenes Wachstum über den gesamten Wafer zu erzielen, wie es in der Literatur teilweise für unpräparierte Substrate gezeigt wurde [22, 31]. Vayssieres *et al.* haben auf verschiedenen Substratmaterialien ebenfalls unterschiedliche Wachstumsmorphologien beobachtet und postulieren, dass die Keimdichte auf diesen Substraten für die Wachstumsmorphologie ausschlaggebend ist. In dem gezeigten Beispiel scheint die Keimdichte für ein homogenes dichtes Wachstum nicht ausreichend zu sein.

In der Literatur werden Substrate oft mit Keimschichten versehen, um eine heterogene Nukleation von orientierten Nanostrukturen zu erzielen. Die Art der Keimpräparation ist dabei vielfältig: Dünne ZnO Filme [72], texturiertes ZnO [73], GaN Schichten [74, 75], Metallfilme [76] und vor allem eine Beschichtung mit ZnO-Nanokristallen. Der Einsatz von Keimschichten ist nicht nur auf nasschemische Verfahren beschränkt, sondern wird auch bei der Abscheidung aus der Gasphase angewendet [77]. In dieser Arbeit wurden ZnO-Nanokristalle wie in Abschnitt 3.1.1 in methanolischer Lösung nach der Methode von Pacholsky *et al.* hergestellt und aufgeschleudert. Dabei hat sich herausgestellt, dass für eine optimale Belegung der Oberfläche mit ZnO-Nanokristallen drei Aufschleuder-Zyklen am besten geeignet sind. Bei weniger Zyklen ist die Belegung der Oberfläche nicht ausreichend. Wiederholt man den Aufschleuderprozess öfter, kommt es zu einer Ausbildung von Agglomeraten, die sich negativ auf die Homogenität des Wachstums auswirkt.

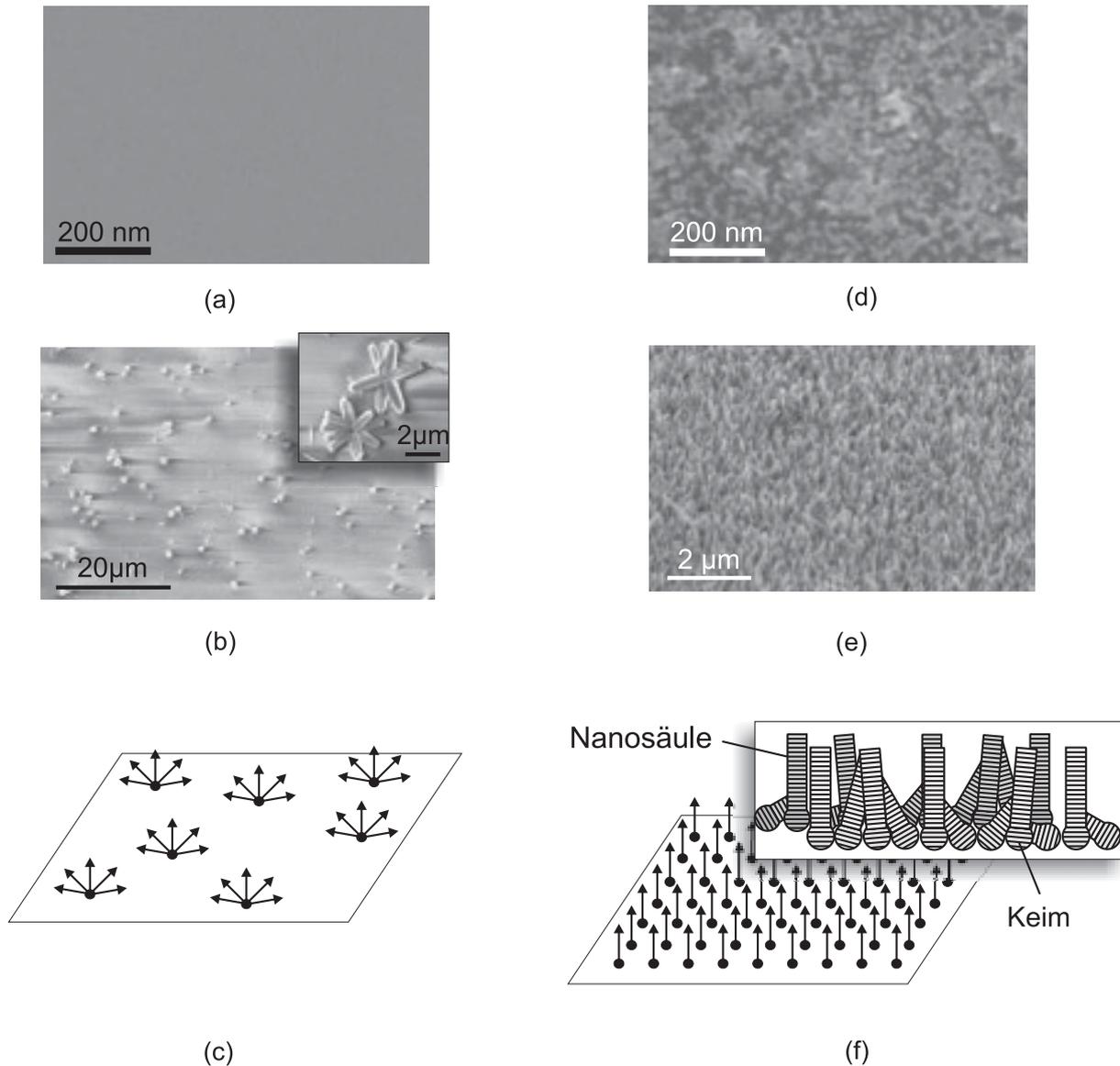


Abbildung 4.2: Nasschemische Wachstumsexperimente wurden ohne (b, c) und mit (d, e, f) Keimkristallschicht durchgeführt.

(a) REM-Aufnahme eines gereinigten a-Saphir-Substrats;

(b) REM-Aufnahme einer blumenartigen Struktur auf einer unpräparierten a-Saphir-Oberfläche, die bei 90 °C in einer 0,01 mol/l Lösung für 3 h hergestellt wurde;

(c) Schematische Darstellung des Nanosäulen-Wachstums ohne Keimkristallschicht;

(d) REM-Aufnahme der a-Saphir-Oberfläche, die mit ZnO Keimkristallen präpariert ist;

(e) REM-Aufnahme mit dicht gewachsenen ZnO-Nanosäulen-Ensembles mit einer guten vertikalen Ausrichtung. Wachstumsbedingungen: $T = 90\text{ °C}$, $c = 0,01\text{ mol/l}$ und $t = 3\text{ h}$;

(f) Schematische Darstellung des Nanosäulen-Wachstums mit Keimkristallschicht.

Abbildung 4.2(d) zeigt eine FEREM-Aufnahme eines a-orientierten Saphir-Substrats mit Keimkristallen. Im Vergleich dazu ist in Abbildung 4.2 eine a-Saphir-Oberfläche ohne Keimkristalle dar-

gestellt. Die entsprechenden Proben nach dem nasschemischen Wachstum sind in Abb. 4.2(b) und (e) dargestellt. Es wurden Experimente unter identischen Wachstumsbedingungen durchgeführt ($T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $c = 0,01\text{ mol/l}$, $t = 3\text{ h}$). Wie erwartet führt das Wachstum auf dem, mit Keimkristallen präparierten, Substrat zu einer großflächigen und dichten Belegung von ZnO-Nanosäulen-Ensembles mit einer Nanosäulen-Dichte von ungefähr $4,3 \pm 0,2 \cdot 10^9\text{ cm}^{-2}$. Das entspricht einer Erhöhung der Dichte um mehr als zwei Größenordnungen. Gleichzeitig hat der Durchmesser der Nanosäulen von $600 \pm 160\text{ nm}$ auf $58 \pm 23\text{ nm}$ abgenommen.

Aus den REM-Untersuchungen wurden folgende Wachstumsmechanismen abgeleitet: Die Zweischritt-Methode beruht auf dem Prinzip der heterogenen Nukleation. Die ZnO-Nanokristalle, an denen das Wachstum startet, sind in diesem Fall dicht über den ganzen Wafer verteilt (Abb. 4.2(d)). Dadurch erhält man eine ebenfalls homogene Oberflächenaktivierung. Das Wachstum der ZnO-Nanosäulen beginnt an den polaren (0001)-Flächen der Keimkristalle. Da die Keimkristalle aufgeschleudert wurden und aufgrund dessen keine bevorzugte Ausrichtung ihrer (0001)-Ebenen parallel zur Substrat-Oberfläche besitzen, wachsen die Nanosäulen anfangs in alle Richtungen relativ zum Substrat los. Die Nanosäulen, die an Keimen wachsen, deren (0001)-Ebene parallel zur Substrat-Oberfläche ist, werden senkrecht zur Substrat-Oberfläche wachsen und kaum Behinderungen durch andere Nanosäulen während des Wachstumsprozesses erfahren. Nanosäulen, deren Wachstum an Keimen beginnt, deren (0001)-Ebene zur Substrat-Oberfläche verkippt ist, werden auf viel mehr Behinderungen stoßen und dadurch am Wachstum gehindert. Je größer die Verkipfung, desto mehr Behinderungen wird es geben und desto unwahrscheinlicher ist es, dass die Nanosäule sehr lang wird. Das bedeutet, dass im Wesentlichen solche Nanosäulen "überleben", die senkrecht zur Substrat-Oberfläche wachsen. Dadurch ergibt sich die experimentell gefundene gute vertikale Ausrichtung der Nanosäulen-Ensembles. Werden die Substrate nicht mit einer Keimkristallschicht präpariert, gibt es nur wenige Keime, an denen das Wachstum beginnt. Hier werden sich vereinzelt Agglomerate von ZnO-Nanopartikeln aus der Lösung auf der Oberfläche absetzen, die als Keime agieren können. Aufgrund der geringen Dichte dieser Keime ist das Wachstum von ZnO-Nanosäulen in einzelne Richtungen nicht eingeschränkt, wodurch die beobachteten, blumenartigen Strukturen entstehen können.

Yang *et al.* konnten zeigen, dass die Ausrichtung der Keimkristalle relativ zur Substrat-Oberfläche eine wichtige Rolle für die spätere Ausrichtung der ZnO-Nanosäulen spielt [78]. Dazu wurde Zn-Acetat auf die Substrat-Oberfläche aufgebracht und anschließend bei $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ oxidiert. Die dadurch entstandenen ZnO-Nanokristalle verfügen über eine gute Ausrichtung ihrer (0001)-Ebenen parallel zum Substrat. Yang *et al.* erklären diese Ausrichtung mit der Polarität der (0001)-Ebene und der damit verbundenen höheren freien Enthalpie. Ein Vergleich der Strukturen, die auf diesen ausgerichteten Keimen gewachsen wurden, mit Strukturen, die auf willkürlich orientierten ZnO-Nanokristallen gewachsen wurden, zeigt, dass im ersten Fall eine sehr viel bessere vertikale Ausrichtung erreicht wird. Diese Beobachtung weist darauf hin, dass das Wachstum der ZnO-Nanosäulen, wie vermutet, an den (0001)-Facetten beginnt.

Um den Wachstumsprozess genauer zu untersuchen, wurden TEM-Aufnahmen von der Si-

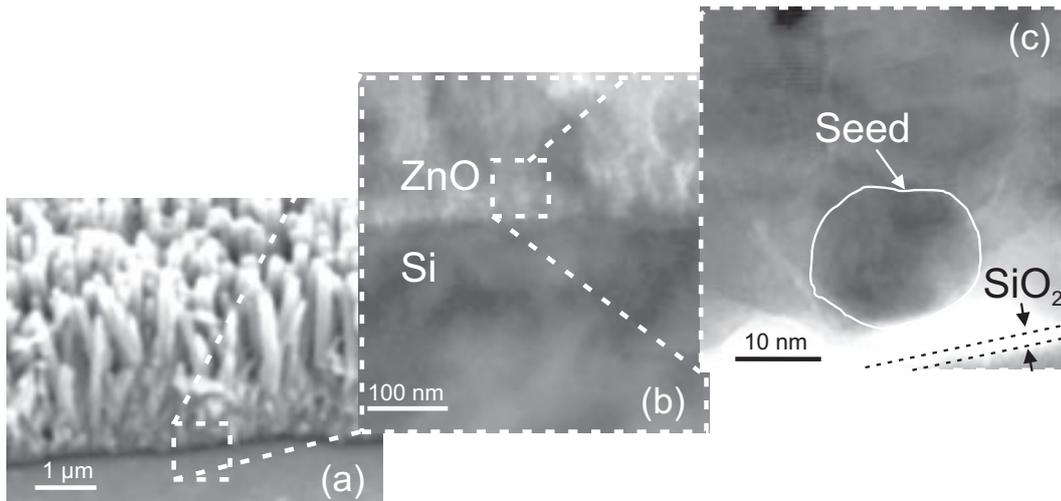


Abbildung 4.3: (a) REM-Querschnitt von ZnO-Nanosäulen, die auf einer Keimkristallschicht auf Si gewachsen wurden. (b) TEM-Aufnahme der Grenzfläche Substrat/ZnO-Nanosäulen. (c) HRTEM-Aufnahme der Keimkristallschicht.

Substrat/ZnO-Nanosäulen-Grenzfläche von Prof. A. Travlos am Demokritos Institut in Athen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 4.3 gezeigt. Zwischen dem Si-Substrat und den ZnO-Nanosäulen befindet sich eine SiO_2 -Schicht, die wahrscheinlich aufgrund der Oxidation an Luft oder aber durch die Reaktion mit dem ZnO entstanden ist. Tatsächlich lässt sich eine Oxidation der Silizium-Oberfläche unter nasschemischer Umgebung nicht vermeiden, da die Formationsenthalpie von SiO_2 ($\Delta H_{\text{SiO}_2} = -910,94 \text{ kJ/mol}$) sehr viel größer ist als die von ZnO ($\Delta H_{\text{ZnO}} = -348,28 \text{ kJ/mol}$) [79]. Auf dieser SiO_2 -Schicht befindet sich die aufgeschleuderte Keimkristallschicht.

In Abbildung 4.3(b) ist ein Keim weiß markiert, bei dem die (0001)-Ebenen fast parallel zur Substrat-Oberfläche ausgerichtet sind. Generell erkennt man in der TEM-Aufnahme eine polykristalline Schicht mit einzelnen einkristallinen Bereichen deren Ebenen zum Teil parallel zur Oberfläche sind. Dies sind allerdings nicht nur (0001)-Ebenen, sondern weitaus öfter $(10\bar{1}1)$ und $(10\bar{1}0)$ -Ebenen, was anhand von Beugungsmessungen bestimmt werden konnte. Die polykristalline Schicht hat eine Dicke von 100 bis 150 nm. Sie entsteht, da an unterschiedlich orientierten Keimkristallen ZnO-Nanosäulen mit ebenfalls unterschiedlichen Orientierungen wachsen. Die Nanosäulen, die aufgrund ihrer Wachstumsrichtung am weiteren Wachstum gehemmt werden, bleiben nur sehr kurz. Die vielen unterschiedlich orientierten, kurzen ZnO-Nanosäulen bilden dann die beobachtete polykristalline Schicht. Mit zunehmender Entfernung vom Substrat nimmt die Anzahl der (0001)-Flächen parallel zum Substrat relativ zu den anderen Kristall-Flächen zu bis fast alle mehr oder weniger parallel zur Oberfläche sind und die einzelnen Nanosäulen erkennbar werden. Der im vorherigen Abschnitt postulierte Wachstumsmechanismus wird also von den TEM-Untersuchungen bestätigt.

HRTEM-Messungen an den oberen Enden der Nanosäulen zeigen, dass die Nanosäulen hier frei

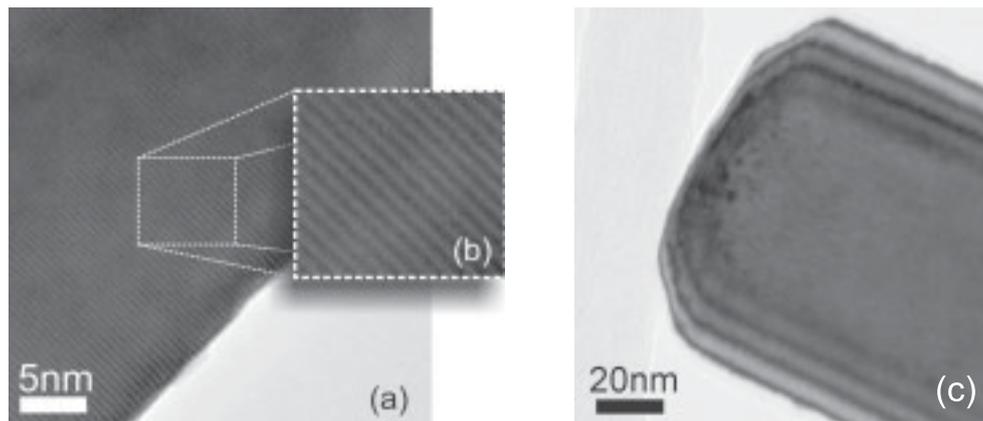


Abbildung 4.4: (a) HRTEM-Aufnahme einer nasschemisch abgeschiedenen ZnO-Nanosäule. (b) Vergrößerter Ausschnitt derselben Säule. (c) TEM-Aufnahme des oberen Endes einer nasschemisch hergestellten ZnO-Nanosäule.

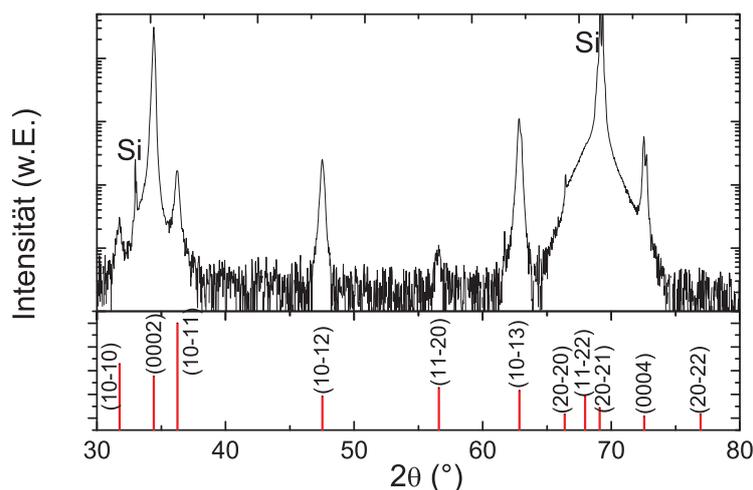


Abbildung 4.5: oben: $\theta/2\theta$ -scan von ZnO-Nanosäulen, die auf (001)Si gewachsen wurden; unten: Simulierte Daten für hexagonales, willkürlich orientiertes ZnO-Pulver.

von Versetzungen und einkristallin sind (siehe Abb. 4.4(a) und (b)). Außerdem treten Dickenoszillationen an den Rändern der Nanosäulen auf, deren Regelmäßigkeit ein Zeichen für die Ebenmäßigkeit der Kristalle ist (Abb. 4.4(c)).

Der Texturkoeffizient, der ein Maß für die senkrechte Ausrichtung der Nanosäulen ist, berechnet sich nach Gleichung 3.10 zu $TC_{0002} = 46\%$. XRD Messungen in Bragg-Bretano Geometrie wurden an der Universität Magdeburg von Dr. Bläsing durchgeführt. In Abb. 4.5 ist ein typisches XRD Spektrum dargestellt. Es konnte gezeigt werden, dass die hergestellten ZnO-Nanosäulen eine Wurtzitstruktur besitzen und keine Fremdphasen eingebaut sind. Die aus den Linienlagen bestimmten Gitterkonstanten betragen $c = 0,521$ nm und $a = 0,331$ nm. Das Spektrum weist Linien für alle

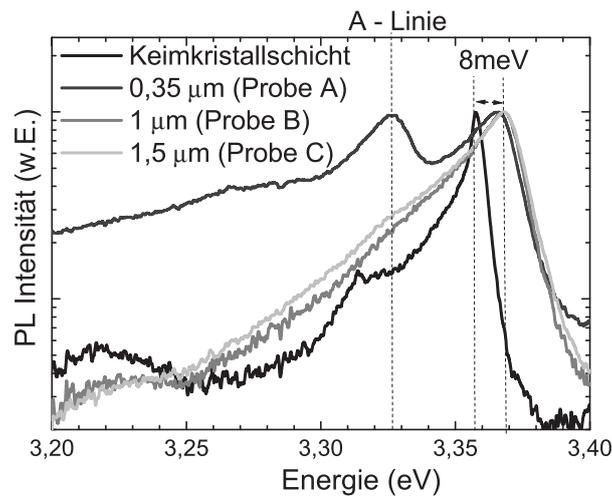


Abbildung 4.6: Normierte PL-Spektren für die Keimkristallschicht und ZnO-Nanosäulen unterschiedlicher Länge aufgenommen bei 4 K [Bek].

Kristallebenen auf. Das bedeutet, dass nicht alle Nanosäulen senkrecht zur Substrat-Oberfläche ausgerichtet sind. Bei einem Vergleich mit dem Spektrum für pulverförmiges ZnO, welches der Tabelle 3.1 entnommen wurde, erkennt man aber eine bevorzugte Ausrichtung der (0001)-Flächen parallel zur Substrat-Oberfläche. Dies drückt sich durch die höhere Intensität der (0001)-Linie im Vergleich zur $(10\bar{1}1)$ -Linie aus, in pulverförmigen Proben verhält es sich genau andersherum.

REM-Aufnahmen, die über den ganzen Wafer aufgenommen wurden, hatten bereits gezeigt, dass das Nanosäulen-Wachstum homogen auf der gesamten Substrat-Oberfläche abläuft. Um die Homogenität der optischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden PL-Messungen an unterschiedlichen Stellen des Wafers durchgeführt. Identische PL-Spektren an allen Positionen der Probe zeigen, dass auch die optischen Eigenschaften über die gesamte Waferoberfläche homogen sind.

Der Einfluss der Keimkristalle auf die optische Qualität der Proben wurde mittels Mikrophoto-lumineszenz und zeitaufgelöster PL an der Universität Bremen untersucht [80]. Die genaue Beschreibung des Messaufbaus findet sich in [81]. Dazu wurden drei Proben auf (001)Si mit unterschiedlicher Wachstumsdauer und entsprechend unterschiedlichen Nanosäulen-Längen hergestellt (siehe Kapitel 4.1.5). Es wurden Ensembles mit einer Länge von $0,35 \mu\text{m}$ (Wachstumszeit 1 h, Probe A), $1 \mu\text{m}$ (Wachstumszeit 2 h, Probe B), $1,5 \mu\text{m}$ (Wachstumszeit 3 h, Probe C) und zum Vergleich ein Silizium-Wafer mit Keimkristall-Schicht ohne weiteres Wachstum untersucht.

In Abbildung 4.6 sind die normierten PL-Spektren der unterschiedlichen Proben dargestellt. Die rote Kurve zeigt die PL-Messung der Keimkristalle, die schwarze Kurve stellt die Probe A, die blaue die Probe B und die grüne die Probe C dar. Während die Keimkristalle eine scharfe bandkantennahe Emission (engl.: Near Band Edge Emission, NBE) mit einer Linienbreite von 4 meV um $3,357 \text{ eV}$ aufweisen, die donatorgebundenen Exzitonen (D^0X) zugeschrieben werden

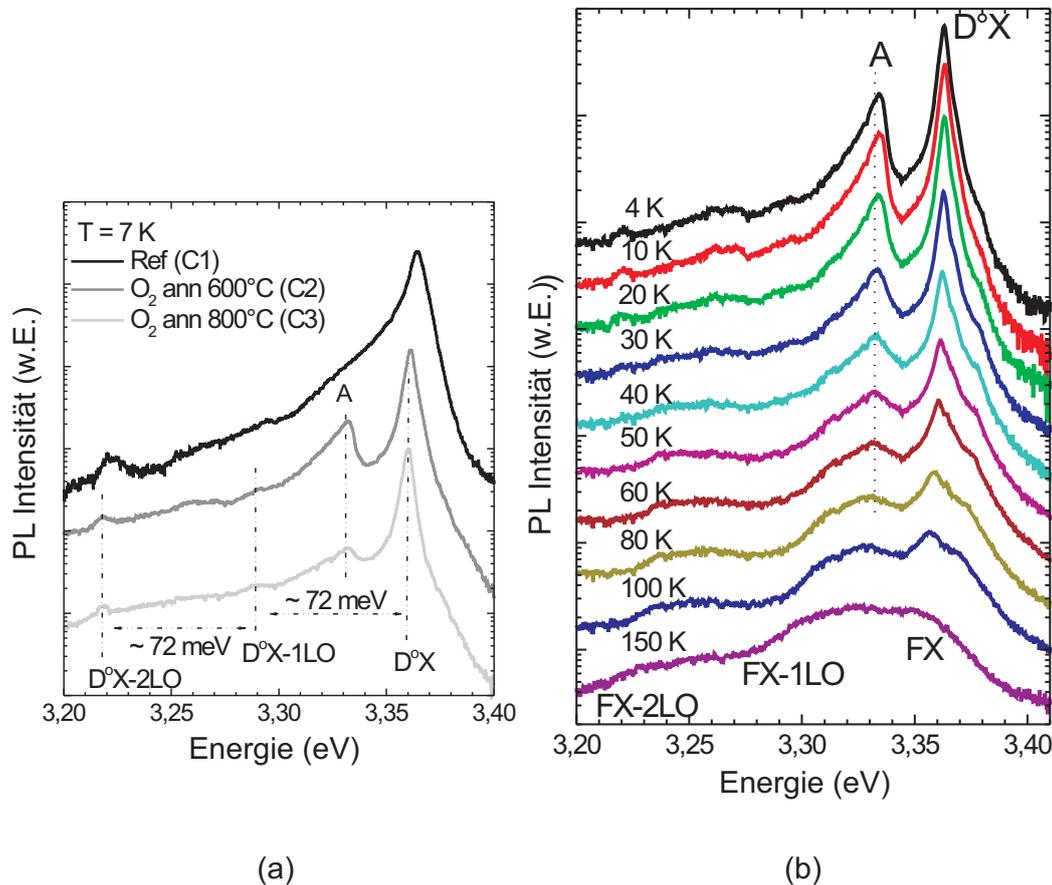


Abbildung 4.7: (a) PL-Spektrum der Probe C vor (rote Linie) und nach dem Ausheizen unter Sauerstoff bei 600 °C (C2, grüne Linie) bzw. 800 °C (C3, blaue Linie). (b) Temperaturabhängige PL-Messungen der bei 600 °C unter Sauerstoff ausgeheizten Probe C2 [Bek].

kann, zeigen die Nanosäulen eine breite Emissionslinie bei 3,366 eV. Der Unterschied in der energetischen Lage der Linien von 9 meV resultiert wahrscheinlich aus unterschiedlichen Arten von Donatoren, deren Ursprung in den unterschiedlichen Herstellungsmethoden der ZnO-Nanokristalle in methanolischer Lösung und der Nanosäulen in nasschemischer Umgebung zu suchen ist. Eine ausführlichere Diskussion der bandkantennahen Emission befindet sich in Kapitel 4.2.2.

Das PL-Spektrum der Probe A, die am kürzesten gewachsen wurde, weist neben der bandkantennahen Emission eine weitere breite Emissionslinie um 3,332 eV auf, die im folgenden als A-Linie bezeichnet wird. Die Intensität dieser Linie ist in derselben Größenordnung wie die der NBE. Bei den Proben B und C mit längeren Nanosäulen nimmt die Intensität dieser Emission relativ zur Hauptemission ab und ist vielmehr als Schulter zu erkennen. Aufgrund dieses Verhaltens und

auf Basis der TEM-Messungen ist der Ursprung dieser Emissionslinie wahrscheinlich auf die, an strukturellen Defekten gebundenen Exzitonen in der substratnahen polykristallinen Schicht zu suchen. Diese Schicht ist für alle Proben mehr oder weniger gleich dick. Werden die Nanosäulen länger, wird der Einfluss dieser Schicht auf die PL schwächer und man sieht für die Proben B und C keine ausgeprägte A-Linie, sondern nur die bereits erwähnte Schulter im PL-Spektrum.

Zur genaueren Untersuchung dieser Emissionslinie wurde die Probe C in fünf Teile gespalten. Ein Teil wurde als Referenz behalten (Probe C1), zwei Teile unter Sauerstoff-Atmosphäre bei 600 °C und bei 800 °C (C2 bzw. C3) und die letzten beiden Teile bei denselben Temperaturen unter Stickstoff-Atmosphäre (C4 und C5) für je 30 min getempert wurden. Die Tieftemperatur-PL-Spektren der Referenzprobe und der in Sauerstoff getemperten Proben sind in Abb. 4.7(a) zusammengefasst (zur besseren Vergleichbarkeit wurden sie senkrecht verschoben aufgetragen). Die rote Kurve stellt die Referenzprobe, die grüne die bei 600 °C getemperte (C2) und die blaue Kurve die bei 800 °C getemperte Probe (C3) dar. Bei den getemperten Proben entsteht die Emission bei 3,364 eV aus Übergängen von donatorgebundenen Exzitonen (D^0X). Die dazugehörigen longitudinalen Phononenreplika finden sich um 72 meV (D^0X -1LO) bzw. 144 meV (D^0X -2LO) zu niedrigeren Energien hin verschoben. Nach dem Ausheizen bei 600 °C wird die A-Linie sehr viel deutlicher, verliert aber bei einer Ausheiztemperatur von 800 °C an Intensität. Die Linie tritt bei der unbehandelten Probe C1 noch nicht in Erscheinung, weil sie sehr breit ist und zusätzlich durch die Überlagerung der breiten bandkantennahen Lumineszenz nicht aufgelöst wird. Die Abnahme der Intensität der A-Linie mit zunehmender Ausheiztemperatur passt zu der Vermutung, dass es sich um an strukturelle Defekte gebundene Exzitonen handelt. Bei höheren Ausheiztemperaturen heilen die Defekte aus, womit die A-Linie an Intensität verliert. In Abb. 4.7(b) ist die temperaturabhängige PL für die Probe C2 gezeigt. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Intensität des D^0X ab. Das Gleiche passiert mit der A-Linie, die ab 80 K fast vollständig verschwunden ist. Ab 50 K werden der Übergang von freien Exzitonen (FX) sowie deren Phononenreplika deutlicher und mit verschwindender A-Linie der FX-1LO immer dominanter. Die Temperaturabhängigkeit des D^0X und der A-Linie sind vergleichbar. Diese Tatsache verstärkt die These, dass es sich bei dem Ursprung der A-Linie um Übergänge von an strukturellen Defekten gebundenen Exzitonen handelt.

Des Weiteren wurden zeitaufgelöste PL-Messungen bei 3,366 eV im Falle der Referenzprobe C1 und jeweils bei D^0X und an der A-Linie für die getemperten Proben (C2-C5) durchgeführt (siehe Abb. 4.8). Alle Messungen wurden bei 10 K durchgeführt. Die rote Kurve gehört zu der Probe C1, wohingegen die grüne und die blaue Kurve den Abkling-Transienten der D^0X -Emission der Proben C2 und C3 repräsentieren (Abb. 4.8(a)). In der Abbildung 4.8(b) ist die Abklingcharakteristik der A-Linie der Kurven C2 (grün) und C3 (blau) aufgetragen.

Die rote Kurve der Referenzprobe kann mit einer monoexponentiellen Abklingfunktion angepasst werden. Man erhält dabei eine sehr schnelle Abklingzeit τ_1 von 11 ps. Die kurze Abklingzeit spricht offensichtlich dafür, dass sich in dem Material viele Defekte befinden, die als nichtstrahlende Rekombinationskanäle auftreten. Die getemperten Proben hingegen können mit einem biexpo-

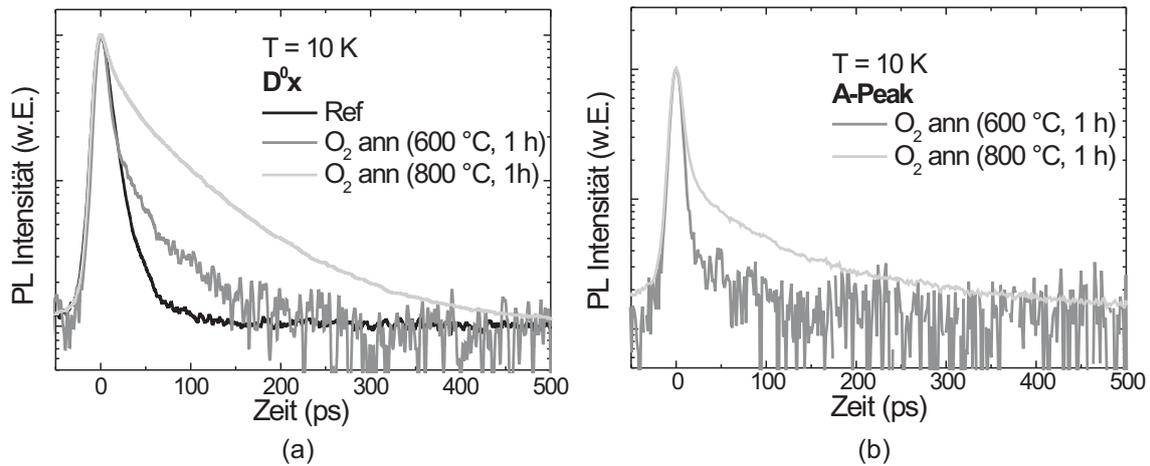


Abbildung 4.8: Zeitabhängige PL-Messungen, der unter Sauerstoff getemperten Proben C2 und C3 und der Referenzprobe C1 bei 10 K: (a) D^0X -Linie. (b) A-Linie [Bek].

Tabelle 4.1: Abklingzeiten der Transienten der D^0X - und der A-Linie für die Referenzprobe und die annealten Proben.

		Ref (C1)	O ₂ 600 °C (C2)	O ₂ 800 °C (C3)	N ₂ 600 °C (C4)	N ₂ 800 °C (C5)
D^0X 3,364 eV	τ_1 (ps)	11	9	10	7	7
	τ_2 (ps)	-	45	80	32	43
A-Linie 3,332 eV	τ_1 (ps)	-	6	7	7	7
	τ_2 (ps)	-	52	105	45	47

mentuellen Fit beschrieben werden. Aus dieser Anpassung resultieren eine sehr schnelle Abklingzeit τ_1 , die zwischen 6 und 10 ps liegt und eine langsamere Abklingkomponente τ_2 (siehe Tab. 4.1). Der Ursprung der schnellen Abklingzeit liegt wahrscheinlich in den oben erwähnten nichtstrahlenden Rekombinationskanälen und/oder am Einfang von Ladungsträgern an tiefen Störstellen. Direkt nach der Anregung mit dem Femtosekundenlaser dominieren diese Ereignisse solange die angeregten Elektronen nicht in niedrigere Energieniveaus relaxiert sind. Diese Kanäle verschwinden dann aber sehr schnell, da die angeregten Ladungsträger von den, selbst nach dem Tempern noch in großer Zahl vorhandenen, flachen Störstellen eingefangen werden. Die langsamere Abklingzeit τ_2 kann der strahlenden Rekombination an den vorher erwähnten Zentren zugeordnet werden. Da diese Komponente eine eindeutige Abhängigkeit vom Ausheizprozess zeigt, wird sie im folgenden als Maß für die kristalline Qualität der Proben verwendet. In Tabelle 4.1 sind die Abklingzeiten τ_1 und τ_2 für die D^0X und die A-Linie sowohl für die unter Sauerstoff als auch für die unter Stickstoff getemperten Proben zusammengefasst.

Erhöht man die Ausheiztemperatur von 600 auf 800 °C, so verlängert sich die Abklingzeit τ_2 der D^0X -Linie von 45 auf 80 ps unter Sauerstoff- bzw. von 32 auf 43 ps unter Stickstoff-Atmosphäre, während sich τ_1 nicht ändert. Das gleiche Verhalten wird an der A-Linie beobachtet. Hier erhält man einen Anstieg von 72 auf 105 ps bzw. von 45 auf 74 ps. Diese Analogie der verlängerten Abklingzeit τ_2 an beiden Linien nach dem Tempern der Proben ist ein weiteres Indiz für den exzitonischen Charakter der A-Linie. Allgemein kann beobachtet werden, dass das Tempern unter Sauerstoff zu längeren Abklingzeiten führt, als das unter Stickstoff.

Fasst man die PL Ergebnisse noch einmal zusammen, konnten folgende Dinge nach dem Tempern beobachtet werden: eine Verringerung der Intensität der A-Linie, eine schärfere D^0X -Emission, das Auftreten von ausgeprägteren FX Charakteristiken und eine Verlängerung der Abklingzeiten in der zeitaufgelösten PL, die unter Sauerstoff zu noch längeren Zeiten führt, als unter Stickstoff. Dies führt zu der folgenden Überlegung: die bei niedrigen Temperaturen und unter naschemischen Bedingungen gewachsenen ZnO-Nanosäulen besitzen eine hohe Anzahl an Punktdefekten, die unter anderem Sauerstoff-Leerstellen oder Wasserstoff auf Zwischengitterplätzen sein können. Da Wasserstoff beim Tempern unter beiden Atmosphären entweichen kann, Sauerstoff-Leerstellen aber nur durch eindiffundierende Sauerstoff-Atome besetzt werden können, ist der Einfluss des Temperns unter Sauerstoff entsprechend deutlicher.

4.1.2 Wachstumskonzentration

Ein einflussreicher Wachstumsparameter ist die Konzentration der Reaktanden. Um deren Einfluss auf die Morphologie der ZnO-Nanosäulen zu untersuchen, wurden Proben mit unterschied-

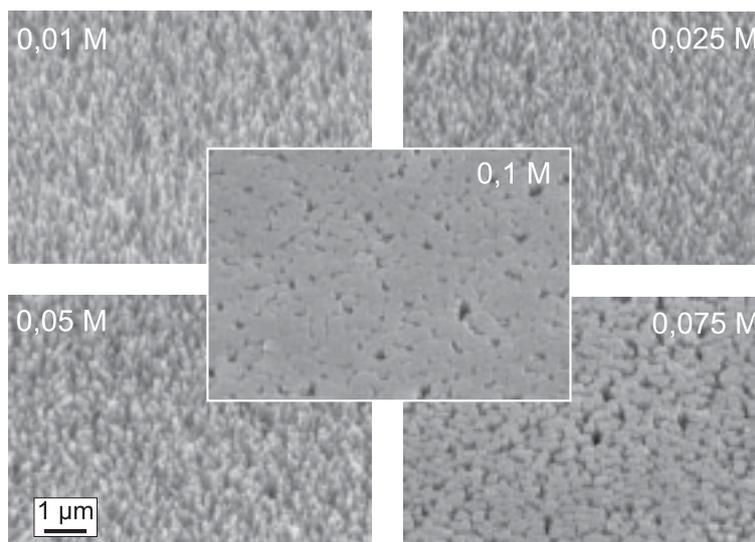


Abbildung 4.9: ZnO-Nanosäulen-Ensembles auf (001)Si mit Keimkristallschicht (3 h, 90 °C). Die Konzentration der Wachstumslösung wurde zwischen 0,01 mol/l und 0,1 mol/l variiert. Die verwendete Konzentration ist in den Bildern angegeben.

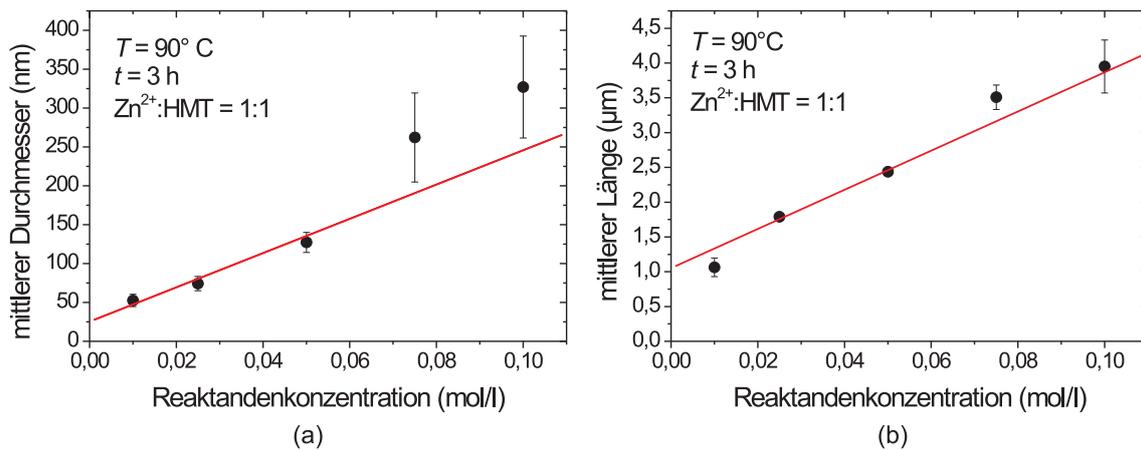


Abbildung 4.10: Einfluss der Reaktandenkonzentration auf die (a) mittleren Durchmesser und (b) die mittlere Länge der ZnO-Nanosäulen.

lichen Konzentrationen gewachsen. Es wurden Lösungen mit Konzentrationen zwischen 0,01 und 0,1 mol/l hergestellt, wobei für Zinknitrat und HMT jeweils die gleiche Konzentration verwendet wurde. Als Substrate dienten viertel 4" (001)Si Wafer, die mit Keimkristallen beschichtet waren. Die Wachstumstemperatur lag bei 90°C und die Wachstumsdauer bei 3 h. Nach dem Wachstum wurden die Proben mit dem REM untersucht und unter Zuhilfenahme des Maßstabs die Durchmesser der entstandenen ZnO-Nanosäulen bestimmt. Es wurden von jeder Probe zehn Nanosäulen vermessen und daraus ein Mittelwert berechnet. Repräsentative REM-Aufnahmen sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Nanosäulen-Durchmesser von $53 \pm 8\text{ nm}$ für 0,01 mol/l bis $327 \pm 65\text{ nm}$ für 0,1 mol/l wurden gemessen (Abb. 4.10(a)). Für Konzentrationen bis 0,05 mol/l steigt der Durchmesser linear mit der Reaktandenkonzentration. Danach weichen die Werte zu größeren Durchmessern ab. Auf den REM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass für Konzentrationen ab 0,075 mol/l die ZnO-Nanosäulen beginnen, zusammenzuwachsen. Dies wird noch deutlicher für das Wachstum in 0,1 molarer Lösung. Bei dieser Konzentration ist fast eine schichtartige Struktur erkennbar. Durch die Vereinigung einzelner Nanosäulen wird der mittlere gemessene Durchmesser entsprechend größer. Eine ähnliche Beobachtung wurde auch von Han *et al.* für ZnO-Nanosäulen mit einem Durchmesser von mehr als 300 nm gemacht [82]. Außerdem haben TEM-Untersuchungen an Nanosäulen, die nicht auf einem Substrat sondern direkt in der Lösung gewachsen wurden, gezeigt, dass auch hier benachbarte Stäbchen die Tendenz besitzen, zusammenzuwachsen [68, 83]. Dabei entsteht ein breiteres einkristallines Nanostäbchen ohne die Ausbildung von Versetzungen. Der Prozess des Zusammenwachsens wird in der Literatur als "Cementing Process" bezeichnet.

Für alle Proben werden hohe Nanosäulen-Dichten erzielt, die typischerweise zwischen 10^9 und 10^{10} cm^{-2} liegen. Die Nanosäulen-Dichte nimmt mit zunehmender Konzentration von $6,2 \pm 0,7 \cdot 10^9\text{ cm}^{-2}$ bei 0,01 mol/l auf $1,8 \pm 0,2 \cdot 10^9\text{ cm}^{-2}$ bei 0,1 mol/l ab. Neben Dichte und Durchmesser der Nanosäulen wird auch deren Länge von der Konzentration beeinflusst. Zur Bestimmung der

Länge wurde ein Stück der Probe genommen und mittels fotolithografischer Techniken unter Verwendung von verdünnter Salzsäure (0,5 %) eine Stufe bis zum Substrat geätzt. Die Höhe dieser Stufe wurde mechanisch mit einem Oberflächenabtaster gemessen und ist ein Maß für die Länge der Nanosäulen. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in Abbildung 4.10(b) gezeigt. Wie die Durchmesser d nimmt auch die Länge l linear mit zunehmender Konzentration von $1,06 \pm 0,13 \mu\text{m}$ auf $3,95 \pm 0,38 \mu\text{m}$ zu. Betrachtet man das Kristallvolumen ergibt sich daraus nach Gleichung

$$V_{\text{ZnO-Nanosaeule}} = \pi \cdot (d/2)^2 \cdot l \quad (4.1)$$

folgende Abhängigkeit: $V \propto \text{Konz.}^3$.

In der Chemie wird der zeitliche Ablauf einer Reaktion durch die Reaktionskinetik beschrieben. Die Reaktionsgeschwindigkeit v gibt dabei an, wieviele Teilchen pro Zeit in einer chemischen Reaktion umgesetzt werden. Nach der "Stoßtheorie" stellt man sich den Reaktionsablauf für eine Reaktion $A + B \rightarrow C$ folgendermaßen vor: Sind die Reaktanden A und B in einem homogenen Reaktionsraum frei beweglich, so können sie miteinander zusammenstoßen, wobei sich die neue Substanz C bildet. Nicht jeder Zusammenstoß führt zur Bildung von C. Je höher die Konzentration von A und B ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes, also gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit: $v = k \cdot c(A) \cdot c(B)$. Der Proportionalitätsfaktor k wird in der Reaktionskinetik als Geschwindigkeitskoeffizient bezeichnet. Die dem hier verwendeten Wachstumsprozess zugrundeliegende Reaktionsgleichung lautet $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO}$. Für die Reaktion sind zwei OH^- -Ionen erforderlich, daher geht die OH^- -Konzentration quadratisch in das Geschwindigkeitsgesetz ein. Damit ergibt sich $v(\text{ZnO}) = k \cdot c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c(\text{OH}^-)^2$. Da beide Konzentrationen simultan geändert wurden, folgt ein kubischer Zusammenhang, der sich in unseren Experimenten in der linearen Abhängigkeit der Durchmesser und Längen und der daraus resultierenden kubischen Abhängigkeit des Volumens der ZnO-Nanosäulen von der Konzentration zeigt. Aufgrund der beobachteten Abhängigkeit ist es möglich, die Durchmesser und Längen der ZnO-Nanosäulen durch geeignete Wahl der Reaktandenkonzentration bei der nasschemischen Abscheidung kontrolliert einzustellen.

Für ein genaues Verständnis der Reaktionskinetik des verwendeten Prozesses wäre eine Bestimmung der Reaktionsordnung und des Geschwindigkeitskoeffizienten k notwendig. Dies ist für den vorliegenden Prozess sehr schwierig, da es sich um ein chemisch sehr komplexes System handelt. Die Mehrzahl der Reaktionen läuft in der Lösung und nicht an der Substrat-Oberfläche ab, was an der Trübung der Lösung und dem erheblichen Bodensatz nach dem Wachstum zu erkennen ist. Außerdem laufen viele Reaktionen parallel ab und es gibt Hin- und Rückreaktionen (siehe Kapitel 3.1.4), die ebenfalls berücksichtigt werden müssen. Es bedürfte einer ausführlichen Untersuchung der Konzentrations-Zeit-Verläufe der relevanten Edukte und Produkte bei unterschiedlichen Wachstumstemperaturen, was sehr aufwendig wäre und nicht Ziel dieser Arbeit war. Hier ging es vielmehr darum; empirisch den Einfluss der Wachstumsbedingungen auf die Längen und Durchmesser zu bestimmen und mit den gefundenen Abhängigkeiten ZnO-Nanosäulen mit kontrollierten Abmessungen für den Einsatz in optoelektronischen Bauelementen herzustellen.

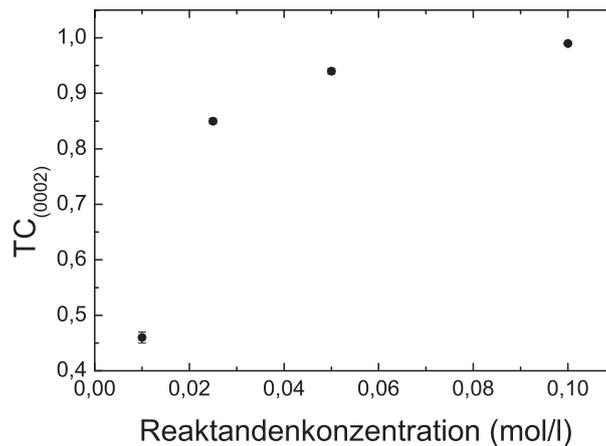


Abbildung 4.11: Der errechnete Texturkoeffizient $TC_{(0002)}$ in Abhängigkeit der Reaktandenkonzentration.

Beim Betrachten der REM-Aufnahmen fällt neben den größeren ZnO-Nanosäulen eine bessere vertikale Ausrichtung der Nanosäulen mit Erhöhung der Reaktandenkonzentration auf. Dieser subjektive Eindruck wurde mittels XRD untersucht und konnte bestätigt werden. Die notwendigen Röntgenmessungen wurden in Magdeburg durchgeführt. Je größer das Intensitätsverhältnis der c -Achsen-Linien zu den a -Achsen-Linien ist, desto mehr (0001)-Ebenen sind parallel zur Substrat-Oberfläche ausgerichtet und desto besser sind die Nanosäulen vertikal ausgerichtet. Dieses Verhältnis wird durch den in Gleichung 3.10 angegebenen Texturkoeffizienten TC wiedergegeben. In Abbildung 4.11 ist der berechnete Texturkoeffizient über der Reaktandenkonzentration aufgetragen. Wie erwartet nimmt $TC_{(0002)}$ mit erhöhter Konzentration zu. ZnO-Nanosäulen-Ensembles mit größeren Durchmessern und Längen sind demnach besser vertikal ausgerichtet. In Kapitel 4.1.1 wurde erläutert, dass durch ein eingeschränktes Wachstum der Nanosäulen in horizontaler Richtung vertikal ausgerichtete Nanosäulen-Ensembles entstehen. Je weniger Platz zwischen den einzelnen Nanosäulen vorhanden ist, desto besser sollte demnach die vertikale Ausrichtung sein. Wieviel Raum zwischen den Nanosäulen existiert, kann durch eine Berechnung der Summe der Querschnittsflächen der ZnO-Nanosäulen bezogen auf die Einheitsfläche bestimmt werden. Dazu berechnet man aus den mittleren Durchmessern die Querschnittsfläche einer einzelnen Nanosäule und multipliziert diese mit der Nanosäulen-Dichte. Bei einer Reaktandenkonzentration von 0,1 mol/l ist die erhaltene Dichte der ZnO-Nanosäulen ungefähr um den Faktor 7 kleiner und der mittlere Durchmesser um den Faktor 6 größer als bei der zehnmal geringeren Konzentration von 0,01 mol/l. Der Durchmesser geht in die oben beschriebene Berechnung quadratisch ein. Daraus ergibt sich für eine 0,1 mol/l Reaktandenkonzentration eine fünfmal größere Querschnittsfläche bezogen auf die Einheitsfläche, womit der Raum zwischen den Nanosäulen entsprechend geringer ist. Die Wahrscheinlichkeit, dass Nanosäulen, die nicht senkrecht zur Substrat-Oberfläche wachsen und daraufhin durch benachbarte Nanosäulen am Wachstum behindert werden, nimmt zu - die Nanosäulen wachsen vermehrt in senkrechter Orientierung zum Substrat und sind dadurch besser ausgerichtet.

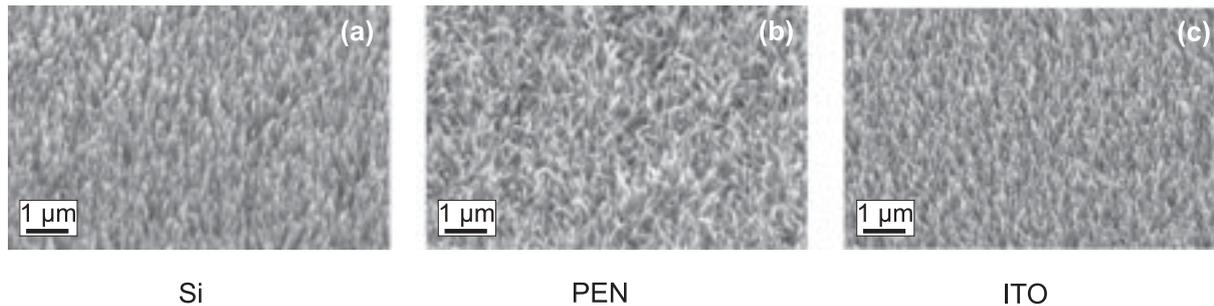


Abbildung 4.12: ZnO-Nanosäulen-Ensembles die unter identischen Bedingungen ($c = 0,01 \text{ mol/L}$, $T = 90 \text{ °C}$, $t = 3 \text{ h}$) auf (a) Si, (b) PEN-Folie und (c) ITO beschichtetem Glas hergestellt wurden.

4.1.3 Substratmaterial

Die geringen Wachstumstemperaturen von maximal 90 °C , die Vorbelegung mit einer Keimkristallschicht und die Verwendung von nicht aggressiven Chemikalien macht das Wachstum auf meist teuren, gitterangepassten Substraten überflüssig. Stattdessen kann eine Vielzahl von Substratmaterialien verwendet werden, wie Plastik oder Glas. Solche Substrate sind kostengünstig und können, kombiniert mit der kostengünstigen Wachstumsmethode, sehr gut im Bereich von Wegwerf-Elektronik eingesetzt werden. Außerdem ermöglichen sie eine neue Generation von elektronischen Bauelementen wie transparente oder auch flexible Displays. Um die Einsetzbarkeit dieses Verfahrens für unterschiedliche Substratmaterialien zu überprüfen, wurden Wachstumsversuche neben Si und Saphir auch auf Polyethylennaphtalat (PEN) Folie, Silikon und mit Indiumdotierten Zinnoxid beschichtetem Glas (ITO) durchgeführt.

In Abbildung 4.12 ist ein Vergleich der Wachstumsergebnisse für eine $0,01 \text{ mol/l}$ Lösung auf den drei verschiedenen Substratmaterialien (001)Si, ITO und PEN gezeigt. Auf allen Substratmaterialien konnte ein dichtes ZnO-Nanosäulen-Wachstum erzielt werden. Während der Durchmesser aller Proben für alle verwendeten Substratmaterialien mit Werten von $69 \pm 15 \text{ nm}$ auf (001)Si, $70 \pm 10 \text{ nm}$ auf PEN (mitte) und $65 \pm 17 \text{ nm}$ auf ITO relativ konstant bleibt, erhält man für die Nanosäulen-Dichte auf PEN mit $3,2 \pm 0,2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ einen nur halb so großen Wert wie auf (001)Si oder ITO mit Werten von $6,2 \pm 0,7 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ bzw. $5,9 \pm 0,9 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Die Ergebnisse, die für das Wachstum auf Silikon erzielt wurden, zeigen einen ähnlichen Trend wie für PEN-Folie. Die Wachstumsmorphologie ist unabhängig von der Wahl des Substratmaterials, was auf die Verwendung der Keimkristallschicht zurückzuführen ist.

Der Einfluss der Reaktandenkonzentration auf die Durchmesser der Nanosäulen auf PEN-Folie wurde ebenfalls untersucht (siehe Abb. 4.13(a)). Die anhand von REM-Aufnahmen bestimmten Durchmesser sind in Abb. 4.13(b) zusammen mit den auf Silizium erzielten Durchmessern aufgetragen. Bis zu einer Konzentration von $0,05 \text{ mol/l}$ sind die Durchmesser vergleichbar mit denen,

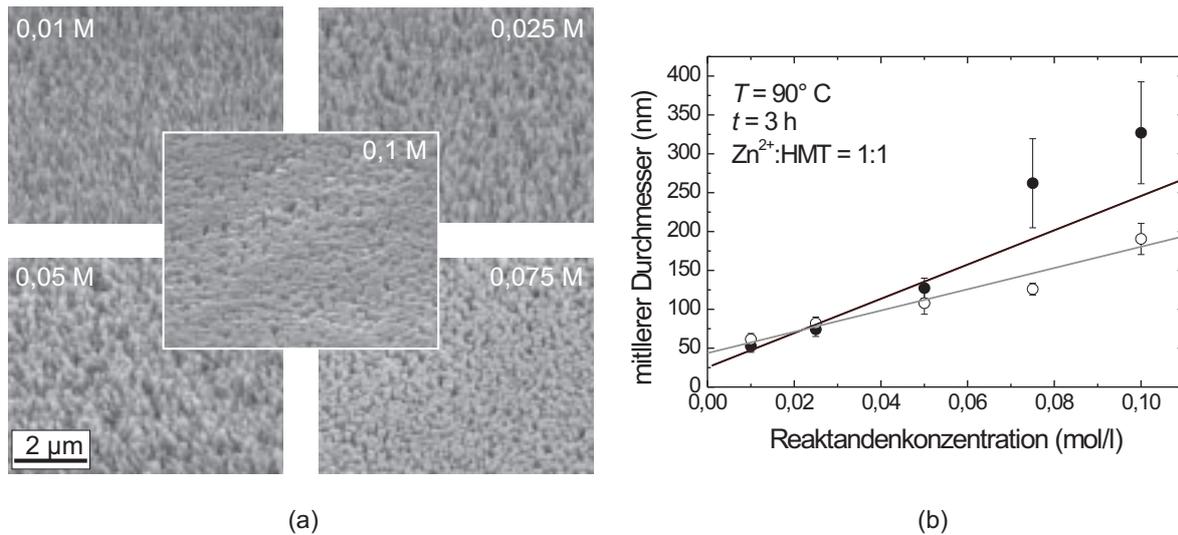


Abbildung 4.13: (a) REM-Aufnahmen von ZnO-Nanoäulen-Ensembles, die unter Verwendung unterschiedlicher Konzentration zwischen 0,01 mol/l und 0,1 mol/l auf PEN-Folie gewachsen wurden. (b) Der mittlere Durchmesser der ZnO-Nanosäulen auf PEN (ungefüllte Kreise) und Si (gefüllte Kreise) aufgetragen über der Reaktandenkonzentration.

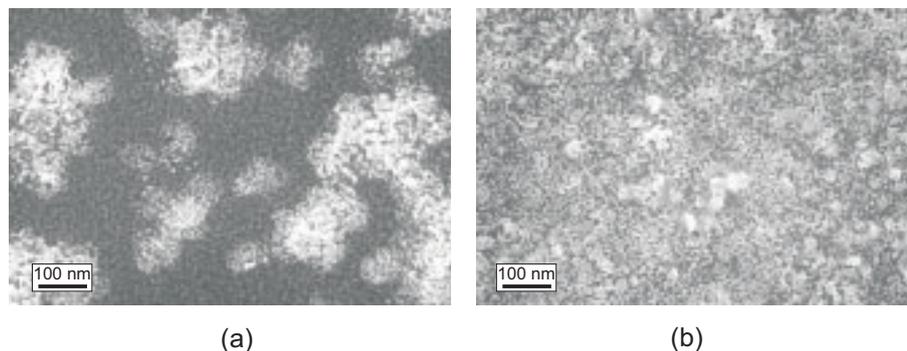


Abbildung 4.14: (a) FEREM-Aufnahme von Keimkristallen auf einer PEN-Oberfläche. Die weißen Punkte sind die Keimkristalle; im Bereich dazwischen ist die Rauigkeit der Oberfläche zu erkennen. (b) FEREM-Aufnahme von Keimkristallen auf Si zeigt eine bessere Homogenität.

die sich auf Si ergeben. Für höhere Konzentrationen hingegen ändert sich diese Situation. Die Durchmesser auf PEN bleiben unter denen auf Si und folgen weiterhin einem linearen Verlauf. Ein plausibler Grund hierfür könnte sein, dass aufgrund der geringeren Nanosäulen-Dichte auf PEN die Tendenz zur Vereinigung von benachbarten Nanosäulen, die zu größeren Durchmessern führt, deutlich geringer ist als auf Si und daher die Durchmesser länger dem linearen Anstieg folgen. Auf den REM-Aufnahmen ist dies auch zu erkennen. Bei einer Konzentration von 0,1 mol/l, für die auf Si schon fast eine schichtartige Struktur zu erkennen ist, sind auf PEN erst die ersten Anzeichen des Zusammenwachsens zu sehen.

Der Wachstumsmechanismus basierend auf der Keimkristallschicht wird nur wenig von der Wahl des Substratmaterials beeinflusst. Daher kann man davon ausgehen, dass die Nanosäulendichte und damit die vertikale Ausrichtung der resultierenden ZnO-Nanosäulen von der Verteilung der ZnO-Keimkristalle auf der Substrat-Oberfläche bei der Keimpräparation abhängig ist. Die Keimkristalle werden mittels Aufschleuder-Prozess auf die Proben aufgebracht. Demzufolge ist deren Verteilung durch die Morphologie und die Chemie der Substrat-Oberfläche bestimmt. Für glatte Oberflächen wie Silizium, Saphir oder ITO sollte sie daher homogener sein als für raue Oberflächen, wie das für die PEN-Folie der Fall ist. Hier können sich die Keimkristalle an Unebenheiten während des Aufschleuderns anhäufen, wodurch zum Teil andere Bereiche nicht mit Keimkristallen versehen werden. FEREM-Aufnahmen auf denen die Verteilung der Keimkristalle auf einer PEN- und auf einer Si-Oberfläche dargestellt zeigt Abbildung 4.14. Man erkennt, dass es auf PEN einzelne Bereiche mit dichten Keimkristallen gibt und die Bereiche dazwischen nicht bedeckt sind, wohingegen auf Si die Nanokristalle homogen verteilt sind. Wahrscheinlich ist dies der Grund dafür, dass auf diesen Substraten die Nanosäulen-Dichte nur halb so groß ist, verglichen mit den glatten Substraten Si und ITO. Da die Durchmesser der ZnO-Nanosäulen durch die Konzentration der Wachstumslösung bestimmt werden, ist ein Einfluss des Substratmaterials nicht zu erwarten. Daher sind Größe und Morphologie der erzeugten ZnO-Nanosäulen für alle Substrate nahezu identisch.

Nach der erfolgreichen Abscheidung von ZnO-Nanosäulen auf den unterschiedlichsten Substraten stellt sich die Frage, wie gut die Haftung zwischen Nanosäulen und Substrat ist. Da es keine kristalline Bindung der Nanosäulen an das Substrat gibt, sondern das Wachstum auf der ebenfalls nur aufgeschleuderten Keimkristallschicht stattfindet, besteht die Gefahr, dass sich die Nanosäulen bei weiteren Prozessschritten ablösen. Dies könnten z.B. beim kräftigen Spülen oder bei der Ultraschallbad Reinigung passieren. Speziell auf der flexiblen PEN-Folie scheint es möglich, dass sich beim Verbiegen des Substrates Nanosäulen abtrennen. Daher wurden die oben aufgeführten Situationen getestet und die Proben vor und nach dem Test im REM betrachtet. Dabei konnte festgestellt werden, dass sich trotz der nicht kristallinen Bindung an das Substrat, weder bei der Ultraschall Reinigung über mehr als 15 min noch beim Verbiegen der PEN-Folie ZnO-Nanosäulen abgelöst haben. Die REM-Aufnahmen vorher und nachher sind identisch.

4.1.4 Wachstumstemperatur

Die Wachstumstemperatur entspricht der Temperatur der wässrigen Lösung. Diese wird, wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, über ein Ölbad geheizt und weist Temperaturschwankungen im Bereich von ± 3 °C auf. Die Temperaturmessung erfolgt über einen in der Lösung befindlichen Temperaturfühler.

Hier sollte untersucht werden, welche Mindesttemperatur notwendig ist, um ein Wachstum von ZnO-Nanosäulen zu erhalten und wie sich die Temperatur auf das Wachstum auswirkt. Dazu wurde eine Versuchsreihe bei Temperaturen zwischen 40 und 90 °C durchgeführt. Für alle Versuche

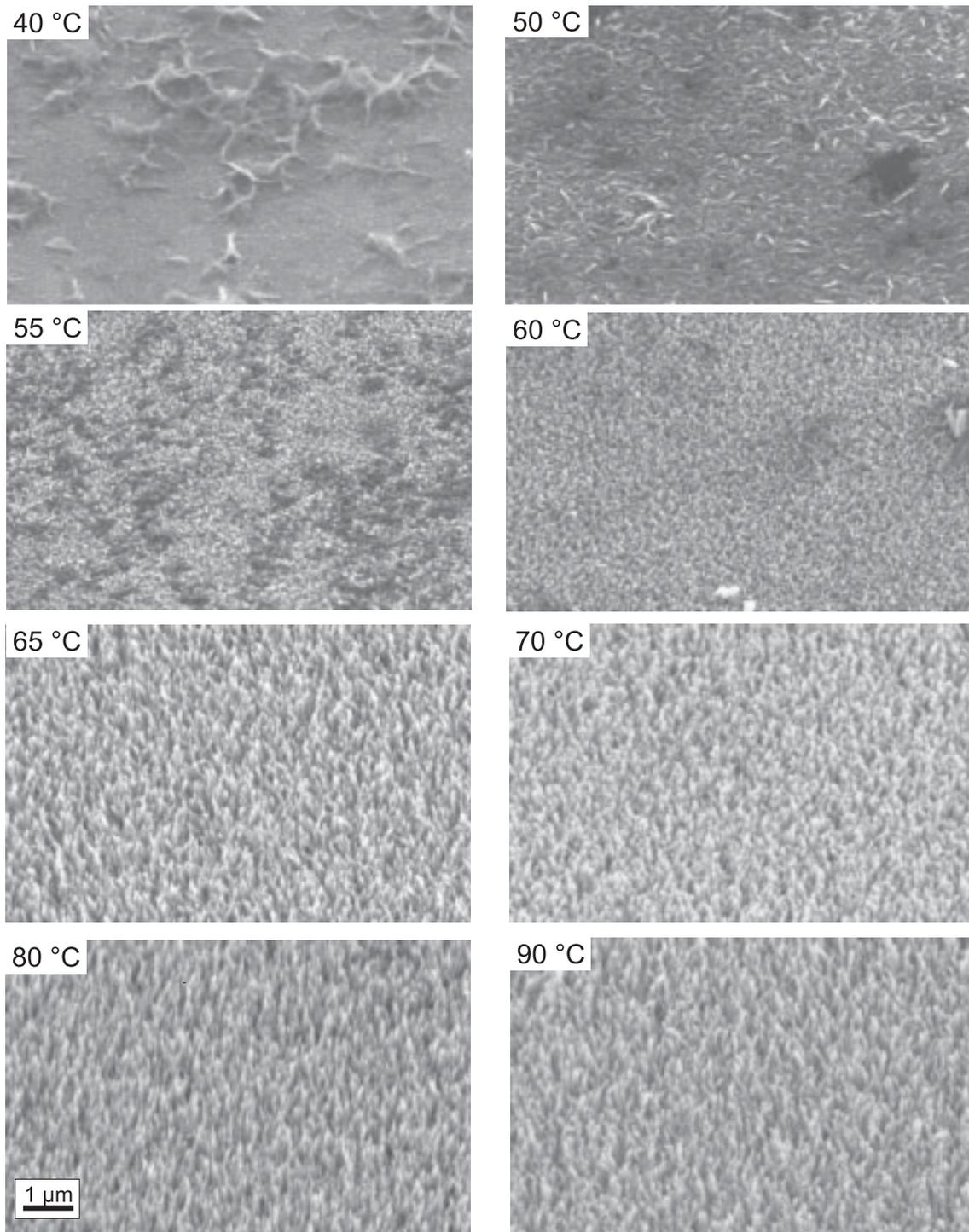


Abbildung 4.15: Wachstumsergebnisse auf Si bei unterschiedlichen Wachstumstemperaturen zwischen 40 und 90 °C bei ansonsten identischen Wachstumsbedingungen ($c = 0,01 \text{ mol/l}$, $t = 3 \text{ h}$).

wurde eine Wachstumsdauer von 3 h festgesetzt und eine Konzentration von $0,025 \text{ mol/l}$ verwendet.

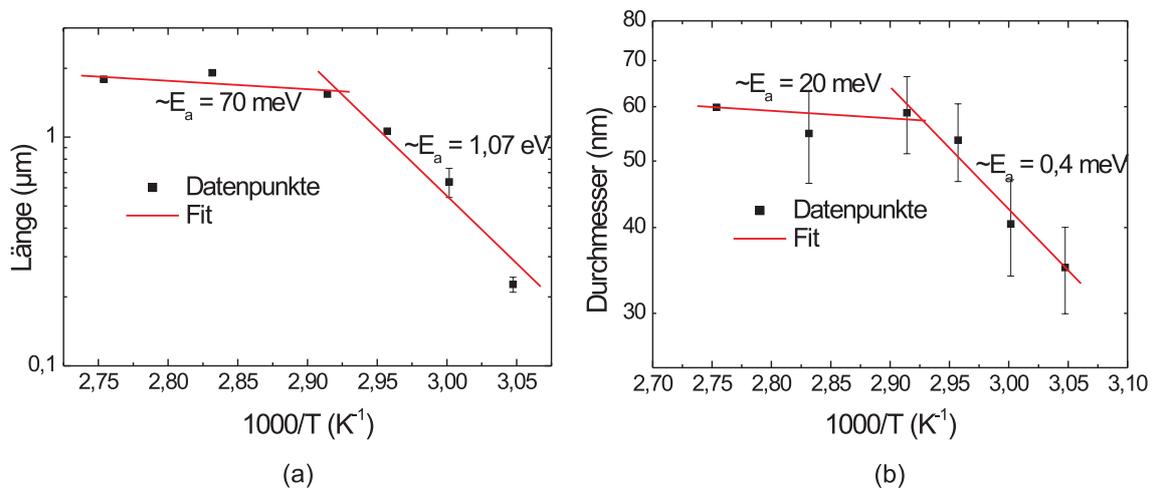


Abbildung 4.16: Logarithmische Auftragung der (a) Nanosäulen-Längen und (b) Nanosäulen-Durchmesser über $1/T$ zur Bestimmung der Aktivierungsenergie.

Die REM-Aufnahmen der einzelnen Proben sind in Abbildung 4.15 gezeigt. Bei Temperaturen von 40 bzw. 50 °C sind keine ZnO-Nanosäulen zu erkennen. Erst ab einer Temperatur von 55 °C sind die Ansätze eines nanosäulenartigen Wachstums mit Durchmessern von $35 \pm 7 \text{ nm}$ und Längen von nur $277 \pm 17 \text{ nm}$ erkennbar. Diese Ansätze sind bei einer um fünf Grad höheren Wachstumstemperatur von 60 °C deutlich ausgeprägter. Hier kann man bei einer Länge von 600 nm und einem Durchmesser von $40 \pm 8 \text{ nm}$ schon von einem Nanosäulen-Wachstum sprechen. Das bedeutet, dass mit dem nasschemischen Wachstumsansatz bereits ein Wachstum bei Temperaturen von 60 °C mit einer Wachstumsrate von 200 nm/h möglich ist.

Mit jeder weiteren Temperaturerhöhung bis auf 80 °C nimmt die Wachstumsrate und damit die gemessene Länge der Nanosäulen zu (siehe Abb. 4.16(a)). Eine weitere Erhöhung der Wachstumstemperatur auf 90 °C führt zu keiner weiteren Verlängerung der Nanosäulen. Neben der Länge nehmen auch die Durchmesser mit der Wachstumstemperatur zu und sättigen ebenfalls bei 80 °C (Abb. 4.16(b)). Mit steigender Temperatur nimmt der Geschwindigkeitskoeffizient k und damit die Anzahl der Reaktionen zu, was zu einer Erhöhung des ZnO-Volumens führt. Der Koeffizienten k dieser thermisch aktivierten Prozesse hängt exponentiell von der Temperatur ab [84]:

$$l \propto \exp\left(\frac{-E_{a,l}}{k_B T}\right) \quad \text{bzw.} \quad d \propto \exp\left(\frac{-E_{a,d}}{k_B T}\right). \quad (4.2)$$

Durch eine Arrhenius-Auftragung der Längen und Durchmesser lassen sich die Aktivierungsenergien der Prozesse bestimmen. In der Literatur wurden bisher keine Untersuchungen zu Aktivierungsenergien für den auf HMT und Zinknitrat basierten nasschemischen Wachstumsansatz veröffentlicht. Ähnlich verhält es sich mit der Untersuchung der eventuell unterschiedlichen Aktivierungsenergien für die vertikale und laterale Wachstumsrichtung von ZnO-Nanosäulen. Auch für Gasphasen-epitaktische Wachstumsverfahren konnten keine Aktivierungsenergien von ZnO-Nanosäulen in der Literatur gefunden werden. Die im Folgenden ermittelten Aktivierungsenergien für das Wachstum von ZnO-Nanosäulen lassen sich daher nicht mit Literaturdaten vergleichen.

In Abbildung 4.16 sind die Längen und Durchmesser logarithmisch über $1/T$ aufgetragen. Aus der Steigung s der Geraden lassen sich über $s = -E_a/k_B$ die Aktivierungsenergien der Wachstumsprozesse in vertikaler (Längen) und lateraler (Durchmesser) Richtung bestimmen. Die in Abbildung 4.16 gezeigten Verläufe sind nicht durchgängig linear sondern besitzen einen Knickpunkt bei 70 °C an dem sich die Aktivierungsenergie ändert. Für Temperaturen unterhalb von 70 °C ergeben sich Aktivierungsenergien von $E_{a,l} = 1,07\text{ eV}$ bzw. $E_{a,d} = 0,43\text{ eV}$ oberhalb von 70 °C nehmen sie auf $E_{a,l} = 0,07\text{ eV}$ bzw. $E_{a,d} = 0,02\text{ eV}$ ab. Für ZnO-Dünnschichten findet man in der Literatur Aktivierungsenergien im Bereich von $0,2$ bis $0,6\text{ eV}$, die bislang noch widersprüchlich diskutiert werden. Sie werden sowohl reaktionsbegrenzten, als auch diffusionsbegrenzten Wachstumsmechanismen zugeordnet [85, 86].

Unterschiedliche Aktivierungsenergien in einem Wachstumsprozess sind ungewöhnlich und bedeuten, dass unterschiedliche Mechanismen das Wachstum beeinflussen. Diese könnten z.B. sein, dass sich ab dieser Temperatur ein weiteres Nebenprodukt bildet oder eine der Rückreaktionen bevorzugt abläuft. Da es sich hier um ein sehr komplexes System handelt in dem mehrere Reaktionen gleichzeitig ablaufen und dabei verschiedene Nebenprodukte entstehen, lassen sich nur Vermutungen über die Ursache der unterschiedlichen Aktivierungsenergien anstellen. Der Wechsel in den Wachstumsmechanismen scheint allerdings keine Auswirkung auf die Morphologie der ZnO-Nanosäulen zu haben. Es ist kein Unterschied in der Form der Nanosäulen für Wachstumstemperaturen oberhalb von 70 °C in den REM-Aufnahmen erkennbar (Abb. 4.15). Die geringere Aktivierungsenergie der Durchmesser ist überraschend, da das vertikale Wachstum in c-Achsenrichtung für ZnO-Nanosäulen deutlich größere Wachstumsraten aufweist als in a-Achsenrichtung und demnach eigentlich eine geringere Aktivierungsenergie besitzen müsste. Hier werden reaktionskinetische Faktoren wie der Geschwindigkeitskoeffizient k und lokale Konzentrationen eine Rolle spielen. Zur Bestimmung der Ursache der unterschiedlichen Aktivierungsenergien wären unter anderem detaillierte Messungen mit Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie (FTIR) notwendig, um die in der Lösung enthaltenen Komponenten bei unterschiedlichen Wachstumstemperaturen zu untersuchen und eventuell neu entstehende Nebenprodukte zu identifizieren. Diese Möglichkeit war in dem verwendeten Aufbau nicht gegeben.

Nicht nur die Längen und Durchmesser der Nanosäulen, auch das Aspektverhältnis nimmt mit steigender Temperatur zu. Wie bereits erwähnt laufen bei höheren Temperaturen chemische Reaktionen generell schneller ab. Dies gilt entsprechend auch für die Gleichungen 3.2 und 3.3, die zu der Bildung von NH_4^+ - und OH^- -Ionen führen. Das bedeutet, dass bei höheren Temperaturen ein größeres Angebot an NH_4^+ vorliegt. Da Zinknitrat auch bei geringer Temperatur sehr gut wasserlöslich ist und komplett zu Zn^{2+} und NO_3^- dissoziiert, erhöht sich damit bei höheren Temperaturen das $\text{NH}_4^+/\text{Zn}^{2+}$ -Verhältnis. Xu *et al.* haben in ihrer Arbeit gezeigt, dass ein höheres $\text{NH}_4^+/\text{Zn}^{2+}$ -Verhältnis zu größeren Aspektverhältnissen führt [55]. Sie schreiben in ihrer Arbeit, dass NH_4^+ -Ionen an den $(10\bar{1}1)$ und $(10\bar{1}0)$ -Ebenen des ZnO adsorbiert werden und in diese Richtungen das Wachstum verlangsamen. Mit erhöhter NH_4^+ -Konzentration werden mehr NH_4^+ -Ionen adsorbiert

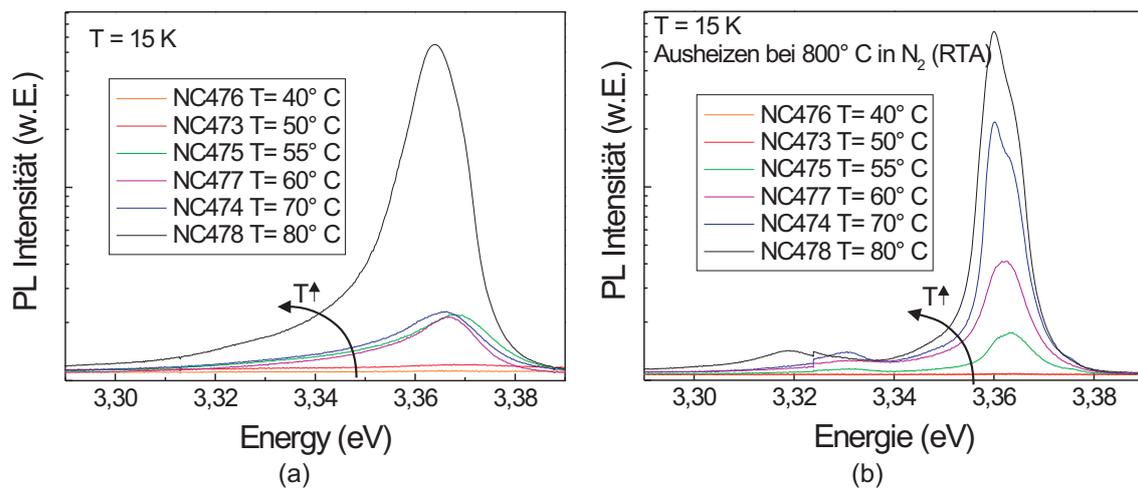


Abbildung 4.17: PL-Messungen bei 15 K an ZnO-Nanosäulen, die mit unterschiedlichen Temperaturen gewachsen wurden (a) vor und (b) nach dem Tempern unter Stickstoff bei 800 °C [Sul].

und führen somit zu einer erhöhten Wachstumsrate entlang der [0001]-Richtung mit größerem Aspektverhältnis. Dies könnte eine Ursache des beobachteten Wechsels der Aktivierungsenergien sein.

Der Einfluss der Wachstumstemperatur auf die optischen Eigenschaften der ZnO-Nanosäulen wurde mit Hilfe von PL-Messungen untersucht. Diese Messungen wurden an unserem Institut bei einer Temperatur von 15 K durchgeführt und sind in Abbildung 4.17(a) dargestellt. In Übereinstimmung mit den Wachstumsergebnissen ist erst ab einer Wachstumstemperatur von 55 °C ein PL-Signal detektierbar. Trotz der geringen Wachstumstemperatur von unter 60 °C ist hier die für ZnO typische UV-Emission bei 3,365 eV zu sehen, die der Rekombination von an Donatoren gebundenen Exzitonen zugeordnet wird [81]. Generell ergeben sich für Wachstumstemperaturen zwischen 55 und 70 °C Linien mit relativ geringer Intensität und großen Linienbreiten von 15 bis 18 meV, die wahrscheinlich aus der Existenz unterschiedlicher Donatoren in dem Material resultieren. Eine Verbesserung der optischen Qualität erhält man bei einer Wachstumstemperatur von 80 °C. Die Intensität steigt um mehr als eine Größenordnung und die Linienbreite nimmt auf 8 meV ab. Heizt man die Proben in einem Schnellheizsystem (RTA, Rapid Thermal Annealing) für eine Minute auf 800 °C unter Stickstoff-Atmosphäre aus, erkennt man in den PL-Spektren der Proben, die bei 70 und 80 °C gewachsen wurden, eine Verschiebung der Hauptemissionslinie um 5 meV zu niedrigerer Energie. Die Emission bei 3,365 eV bleibt als Schulter zurück. Dies deutet auf die Existenz mindestens zweier unterschiedlicher Donatoren hin (siehe Abb. 4.17(b)). Die Qualität, der bei geringeren Wachstumstemperaturen hergestellten Nanosäulen, reicht auch nach dem Ausheizen nicht aus, um einzelne optische Übergänge aufzulösen. Allerdings erkennt man bei 3,33 eV eine leichte Schulter, die man der im Kapitel 4.1.1 beschriebenen A-Linie zuordnen kann.

Zusammenfassend hat die Untersuchung der verschiedenen Wachstumstemperaturen gezeigt,

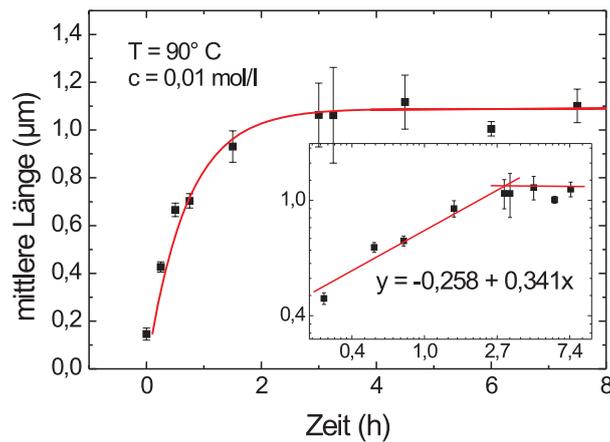


Abbildung 4.18: Die mittlere Länge aufgetragen als Funktion der Wachstumszeit. Kleines Bild: Logarithmische Auftragung. Aus der Steigung s der angepassten Geraden kann über $s = 1/n$ der Parameter n bestimmt werden.

dass ein Wachstum von ZnO-Nanosäulen in nasschemischer Lösung bereits ab Temperaturen von weniger als 60°C möglich ist. Für die Herstellung, in Bezug auf optoelektronische Bauelemente, sollte aber eher auf Temperaturen über 80°C zurückgegriffen werden.

4.1.5 Wachstumszeit

Um den Einfluss der Wachstumszeit auf die Längen und Durchmesser der ZnO-Nanosäulen zu bestimmen, wurden Proben bei einer Temperatur von 90°C in einer $0,01 \text{ mol/l}$ Lösung mit Wachstumszeiten zwischen 0 und 7,5 h hergestellt. Dabei bedeutet eine Wachstumszeit von 0 h, dass die Probe auf 90°C hochgeheizt und danach aus der Lösung geholt wurde. Das Hochheizen dauert ca. 30 min. Nach 15 min hat die Lösung bereits eine Temperatur von 60°C , ab der das Wachstum von ZnO-Nanosäulen beobachtet wurde (Kap. 4.1.4). Das bedeutet, dass bei Wachstumsprozessen mit einer Wachstumstemperatur von 90°C , die Proben ca. 15 min bei Temperaturen zwischen 60 und 90°C in der Lösung reagieren bevor die eigentliche Wachstumsphase beginnt. Daher ist bereits nach einer Wachstumszeit von null Stunden ein Wachstum von ZnO-Nanosäulen zu erkennen. Die Länge der Nanosäulen in Abhängigkeit von der Zeit ist in Abbildung 4.18 gezeigt. Bis zu einer Zeit von 3 h nimmt die Länge zu. Für längere Wachstumszeiten beobachtet man eine Sättigung. Der Durchmesser der Nanosäulen bleibt bei einem Wert von $45 \pm 8 \text{ nm}$ über die gesamte Wachstumszeit konstant, so dass mit der Wachstumszeit eine von den Durchmessern unabhängige Kontrolle der Länge der Nanosäulen möglich ist.

Das Wachstum von metalloxidischen Nanopartikeln kann mit dem “Coarsening Model” beschrieben werden [87–89]. Das Modell basiert auf dem Wachstum von größeren Partikeln auf Kosten kleinerer Partikel. Dabei können sich kleinere Partikel in der Lösung wieder in ihre Aus-

gangssubstanzen zersetzen und die gelösten Substanzen entweder direkt an der Oberfläche eines anderen Nanopartikels oder in der Lösung zum Produkt reagieren. Das “Coarsening Model” wird durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$D_t = D_0 + k_c t^{1/n} \quad , \quad (4.3)$$

wobei t die Wachstumszeit, D_t der Partikeldurchmesser zur Zeit t , D_0 der Partikeldurchmesser bei $t = 0$, k_c der Geschwindigkeitskoeffizient und n der Parameter, der den Vergrößerungsmechanismus des Partikels beschreibt, ist. Ist $n = 2,3$ dann findet das Wachstum direkt durch Reaktionen an der Oberfläche statt und ist daher durch die Diffusion der Edukte hin bzw. der Nebenprodukte weg von der Oberfläche limitiert. Beträgt $n = 5$ so handelt es sich um einen Vereinigungsprozess von in der Lösung entstandenen Produkten, die an die Oberfläche migrieren und sich dort anlagern. Da $D_0 \ll D_t$ gilt, kann Gleichung 4.3 zu

$$D_t \approx k_c t^{1/n} \quad (4.4)$$

vereinfacht werden.

Das “Coarsening Model” beschreibt das Wachstum senkrecht zur Wachstumsfront und ist damit eine eindimensionale Beschreibung, die auch für die Längenzunahme der Nanosäulen verwendet werden kann. Es ergibt sich die Gleichung:

$$l_t \approx k_c t^{1/n} \quad . \quad (4.5)$$

Bei doppellogarithmischer Auftragung erhält man aus der Steigung der Geraden den Wert $1/n$. In Abbildung 4.18 ist die entsprechende Auftragung der Datenpunkte mit einer angepasster Geraden dargestellt. Man erhält für die Steigung dieser Geraden $1/n = 0,341$, woraus sich $n = 3$ ergibt. Dieser Wert steht für einen durch volumenlimitierte Diffusion bestimmten Wachstumsmechanismus.

4.1.6 Zinknitrat/HMT-Verhältnis

In Kapitel 4.1.4 wurden unterschiedliche $\text{NH}_4^+/\text{Zn}^{2+}$ -Verhältnisse als mögliche Ursache für die Änderung des Aspektverhältnisses genannt. Unterschiedliche $\text{NH}_4^+/\text{Zn}^{2+}$ -Verhältnisse wurden indirekt über unterschiedliche Zinknitrat/HMT-Verhältnisse realisiert. Dafür wurde das Verhältnis von Zinknitrat und HMT zwischen 1:3 und 3:1 variiert. Die HMT-Konzentration blieb konstant bei 0,01 mol/l und die Zinknitrat-Konzentration wurde entsprechend geändert. In Abbildung 4.19 sind die Längen der Nanosäulen über dem Zinknitrat/HMT-Verhältnis aufgetragen. Bei geringerer Zinknitrat-Konzentration erhält man etwas kürzere ZnO-Nanosäulen, mit erhöhter Konzentration etwas längere als im Prozess mit äquimolarer Lösung. Betrachtet man die Konzentrationsabhängigkeit der Nanosäulen-Längen in Abbildung 4.10(b), findet man dort für die entsprechende Konzentration von 0,03 mol/l ebenfalls eine Länge von ca. 1,8 μm . Auch der Wert für eine 0,02 mol/l Lösung liegt auf der in Abbildung 4.10(b) eingezeichneten Geraden. Dies zeigt, dass die Länge der Nanosäulen vor allem durch die Zinknitrat-Konzentration beeinflusst wird.

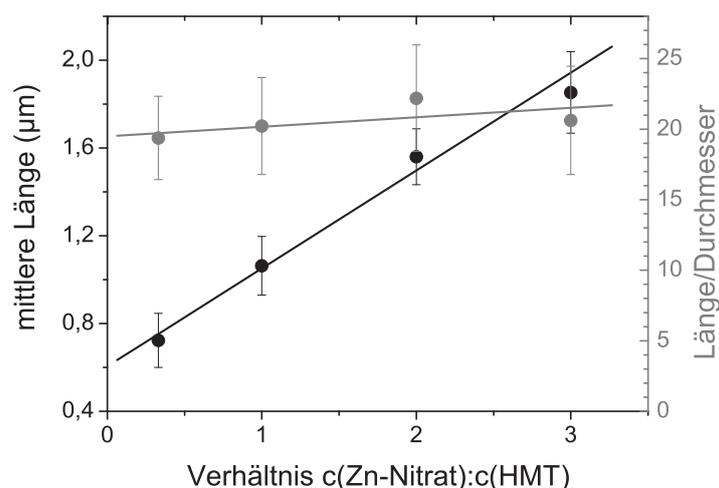


Abbildung 4.19: Mittlere Länge und Länge/Durchmesser-Verhältnis als Funktion des $c(\text{Zn-Nitrat})/c(\text{HMT})$ -Verhältnisses bei einer konstanten HMT-Konzentration von 0,01 mol/l.

Das Länge/Durchmesser-Verhältnis ist für alle Konzentrationsverhältnisse nahezu identisch. Dies deutet darauf hin, dass nicht, wie in Kapitel 4.1.4 angenommen, das $\text{NH}_4^+/\text{Zn}^{2+}$ -Verhältnis das Längen/Durchmesser-Verhältnis bestimmt, sondern die absolute Konzentration der NH_4^+ -Ionen, die direkt mit der HMT-Konzentration korreliert. Die höheren Längen/Durchmesser-Verhältnisse bei den temperaturabhängigen Untersuchungen für eine Wachstumstemperatur von 90 °C liegen daher in der höheren HMT-Konzentration von 0,025 mol/l begründet. Die Untersuchung hat gezeigt, dass durch die Wahl der Zinknitrat-Konzentration eine Kontrolle der Längen möglich ist und durch die Wahl der HMT-Konzentration das Aspektverhältnis beeinflusst werden kann.

Für Anwendungen, bei denen große Oberflächen im Vordergrund stehen, sind sehr lange ZnO-Nanosäulen wünschenswert. Durch längere Wachstumszeiten kann dies aufgrund der Sättigung nicht erzielt werden (siehe Abb. 4.18). Da die Länge der Nanosäulen durch die Zinknitrat-Konzentration beeinflusst wird, scheint die Sättigung eine Folge des Zinknitrat-Verbrauchs zu sein. Um dies genauer zu untersuchen, wurden zwei Proben für sechs Stunden bei 90 °C in einer 0,01 mol/l äquimolaren Lösung gewachsen. Bei einer Probe wurden nach einer Wachstumszeit von drei Stunden 50 ml frische Zinknitrat-Lösung zutropft, deren Einwaage so gewählt wurde, dass sie bezogen auf das Gesamtvolumen der Lösung nach dem Zutropfen eine Konzentration von 0,01 mol/l besaß. Wie erwartet waren bei dieser Probe die ZnO-Nanosäulen mit einer Länge von 2 µm ungefähr doppelt so lang, wie die ohne zusätzliches Zinknitrat. Die oben beobachteten Ergebnisse erlauben die Schlussfolgerung, dass sich die Zinknitrat-Lösung während der Reaktion verbraucht. Neben dem Zutropfen neuer Zinknitrat-Lösung während des Wachstums besteht auch die Möglichkeit, die effektive Wachstumszeit zu verlängern, indem das Wachstum in neuer Lösung fortgesetzt wird. Dazu wird nach einem dreistündigen Wachstum die Probe aus dem Reaktor ausgebaut, gut

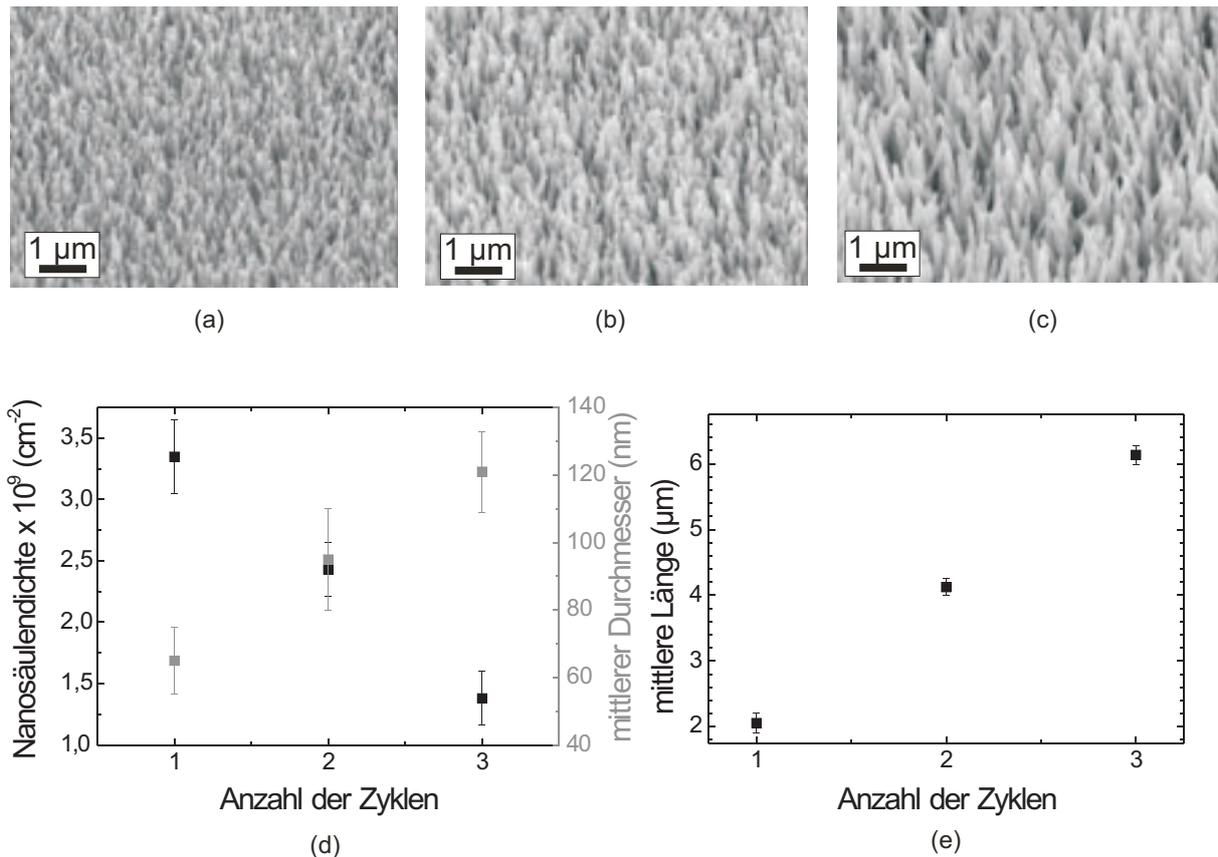


Abbildung 4.20: REM-Aufnahmen von ZnO-Nanosäulen nach (a) einem, (b) zwei und (c) drei Wachstumszyklen. (d) Nanosäulendichte und Durchmesser, sowie (e) mittlere Länge in Abhängigkeit von der Anzahl der Wachstumszyklen.

mit Reinstwasser gespült und dann in eine frische Lösung gegeben, um einen neuen Wachstumszyklus zu starten. Derartige Versuche wurden auf ITO durchgeführt. Hier ist die Länge in Bezug auf die Verwendung im Bereich von Solarzellen ein relevanter Faktor. Längere Säulen besitzen eine größere Oberfläche, die, wie im Kapitel 5 noch gezeigt wird, eine große Rolle spielt. Die einzelnen Wachstumszyklen wurden in einer 0,025 mol/l äquimolaren Lösung für je drei Stunden bei 90 °C durchgeführt. In Abbildung 4.20 sind REM-Aufnahmen von Proben nach einem, zwei und drei Wachstumszyklen gezeigt. Ähnlich den Versuchen auf Si erhält man auf ITO nach dem ersten Wachstumszyklus für die ZnO-Nanosäulen einen Durchmesser von 65 ± 15 nm und eine Länge von $2,0 \pm 0,15$ µm. Der zweite und dritte Zyklus führen, wie erwartet zu einer Verdopplung bzw. Verdreifachung der Nanosäulen-Längen auf $4,1 \pm 0,13$ µm bzw. $6,13 \pm 0,15$ µm (siehe Abb. 4.20(e)). Allerdings verändern sich nicht nur die Längen der ZnO-Nanosäulen mit der Anzahl der Zyklen, auch die Durchmesser nehmen mit jedem weiteren Zyklus um ungefähr 30 nm auf Werte von 95 ± 10 nm und 121 ± 9 nm zu (Abb. 4.20(d)). Infolgedessen nimmt die Nanosäulen-Dichte von $3,3 \pm 0,3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ nach einem Zyklus auf $1,3 \pm 0,2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ nach insgesamt drei Zyklen ab, wodurch der Zuwachs der Gesamtoberfläche reduziert wird. Nach einem

Wachstumszyklus hat die Gesamtoberfläche verglichen zum unbewachsenen Substrat um den Faktor 13,8 zugenommen, nach zwei Zyklen um den Faktor 27,5 und nach drei Zyklen um den Faktor 35,2. Man kann also durch die Verwendung mehrerer Wachstumszyklen hintereinander eine Verlängerung der ZnO-Nanosäulen und eine Vergrößerung der Oberfläche erzielen.

4.2 Charakterisierung

Nachdem in Kapitel 4.1.1 bereits der Einfluss der Keimkristallschicht auf die optische Qualität der Proben untersucht und beschrieben wurde, soll hier näher auf die elektrischen und optischen Eigenschaften der nasschemisch hergestellten ZnO-Nanosäulen eingegangen werden. Zunächst werden elektrische Messungen sowohl an einzelnen Nanosäulen, als auch an Nanosäulen-Ensembles gezeigt. Im weiteren Verlauf des Kapitels werden optische Untersuchungen an ZnO-Nanosäulen-Ensembles präsentiert. Dabei werden unter anderem der Einfluss der Reaktandenkonzentration und des Substratsmaterials erörtert.

4.2.1 Elektrische Eigenschaften

Für die Verwendung nasschemisch hergestellter ZnO-Nanosäulen in optoelektronischen oder elektronischen Bauelementen sind neben den optischen Eigenschaften, vor allem auch die elektrischen Eigenschaften relevant. Elektrische Messungen an Nanostrukturen gestalten sich in der Praxis allerdings schwierig, da aufgrund der geringen Abmessungen speziell das Aufbringen einer Metallisierung und das anschließende Kontaktieren der Nanosäulen für die elektrischen Messungen eine große Herausforderung darstellt. Eine weitere Schwierigkeit, die sich aus den kleinen Abmessungen ergibt, sind die geringen Ströme im Nanoamperebereich, die die Verwendung von speziellen sehr sensitiven Messgeräten erforderlich machen.

Messungen an einzelnen Nanosäulen

Ein spezielles Verfahren zur Vermessung der hier hergestellten ZnO-Nanosäulen wurde von Eva Schlenker zusammen mit der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt entwickelt, und wird im Folgenden kurz beschrieben. Die hergestellten ZnO-Nanosäulen werden vom Substrat abgelöst und in Ethanol gegeben. Eine anschließende Behandlung im Ultraschallbad trennt die zum Teil agglomerierten Nanosäulen voneinander, sodass sie einzeln auf einem mit SiO₂ beschichteten Si-Substrat aufgebracht werden können. Die SiO₂-Schicht wirkt als Isolator zum Si und verhindert so störende Einflüsse vom Si. Auf die einzelnen Nanosäulen werden mittels Elektronenstrahlithographie ("E-beam Lithographie") unter Verwendung von Lift-off-Techniken Leiterbahnen aus Ti/Au mit einer Dicke von 30 bzw. 260 nm aufgebracht. An den Enden der Leiterbahnen befinden sich Kontaktflächen (100x100 μm²), die mit gewöhnlichen Messspitzen kontaktiert werden können. Die elektrischen Messungen wurden von Eva Schlenker mit dem Picoamperemeter 6487 der Firma Keithley durchgeführt, welches gleichzeitig als Spannungsquelle diente.

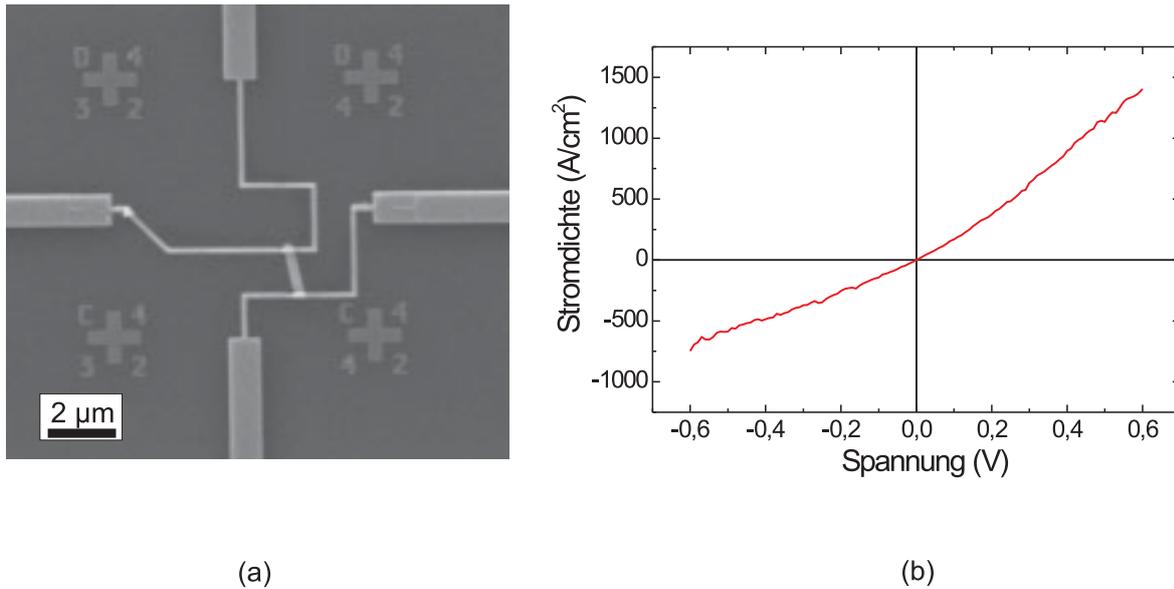


Abbildung 4.21: (a) REM-Aufnahme einer einzelnen Nanosäule, auf die mit E-beam-Lithographie Leitbahnen abgeschieden wurden. (b) Elektrische Kennlinie einer einzelnen Nanosäule gemessen in der in (a) abgebildeten Geometrie.

In Abbildung 4.21(a) ist eine über E-beam-Verfahren kontaktierte Nanosäule dargestellt. Aufgrund der geringen Länge der Nanosäule war es nicht möglich, TLM-Strukturen (engl.: Transmission Line Model) zu realisieren, mit denen der Kontaktwiderstand bestimmt werden kann. Für die folgenden Berechnungen wird daher angenommen, dass der Kontaktwiderstand vernachlässigbar ist. Die gemessene Strom-Spannungs-Kennlinie (I-U-Kennlinie) zeigt einen nahezu ohmschen Kontakt der Leiterbahnen mit dem ZnO (Abb. 4.21(b)). Aus der Steigung der Geraden konnte ein Gesamtwiderstand R der Nanosäule von $3,2 \pm 0,9 \text{ M}\Omega$ abgelesen werden. Unter Beachtung der kontaktierten Länge und des Durchmessers der Nanosäule kann der spezifische Widerstand ρ der Nanosäule über:

$$\rho = R \cdot \frac{A}{l} \quad (4.6)$$

berechnet werden. Bei einer Länge von ungefähr 900 nm und einem Durchmesser von 280 nm ergibt sich für den spezifischen Widerstand ein Wert von $3,7 \pm 0,8 \text{ }\Omega\text{cm}$. Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit elektrischen Messungen an diesen Nanosäulen, die von Dirk Weber an der Universität Bielefeld durchgeführt wurden. Dort wurden unter zu Hilfenahme eines LEEPS-Mikroskops (engl.: Low Energy Electron Point Source) ebenfalls einzelne Nanosäulen vermessen [90]. Für diese Messung wird ein leitfähiges Netz mit μm -großen Löchern verwendet, auf dem die Nanosäulen ähnlich dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen Verfahren aus einer ethanolischen Dispersion aufgebracht werden (Abb. 4.22). Der überstehende Teil der Säule wird mit einer Manipulatorspitze entlang seiner Länge kontaktiert. Zwei Messungen an unterschiedlichen Stellen der Säule sind in Abbildung 4.23 gezeigt. Die eingezeichnete Linie gibt die kontaktierte Länge an. Erwartungsgemäß nimmt mit steigender Länge der Widerstand der Säule zu. Ähnlich wie bei der Verwendung

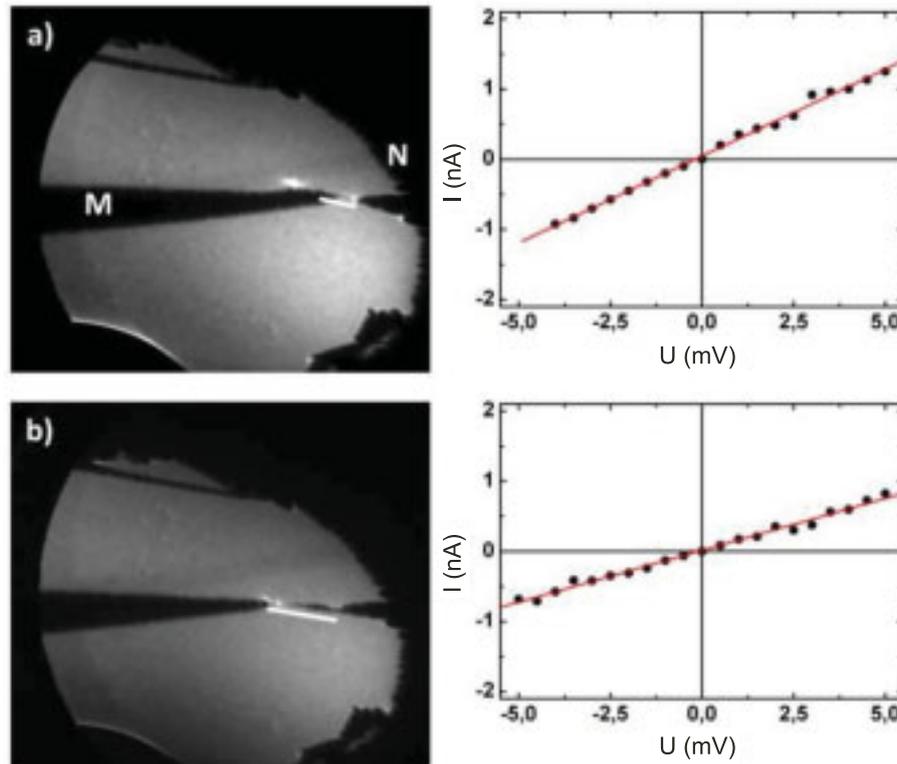


Abbildung 4.23: LEEPS-Bilder einer 80 nm dicken ZnO-Nanosäule während der längenabhängigen Widerstandsmessung aufgenommen zusammen mit den entsprechenden I-U-Kurven. Die Länge des weißen Balkens entspricht jeweils der gemessenen Säulenlänge: (a) 140 nm und (b) 430 nm.

Model wurde im Jahr 2000 von Kohan *et al.* in Frage gestellt, die mit theoretischen Berechnungen gezeigt haben, dass sowohl Zn_i als auch V_O hohe Formationsenergien haben und damit tiefe und keine flachen Störstellen bilden [93]. Im Jahr 2005 konnten Look *et al.* wiederum zeigen, dass Zn_i - N_O -Komplexe flache Donatoren bilden und somit zur n-Leitfähigkeit beitragen [94]. Beim nasschemischen Wachstum ist HMT ($C_6H_{12}N_4$) eine potenzielle Stickstoffquelle. Neben Sauerstoff-Leerstellen und Zink auf Zwischengitterplätzen steht auch Wasserstoff als Hintergrunddotierung in Verdacht, zu der n-Leitfähigkeit beizutragen. Erst kürzlich konnten Selim *et al.* mittels Positronenannihilation und Absorptionsspektroskopie zeigen, dass Wasserstoff auf Zwischengitterplätzen (H_i) und auf Sauerstoff-Leerstellen (H_O) als flacher Donator wirkt und damit für die hohe n-Leitfähigkeit verantwortlich ist [95].

Die obige Diskussion zeigt, dass die Natur der hohen n-Leitfähigkeit in nominell undotiertem ZnO immer noch kontrovers diskutiert wird und noch weitere Forschung in dieser Richtung notwendig ist.

Im Gegensatz zu den Proben, die mit VPE hergestellt wurden, zeigen die nasschemischen ZnO-Nanosäulen in den PL-Spektren keine aufgelösten exzitonen Charakteristiken sondern ein Band von Donatoren, also eine Vielzahl von Verunreinigungen, die als Donatoren wirken. Durch

die wässrige Umgebung wird eine hohe Wasserstoffkonzentration begünstigt, daher wird angenommen, dass Wasserstoff auf Zwischengitterplätzen und auf Sauerstoffleerstellen einen großen Beitrag zur Leitfähigkeit liefert. ZnO-Nanosäulen, die mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) hergestellt wurden, zeigen nach dem Ausheizen in H₂-Atmosphäre vergleichbar hohe Leitfähigkeiten [96].

Theoretisch lässt sich aus den Werten der spezifischen Leitfähigkeit $\sigma = \frac{1}{\rho} = qn\mu_n$ die Ladungsträgerkonzentration n berechnen, wobei q die Elementarladung und μ_n die Beweglichkeit der Elektronen ist. Allerdings ist es bisher noch nicht gelungen, Beweglichkeiten in den hergestellten ZnO-Nanosäulen zu bestimmen. Die Werte für ZnO-Schichten, die in der Literatur bestimmt wurden, erstrecken sich über zwei Größenordnungen von 0,1 bis 100 cm²/Vs. Setzt man diese Werte zusammen mit dem gemessenen spezifischen Widerstand von 4,9 Ωcm ein, so ergeben sich damit Ladungsträgerkonzentrationen zwischen $1,2 \cdot 10^{16}$ cm⁻³ und $1,2 \cdot 10^{19}$ cm⁻³. Ein Wert von 10^{16} cm⁻³ scheint für die gut leitenden Nanosäulen unrealistisch, daher werden die Beweglichkeiten in diesem Material zwischen 0,1 und 10 cm²/Vs liegen. Eine weitere Schwierigkeit, die bereits bei der Berechnung des spezifischen Widerstands auftritt ist, dass bei ZnO-Nanosäulen aufgrund von Bandverbiegungen an der Oberfläche Verarmungszonen auftreten, wodurch der effektiv leitende Durchmesser der Nanosäule kleiner wird, als der geometrische Durchmesser und dadurch Fehler in der Berechnung entstehen [97].

Messungen an ZnO-Nanosäulen auf ITO

Für die Herstellung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen basierend auf ZnO wurden ZnO-Nanosäulen auf ITO beschichteten Gläsern hergestellt. ITO ist ein transparentes leitfähiges Oxid (TCO, engl: Transparent Conductive Oxide) und kann direkt als Rückseitenkontakt verwendet werden. Zur Charakterisierung des elektrischen Übergangs zwischen ITO und ZnO wurden elektrische Messungen von Eva Schlenker durchgeführt. Dabei wurden elektrische Kennlinien sowohl mit einem Conducting Atomic Force Mikroskop (CAFM) als auch an aufgedampften Ti/Au-Kontakten mit gewöhnlichen Messspitzen aufgenommen [98]. Aufgrund der großen Zwischenräume zwischen den einzelnen Nanosäulen besteht die Gefahr, dass die schmale Cantilever-Spitze (Krümmungsradius: 100-200 nm, Länge: 10-15 μm) nicht auf eine Nanosäule aufgesetzt wird sondern das Nanosäulen-Ensemble durchdringt und einen Kurzschluss mit dem ITO erzeugt. Ähnlich verhält es sich mit den Metallkontakten. Beim Aufdampfen kann das Metall in die Zwischenräume gelangen und ebenfalls einen Kurzschluss verursachen. Dieses Problem lässt sich umgehen, indem man die Nanosäulen in Fotolack einbettet. Durch Verwendung kurzer Belichtungszeiten ist es möglich, nur die obere Schicht des Fotolacks bei der Entwicklung zu entfernen, sodass die Nanosäulenspitzen freigelegt sind und kontaktiert werden können.

Abbildung 4.24(a) zeigt die gemittelten I-U-Daten der CAFM-Messung. Man erhält eine gleichrichtende Charakteristik verursacht durch den Schottky-Kontakt zwischen AFM-Spitze und ZnO-Nanosäule. Diese Messung zeigt, dass ein Stromfluss vom ITO zum ZnO erfolgt, liefert aber keine Information über die Art des Kontakts.

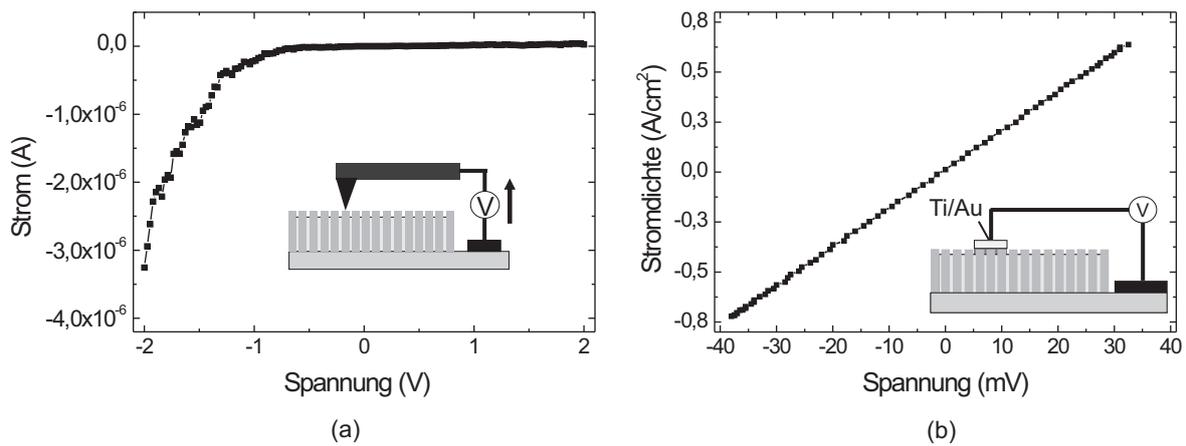


Abbildung 4.24: (a) CAFM-Messungen an eingebetteten ZnO-Nanosäulen auf ITO. (b) I-U-Kennlinie an Ti/Au-Kontakten auf eingebetteten ZnO-Nanosäulen auf ITO. Die Schemata zeigen das Messprinzip.

Eine repräsentative Messung an den Ti/Au-Kontakten ist in Abbildung 4.24(b) dargestellt. Die lineare I-U-Kennlinie zeigt, dass nicht nur der ZnO/Ti/Au-Kontakt, sondern auch der ZnO/ITO-Kontakt einen ohmschen Charakter hat. Anscheinend hat die Keimkristallschicht zwischen ITO und ZnO-Nanosäulen keinen negativen Einfluss auf den Kontakt. Allerdings nimmt der spezifische Widerstand auf $0,16 \Omega\text{cm}$ ab, was auf diese Schicht zurückzuführen sein muss. Um den spezifischen Widerstand zu bestimmen, wurde anhand von REM-Aufnahmen eine Abschätzung der effektiv kontaktierten Oberfläche gemacht. Die Längen waren aus vorherigen Messungen bekannt.

4.2.2 Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften der nasschemisch hergestellten ZnO-Nanosäulen-Ensembles sind trotz der zum Teil deutlich variierenden Wachstumsbedingungen sehr ähnlich. Abbildung 4.25 zeigt daher lediglich die Übersichtsspektren einer Probe bei RT und 15 K. Die Probe wurde in einer $0,025 \text{ mol/l}$ Lösung bei 90°C für 3 h gewachsen. In den Spektren sind generell zwei Linien dominierend. Zum einen die für ZnO typische bandkantennahe Emission mit einer Linie bei $3,364 \text{ eV}$ (bei 15 K), die im Folgenden als NBE (engl.: near band edge emission) bezeichnet wird, und zum anderen eine sehr breite Emission im sichtbaren Bereich mit einem Maximum bei $2,05 \text{ eV}$ (DLE, engl.: Deep Level Emission). Unter Raumtemperatur ist die Intensität der beiden Emissionen vergleichbar, wohingegen bei 4 K die NBE Emission mehr als hundertmal stärker ist als die der orangen Lumineszenz. Dabei ist zu beachten, dass die Proben, obwohl sie nach dem Wachstum nicht weiter behandelt wurden, ein besseres NBE/DLE-Intensitätsverhältnis zeigen als Proben, die ebenfalls unter nasschemischen Bedingungen gewachsen und nach dem Wachstum z.B. unter H_2 ausgeheizt wurden [99]. Ohnehin würde ein Ausheizschritt im Widerspruch zum Niedertemperaturwachstum stehen, da keine temperaturinstabilen Substrate, wie z.B. PEN, mehr verwendet werden könnten. Anhand von PL-Messungen wurden die Einflüsse der Konzentration und damit

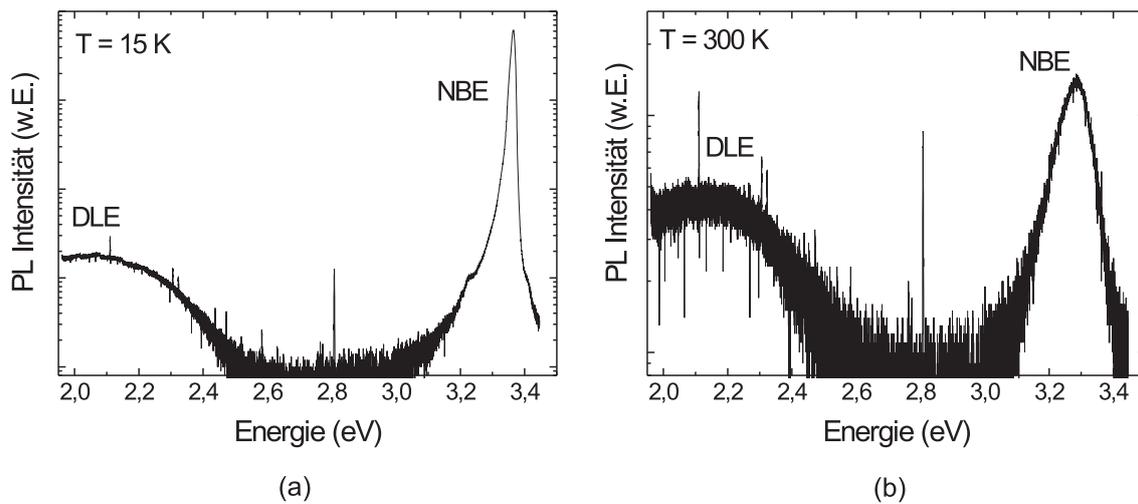


Abbildung 4.25: PL-Übersichtsspektren einer typischen, nasschemisch gewachsenen, ZnO-Nanosäulen-Probe gemessen bei (a) 15 K und (b) Raumtemperatur [Sul].

der Längen und Durchmesser der ZnO-Nanosäulen sowie des Substrats auf die optischen Eigenschaften untersucht [81]. Die Durchmesser der Nanosäulen lagen zwischen 60 und 200 nm, und die Länge variierte von 0,7 bis 2,8 μm entsprechend der Konzentrationen 0,01 mol/l, 0,05 mol/l und 0,075 mol/l. In der Abbildung 4.26 sind für die Substratmaterialien (001)Si und PEN und die unterschiedlichen Konzentrationen die PL-Spektren in einem Bereich von 3,2 bis 3,45 eV dargestellt. Die Messungen wurden bei 4 K am Institut für Festkörperphysik der Universität Bremen durchgeführt. Zum direkten Vergleich der Intensitäten wurde eine vertikale Verschiebung der Spektren vorgenommen. Im Wesentlichen zeigen alle Spektren den gleichen Verlauf. Bemerkenswert ist, dass zwischen den auf Si und PEN gewachsenen Proben kaum Unterschiede zu erkennen sind. Das bedeutet, dass neben der Morphologie auch die optischen Eigenschaften der nasschemisch hergestellten ZnO-Nanosäulen substratunabhängig sind und untermauert die Einsatzmöglichkeit dieser Methode zur Herstellung im Bereich der flexiblen Elektronik. Aufgrund des kleiner gewählten Spektralbereichs sind neben der dominanten Linie bei 3,362 eV noch zwei weitere Linien bei 3,289 und bei 3,216 eV erkennbar. Die Energie, der longitudinalen optischen (LO) Phononen liegt bei 72 meV für ZnO [67], weswegen diese Linien der ersten und zweiten LO-Phononreplik der NBE Emission zugeordnet werden können. Ihr Auftreten ist ein klarer Hinweis auf die gute kristalline Qualität. Bei niedrigen Reaktandenkonzentrationen beobachtet man ein deutlich geringeres PL-Signal. Zudem sind keine Phononenreplika zu erkennen. Mit erhöhter Reaktandenkonzentration wird die NBE Emission stärker und ihre Linienbreite nimmt von 11 auf 6 meV (Si) bzw. von 17 auf 6 meV (PEN) ab. Dies kann auf die damit verbundenen längeren Nanosäulen zurückgeführt werden. In den HRTEM-Aufnahmen war zu sehen, dass das Wachstum zunächst mit einer polykristallinen Schicht beginnt (Abb. 4.3). In dieser Schicht gibt es viele Defekte, die als nichtstrahlende Rekombinationszentren wirken und dadurch zu einer Unterdrückung des PL-Signals führen können. Je länger die Nanosäulen, desto geringer ist der störende Einfluss auf das PL-Signal. Um

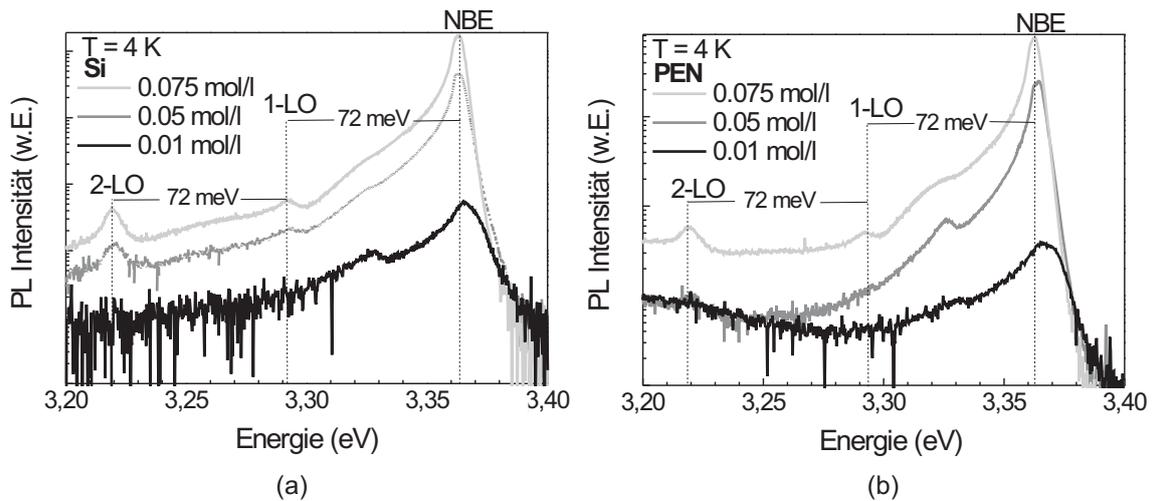


Abbildung 4.26: PL-Spektren der ZnO-Nanosäulen im Bereich nahe der Bandkante bei unterschiedlichen Konzentrationen auf (a) Si und (b) PEN gemessen bei 4 K [Bek].

optisch gute ZnO-Nanosäulen zu erhalten, eignen sich daher hohe Konzentrationen besser als geringe.

Orange Lumineszenz

Die orange Emission bei 2,05 eV ist typisch für Abscheidungen bei niedrigen Temperaturen und unter nasschemischen Bedingungen, wie dem Hydrothermal Growth oder der Elektrodeposition [100], tritt aber auch bei Pulsed Laser Deposition (PLD) [101] auf. Genau wie bei der grünen Emission, die häufig für ZnO beobachtet wurde [7], ist auch bei der orangen Lumineszenz noch nicht geklärt, welche Punktdefekte für die tiefen Störstellen verantwortlich sind. Einige Gruppen vermuten, dass es sich dabei um Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen O_i handelt [102, 103], andere berichten dass $Zn(OH)_2$ an der ZnO-Oberfläche [104] bzw. generell die Präsenz von OH-Gruppen für diese Lumineszenz verantwortlich sind [105]. Bei nasschemisch hergestellten Proben wurde der Einbau von Li oder H während des Wachstums beobachtet und die Störstellen-Lumineszenz diesen Verunreinigungen zugeordnet [106, 107].

Zur genaueren Untersuchung der orangen Lumineszenz wurden die Proben in unterschiedlichen Gasen ausgeheizt. Eine Probe wurde unter Argon bei einer Temperatur von 600 °C über 1 h ausgeheizt. Außerdem wurde eine Probe ($c = 0,01$ mol/l, $T = 90$ °C, $t = 3$ h) in der VPE-Anlage sowohl unter O_2 als auch unter Zn ebenfalls bei einer Temperatur von 600 °C für je eine halbe Stunde ausgeheizt (Abb. 4.27(a)). Für alle verwendeten Gase verschwindet die orange Lumineszenz und für die unter O_2 und Ar ausgeheizten Proben steigt die Intensität der bandkantennahen Emission an. Diese Ergebnisse sprechen gegen O_i als Ursprung der orangen Emission, da andernfalls eine Verminderung der orangen Lumineszenz nach dem Ausheizen unter O_2 nicht zu erwarten ist. Vielmehr sprechen die Ergebnisse für eine H-Dotierung, die aufgrund der hohen Temperaturen aus dem Material diffundiert.

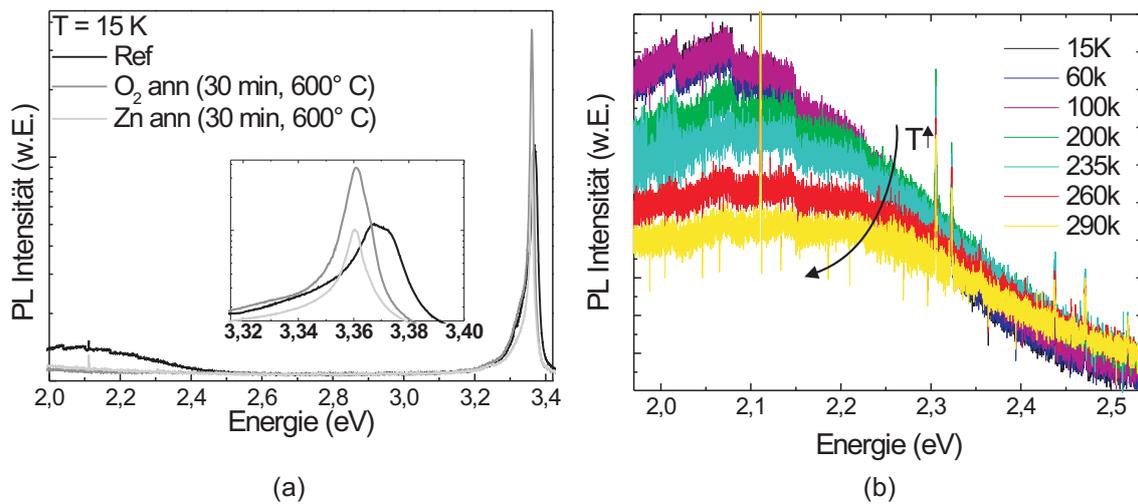


Abbildung 4.27: (a) PL-Messungen aufgenommen bei 15 K vor (grün) und nach dem Ausheizen bei 600 °C für eine halbe Stunde unter Sauerstoff- (rot) bzw. Zink-Atmosphäre (blau). Kleines Bild: Vergrößerung des Bereichs der NBE. (b) Temperaturabhängige PL-Messung im Bereich der orangenen Lumineszenz [Sul].

Eine temperaturabhängige Messung der orangenen Bande ist in Abb. 4.27(b) dargestellt. Man erkennt eine Blauverschiebung zu höheren Temperaturen. Die Temperaturabhängigkeit der PL-Intensität der orangenen Lumineszenz kann mit Hilfe eines einfachen Modells der thermischen Aktivierung in der Form von [108]:

$$I = \frac{I_0}{1 + A \exp(-E_a/k_B T)} \quad (4.7)$$

ausgedrückt werden. Die Anpassung der experimentellen Daten ergibt eine Aktivierungsenergie von $E_a = 101$ meV für den nichtstrahlenden Mechanismus, der für die Abnahme der orangenen Lumineszenz verantwortlich ist. Dieser Wert ist vergleichbar mit Werten, die für einkristalline und pulverförmige Proben berichtet wurden [109].

Bandkanten-nahe Emission

Emissionen im energetischen Bereich der NBE werden in der Literatur oftmals donatorgebundenen Exzitonen zugeordnet [67]. Da es sich in Abbildung 4.25(a) aber um eine relativ breite (≈ 18 meV), asymmetrische Emission handelt, kann man von einem großen Gehalt an wahrscheinlich auch unterschiedlichen Arten von Donatoren in den nasschemisch hergestellten Proben ausgehen. Es gibt keine scharfen exzitonen Linien, die eine Spezifizierung der Donatoren zulassen. Zum besseren Verständnis wurden temperaturabhängige PL-Messungen zwischen 4 und 300 K durchgeführt. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 4.28 dargestellt. Man erkennt die für exzitonen übliche Linienverbreiterung, Intensitätsabnahme, sowie die Verschiebung der Bandlücke zu geringeren Energien. Diese Rotverschiebung resultiert aus der Verringerung der Bandlücke mit

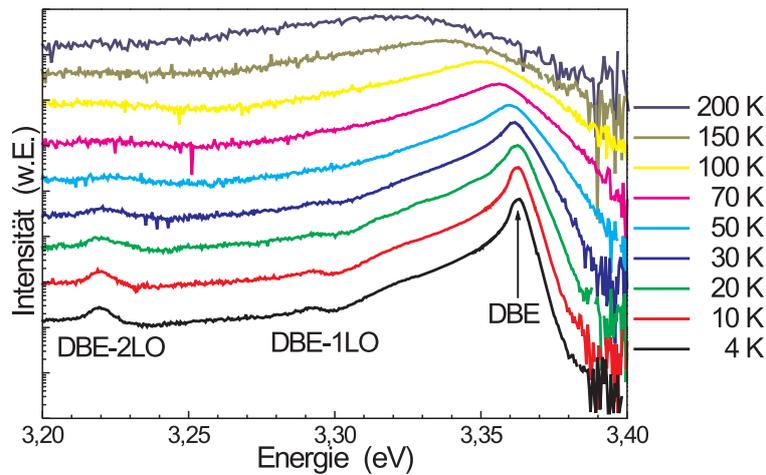


Abbildung 4.28: Temperaturabhängige PL-Messungen im Bereich der nahen Bandkante [Bek].

steigender Temperatur, die mit der Varshni-Formel beschrieben werden kann [110]. Die gleiche Verschiebung wird entsprechend auch bei den Phononenreplika beobachtet. Allerdings verschwinden sie bereits bei einer Temperatur von 30 K, was auf eine schwache Ankopplung der NBE an die optischen Phononen hindeutet. Im Gegensatz zu den ausgeheizten Proben, die in Kapitel 4.1.1 beschrieben wurden oder mittels VPE hergestellten Proben, ist auch bei höheren Temperaturen keine Emission von freien Exzitonen zu erkennen.

Generell scheint eine große Linienbreite aufgrund von Verspannungen oder Versetzungen unwahrscheinlich, da die ZnO-Nanosäulen auf der ZnO-Keimkristallschicht wachsen und ihr Gitter keinem Substrat anpassen müssen, daher also nicht stark verspannt sein dürften. Außerdem haben HRTEM-Aufnahmen keine Versetzungen gezeigt. Elektrische Messungen, die im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurden, deuten auf eine hohe Donatorkonzentration hin. Gibt es viele Donatoren im Material, sinkt die Exzitonbindungsenergie aufgrund der zunehmenden Abschirmung ihrer Coulomb-Wechselwirkung. Nach dem Mott-Kriterium können Exzitonen nicht mehr als Quasiteilchen betrachtet werden, sobald die Abschirmlänge gleich oder kleiner als der Bohrradius a_B der Exzitonen ist. Ab einer gewissen kritischen Donatorkonzentration N_C sind die Donatoren so dicht zusammen, dass die Wellenfunktionen benachbarter Donatoren anfangen zu überlappen. Durch den Überlapp der Wellenfunktion werden die einzelnen Donatorniveaus leicht verändert, so dass ein Band aus Donatorzuständen entsteht. Für N_C gilt:

$$a_B N_C^{1/3} \approx 0,24 \quad (4.8)$$

$$N_C^{\text{ZnO}} \approx 2,4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} \quad (4.9)$$

Dieser Wert liegt in dem Bereich, der für die Ladungsträgerkonzentration bestimmt wurde (sie-

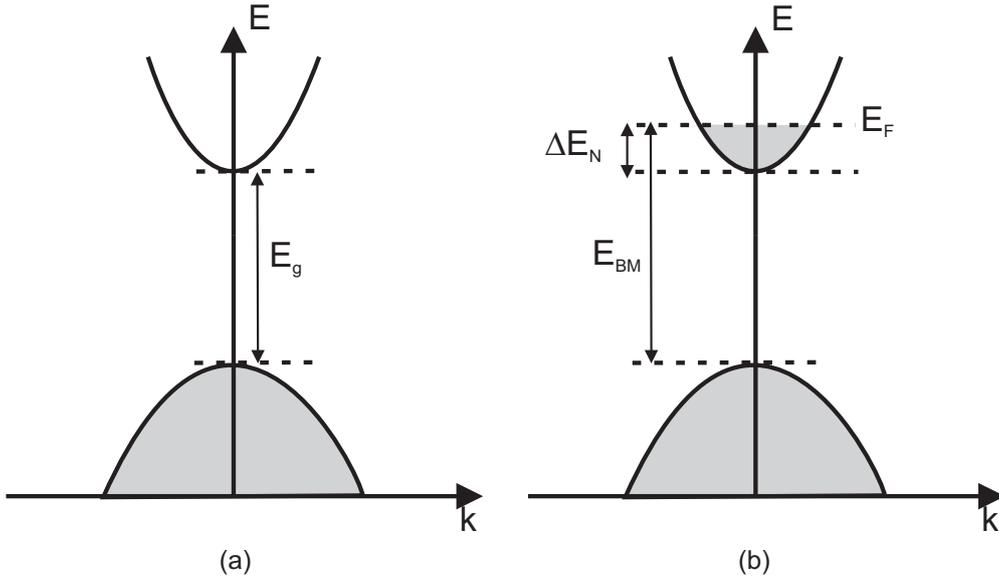


Abbildung 4.29: Schematische Darstellung der Bandstruktur (a) eines undotierten Halbleiters mit der Bandlücke E_g und (b) eines Halbleiters bei dem sich das Fermi-niveau aufgrund des Burstein-Moss-Effekts ins Leitungsband verschoben hat.

he Kapitel 4.2.1). Vergleicht man die PL-Spektren mit Literaturdaten für elektrochemisch hergestellten Proben, deren Donatorkonzentrationen bekannt waren, fällt außerdem auf, dass sich die Spektren in Form und Breite ähneln [111]. Für diese Proben waren die Donatorkonzentrationen oberhalb der kritischen Mottdichte N_C , was ein Beweis für das Auftreten eines Donatorbandes in den Proben war.

Ein weiterer Effekt hoher Donatorkonzentrationen ist die resultierende verringerte Ionisationsenergie, aufgrund der bereits oben genannten Bildung eines Donatorbandes. Sind Donatoren ionisiert, können die frei gewordenen Elektronen Zustände im Leitungsband besetzen. Folglich verschiebt sich die Fermienergie (E_f) in das Leitungsband. Alle Zustände unterhalb der Fermienergie sind vollständig besetzt und können keine Elektronen mehr aufnehmen, die optisch aus dem Valenzband angeregt werden. Die neuen optischen Übergänge finden mit einer höheren Energie E_{BM} statt (siehe Abb. 4.29). Die Zunahme der Energie der optischen Übergänge wird Burstein-Moss-Effekt genannt [112]. Für die neue Energie E_{BM} gilt [113]:

$$E_{BM} = E_g + \Delta E_n = E_g + \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m_e} + \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m_h} \quad , \quad (4.10)$$

$$\Delta E_n = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (4.11)$$

Wobei \hbar die Planck-Konstante, k_f der Fermi-Wellenvektor, m_e und m_h die effektive Elektronen- bzw. Löcher-masse im Leitungs- und Valenzband sind. Für k_f gilt:

$$k_f = (3\pi^2 N_D)^{1/3} \quad , \quad (4.12)$$

woraus sich für ΔE_n die folgende Gleichung ergibt:

$$\Delta E_n = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2} (3\pi^2)^{2/3} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) N_D^{2/3} \quad (4.13)$$

Dabei ist N_D die Donatorkonzentration. Insgesamt ergibt sich damit eine Verschiebung der Bandlücke aufgrund des Burstein-Moss-Effekts von:

$$E_{BM} = E_g + \frac{\hbar}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \left(1 + \frac{m_e}{m_h} \right) N_D^{2/3} \quad (4.14)$$

Setzt man die Werte der effektiven Massen im ZnO von $m_e=0,38m_0$ und $m_h=0,78m_0$ [114] in Gleichung 4.14 ein, wobei m_0 die freie Elektronenmasse ist, ergibt sich:

$$E_{BM} \approx E_g + 5,4 \cdot 10^{-19} N_D^{2/3} \quad \text{bzw.} \quad \Delta E_n \approx 5,4 \cdot 10^{-15} \text{ eV cm}^2 \cdot N_D^{2/3} \quad (4.15)$$

Eine konkrete Aussage über die Existenz eines Burstein-Moss-Effekts in den untersuchten Proben ist nicht möglich, da keine eindeutigen Donatorkonzentrationen bekannt sind und daher keine quantitativen Aussagen getroffen werden können. Außerdem konnten an den Proben keine Absorptionsmessungen durchgeführt werden, die Aufschluss über die Lage des Ferminiveaus hätten geben können und somit einen Burstein-Moss-Shift bestätigen könnten. Das auf die Proben einfallende Licht wird so stark an den Nanosäulen gestreut, dass kein Signal detektiert werden konnte. Es gibt allerdings Anzeichen dafür, dass in einigen Proben der Burstein-Moss Effekt auftritt. Im kleinen Bild in Abbildung 4.27(a) ist der Bereich der bandkantennahen UV-Emission einer Probe vor und nach dem Ausheizen unter O_2 und Zn vergrößert dargestellt. Man sieht, dass vor dem Ausheizen das Linienmaximum der NBE bei ungefähr 3,370 eV liegt und sich nach dem Ausheizen um 10 meV zu niedrigeren Energien auf 3,360 eV verschiebt. Geht man davon aus, dass vor dem Ausheizen ein Burstein-Moss-Shift vorliegt und nach dem Ausheizen nicht mehr, kann man aus der Differenz der energetischen Linienlagen aus Gleichung 4.15 die Donatorkonzentration in den nicht ausgeheizten Proben bestimmen. Für eine Verschiebung von 10 meV ergibt sich $N_D = 2,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Dieser Wert liegt oberhalb der beschriebenen kritischen Mottdichte N_C (Gl. 4.9). Berechnet man aus diesem Wert mit dem im Kapitel 4.2.1 bestimmten spezifischen Widerstand von $4 \Omega \text{ cm}$ die Beweglichkeit der Elektronen $\mu_n = (qN_D\rho)^{-1}$, erhält man einen Wert von $0,6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Ähnlich geringe Beweglichkeiten haben auch Yim *et al.* beobachtet, die einen FET basierend auf einer CVD-gewachsenen Nanosäule gebaut und so die Beweglichkeiten bestimmt haben [115]. Eine Ursache für relativ kleine Beweglichkeiten könnte die hohe Anzahl an Punktdefekten in dem Material sein.

In ZnO Dünnschichten konnte der Burstein-Moss-Shift beim Einbau von Ga beobachtet werden. Hier wurde mit erhöhter Ga-Dotierung eine Blau-Verschiebung der NBE Emission beobachtet. Außerdem fand man hier, wie in unseren Proben eine orange Lumineszenz mit erhöhter Ga-Dotierung auf [116].

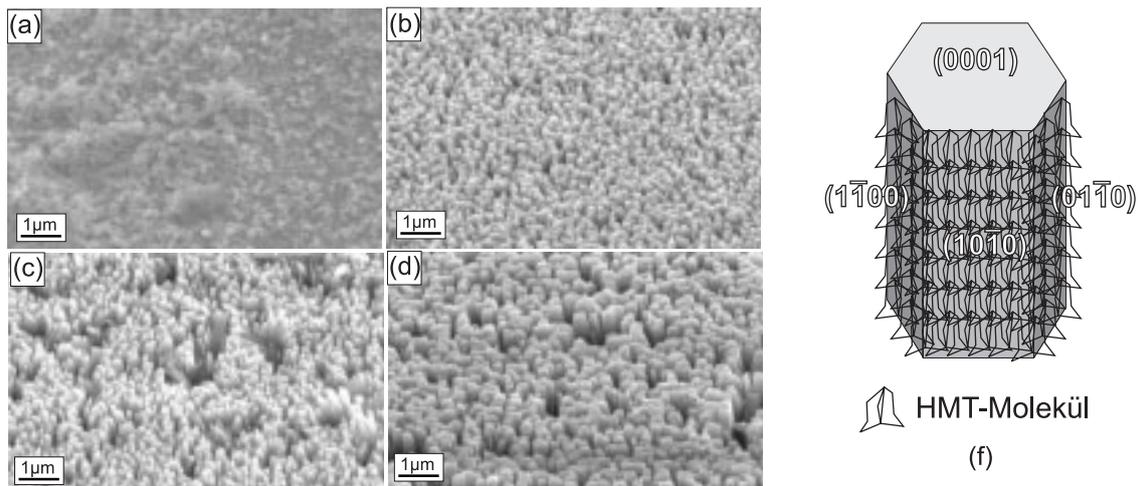


Abbildung 4.30: (a) REM-Aufnahme von elektrochemisch gewachsenem ZnO ohne die Zugabe von HMT. (b)-(d) REM-Aufnahmen von elektrochemisch abgeschiedenen ZnO-Nanosäulen, die mit einer Lösungskonzentration von 0,01 mol/l, 0,025 mol/l bzw. 0,05 mol/l hergestellt wurden. (f) Schematische Darstellung der HMT-Passivierung an der ZnO-Oberfläche.

4.3 Elektrodeposition

Neben dem nasschemischen Wachstum wurden ZnO-Nanosäulen auch mittels Elektrodeposition auf metallbeschichteten Substraten abgeschieden. Dabei bestand der wesentliche Unterschied zum nasschemischen Wachstum in der zwischen Substrat und einer Elektrode in der Lösung angelegten Spannung. Aufbau und Chemikalien waren ansonsten identisch. Bei der elektrochemischen Abscheidung von ZnO handelt es sich um einen Prozess, der an der Kathode abläuft, weswegen das Substrat entsprechend auf negativem und die Pt-Elektrode auf positivem Potential lag. Die genauen Wachstumsbedingungen und Reaktionsgleichungen wurden bereits im Kapitel 3.1.5 beschrieben. Zunächst wurden Wachstumsversuche auf unstrukturierten Substraten durchgeführt, um den Einfluss des HMT auf die Morphologie der gewachsenen Proben zu untersuchen. In weiterführenden Experimenten wurde auf mit Fingerstrukturen versehenen Substraten gewachsen. So sollte ein Wachstum zwischen zwei benachbarten Leiterbahnen erzielt werden, die als direkte elektrische Kontakte zu den gewachsenen Strukturen genutzt werden konnten.

4.3.1 Unstrukturierte Proben

Die ersten Versuche wurden auf mit Ti/Au metallisierten Si-Substraten in einer Zinknitrat-Lösung ohne HMT unter den in Abschnitt 3.1.5 angegebenen Bedingungen durchgeführt. Das Ergebnis war ein undefinierter ZnO-Film mit vereinzelten ZnO-Nanosäulen-Ensembles (Abb. 4.30(a)). Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, da diese Methode in der Literatur für die Herstellung von dünnen Oxidschichten und nicht zum Wachstum von ZnO-Nanosäulen verwendet wird [117, 118]. Fügt man der Lösung allerdings HMT in der gleichen Konzentration wie Zinknitrat bei, erhält man

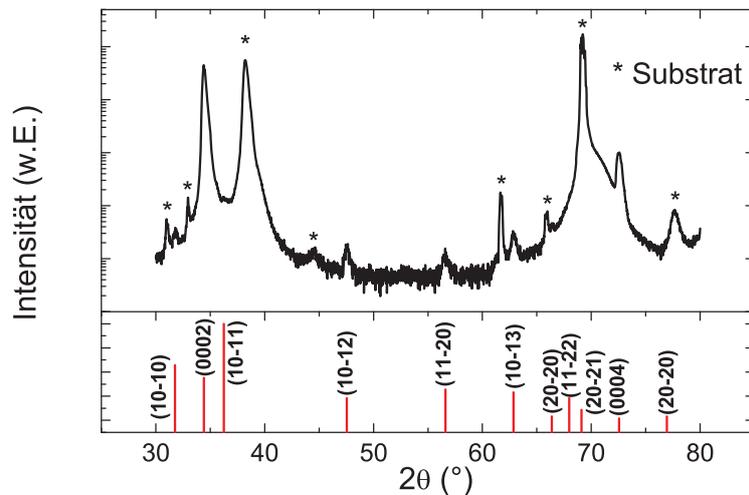


Abbildung 4.31: Röntgenbeugungsspektrum von elektrochemisch abgeschiedenen ZnO-Nanosäulen (oben) und von wahllos orientiertem ZnO-Pulver (unten). Die Reflexe des Substrats sind mit * markiert

ein dichtes Wachstum von ZnO-Nanosäulen über die gesamte Probe. Es wurden drei unterschiedliche Proben in 0,01 mol/l, 0,025 mol/l und 0,05 mol/l äquimolaren Lösungen gewachsen, um den Einfluss der Konzentration auf das Wachstumsverhalten zu untersuchen. Abbildung 4.30 (b)-(d) zeigt repräsentative REM-Aufnahmen der hergestellten Proben. Die Durchmesser und Längen der Nanosäulen nehmen, wie beim nasschemischen Wachstum, mit ansteigender Konzentration zu. Durchmesser zwischen 100 und 250 nm wurden gemessen und die erhaltenen Längen lagen zwischen 1 und 4 μm , welches Wachstumsgeschwindigkeiten zwischen 2 und 8 $\mu\text{m}/\text{h}$ entspricht.

Es zeigt sich also, dass HMT als strukturgebende Komponente wirkt. Die Hauptursache für das anisotrope Wachstum könnte in einer Verkappung gewisser Kristallfacetten durch HMT-Moleküle zu finden sein. In Kapitel 2.1 wurde bereits erwähnt, dass ZnO in Wurtzit-Struktur sowohl polare als auch unpolare Facetten besitzt. Die polaren Ebenen sind die Zn- bzw. O-terminierten (0001)- und (000 $\bar{1}$)-Ebenen, wohingegen die 10 $\bar{1}0$ -Ebenen unipolar sind. Da HMT ebenfalls unipolar ist, wird es an den unpolaren Facetten adsorbiert und verhindert dadurch den Kontakt der Zn^{2+} - und O^{2-} -Ionen zur Oberfläche, wodurch das Wachstum an diesen Flächen gehemmt wird (siehe Abb. 4.30(f)) [119]. Das Wachstum wird bevorzugt entlang der c-Achse ablaufen. In der Literatur wird auch von anderen strukturgebenden Materialien wie Ethylendiamin (EDA) und NH_4F berichtet, die auf ähnliche Weise die Struktur des ZnO beeinflussen [120].

Die Kristallstruktur der Nanosäulen wurde mit Röntgenbeugungs-Messungen untersucht. Ein repräsentatives Spektrum ist in Abbildung 4.31 zu sehen. Auch hier ist die (0002)-Linie dominant, was zeigt, dass die Nanosäulen senkrecht zur Substrat-Oberfläche gewachsen sind. Der errechnete Texturkoeffizient $\text{TC}_{(0002)}$ ist 99,9 % und bestätigt die gute Ausrichtung der Nanosäulen.

Abbildung 4.32 zeigt PL-Messungen von zwei Proben, die bei 0,01 und 0,05 mol/l gewachsen

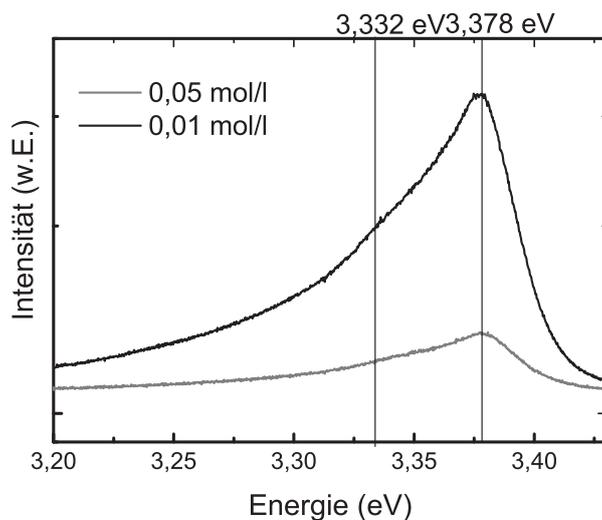


Abbildung 4.32: Photolumineszenz-Spektrum aufgenommen bei 15 K von elektrochemisch abgeschiedenen Nanosäulen, die mit 0,01 mol/l (rot) bzw. 0,05 mol/l (grün) gewachsen wurden [Sul].

wurden. Die Messungen wurden bei 15 K gemacht. Die erhaltenen Spektren ähneln denen der nasschemisch hergestellten Proben. Beide Proben zeigen die orange Lumineszenz (hier nicht gezeigt) und eine ausgeprägte Emissionslinie bei 3,377 eV. Diese Emissionslinie wird in der Literatur freien Exzitonen zugeordnet [67]. Das Auftreten von freien Exzitonen scheint angesichts der großen Linienbreite (> 50 meV) und der damit verbundenen hohen Anzahl von Donatoren relativ unwahrscheinlich. In Kapitel 4.2.2 wurde im Fall der nasschemisch hergestellten ZnO-Nanosäulen bereits diskutiert, dass das Vorhandensein vieler Donatoren zu einem Band von Donator-Zuständen führt, welches teilweise im Leitungsband liegt und damit eine Erklärung für die energetisch hohen Lage der Linie liefert (Burstein-Moss-Shift).

Obwohl die Nanosäulen für die 0,05 mol/l Konzentration sehr viel größer sind, ist die Intensität um einen Faktor 2 bis 3 niedriger als die für die 0,01 mol/l Konzentration. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die größere Wachstumsrate zu einer schlechteren Kristallqualität führt. Neben der UV Linie existiert noch eine Schulter bei 3,332 eV, die bereits im Kapitel 4.1.1 an Strukturfehler gebundenen Exzitonen zugeordnet wurde.

4.3.2 Strukturierte Proben

Nachdem unter den oben verwendeten Wachstumsparametern erfolgreich ZnO-Nanosäulen elektrochemisch abgeschieden werden konnten, wurden weitere Versuche auf vorstrukturierten Substraten durchgeführt. Diese sind mit in Fingerstrukturen angeordneten Leiterbahnen versehen. Eine genaue Beschreibung dieser Substrate findet sich in Kapitel 3.2.1. Die Spannung wurde direkt zwischen den benachbarten Leiterbahnen angelegt, wodurch die Verwendung einer Pt-Elektrode

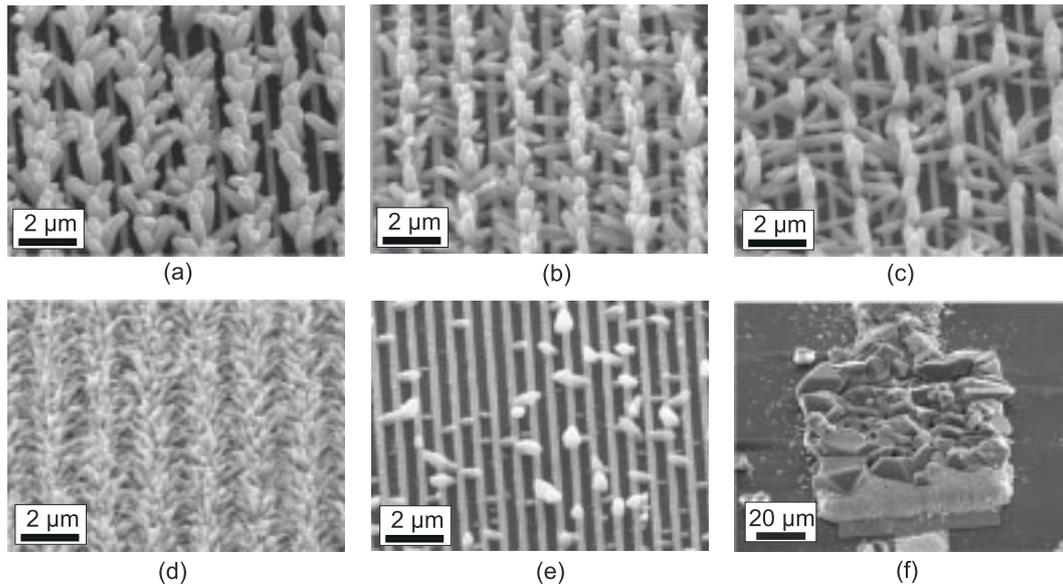


Abbildung 4.33: REM-Aufnahmen von ZnO-Nanosäulen die elektrochemisch bei einer Temperatur von 70 °C und einer Wachstumsdauer von 30 min auf Ti/Au-Leiterbahnen mit verschiedenen Konzentrationen und Spannungen abgeschieden wurden: (a) $c(\text{Zinknitrat}) = c(\text{HMT}) = 0,001 \text{ mol/l}$; $U = 1 \text{ V}$; (b) $c(\text{Zinknitrat}) = c(\text{HMT}) = 0,0025 \text{ mol/l}$; $U = 1 \text{ V}$; (c) $c(\text{Zinknitrat}) = c(\text{HMT}) = 0,01 \text{ mol/l}$; $U = 1 \text{ V}$; (d) $c(\text{Zinknitrate}) = 0,01 \text{ mol/l}$; $c(\text{HMT}) = 0,03 \text{ mol/l}$; $U = 1 \text{ V}$; (e) $c(\text{Zinknitrat}) = c(\text{HMT}) = 0,001 \text{ mol/l}$; $U = 0,5 \text{ V}$; (f) $c(\text{Zinknitrat}) = c(\text{HMT}) = 0,01 \text{ mol/l}$; $U = 2 \text{ V}$.

entfiel. Die Hauptidee dieser Experimente ist das Wachstum von ZnO-Nanosäulen von einer Leiterbahn zur nächsten, so dass sie direkt nach dem Wachstum bereits elektrisch kontaktiert sind und auf umständliche nachträgliche Prozessierung von elektrischen Kontakten, wie sie in Kapitel 4.2.1 beschrieben wurde, verzichtet werden kann.

Die ersten Versuche hierzu wurden mit Konzentrationen von 0,001 mol/l, 0,0025 mol/l und 0,01 mol/l und jeweils einer angelegten Spannung von 1 V und einer Prozessdauer von 30 min realisiert. REM-Aufnahmen der resultierenden Proben sind in Abbildung 4.33 (a)-(c) dargestellt. Wie nach Abschnitt 3.2.2 zu erwarten war, findet bei allen drei Proben das Wachstum von ZnO-Nanosäulen nur an den Leiterbahnen statt, die auf negativem Potenzial lagen. Die Nanosäulen wachsen allerdings nicht, wie erhofft, direkt von einer Leitersbahn zur nächsten, sondern vielmehr senkrecht zur Metalloberfläche, wodurch zumindest teilweise an den Leiterbahnkanten ein Wachstum von Nanosäulen parallel zur Substrat-Oberfläche auftritt. Alle drei Proben zeigen vergleichbare Nanosäulen-Durchmesser zwischen 300 und 400 nm. Für die Proben, die in 0,001 mol/l und 0,0025 mol/l Lösung hergestellt wurden, wurde eine Nanosäulenlänge von ungefähr 1,4 μm bestimmt. Etwa 300 nm länger sind Nanosäulen für die 0,01 mol/l Lösung. Ein direkter Zusammenhang zwischen Reaktandenkonzentration und Längen und Durchmesser der Nanosäulen war nicht zu erkennen.

Da die Konzentration allein keinen großen Einfluss auf die Morphologie der ZnO-Nanosäulen zu

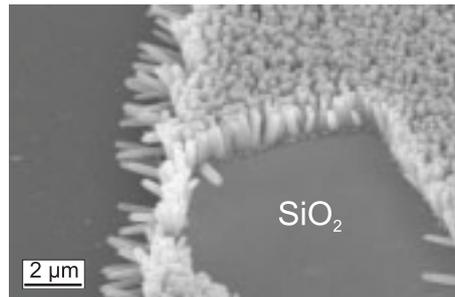


Abbildung 4.34: REM-Aufnahme einer Elektrodepositionsprobe bei der ein kleiner Bereich der Zuleitungsbahn zu den Fingerstrukturen noch mit SiO₂ bedeckt ist.

haben scheint, wurde untersucht, ob das Zn²⁺/HMT-Verhältnis hier eine Rolle spielt. Dazu wurde eine weitere Probe mit einem Verhältnis von 1:3 (0,01 mol/l Zinknitrat-Konzentration, 0,03 mol/l HMT-Konzentration) hergestellt. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass die Nanosäulen viel kürzer (400 bis 700 nm) und dünner (zwischen 80 und 100 nm) sind (Abb. 4.33(d)). Außerdem weisen sie eine signifikant größere Dichte auf. Es ist wahrscheinlich, dass bei einem größeren Zn²⁺/HMT-Verhältnis der Einfluss der HMT-Adsorption größer wird und daher kürzere und dünnere Nanosäulen entstehen.

Des Weiteren wurde der Einfluss der Spannung auf das Wachstum durch Veränderung der angelegten Spannung zu niedrigeren und höheren Werten untersucht. Es wurde eine Lösungskonzentration von 0,001 mol/l und eine Wachstumsdauer von 30 min gewählt. Ein Verringern der Spannung auf 0,5 V führt zu einer drastischen Abnahme der Nanosäulen-Dichte (siehe Abb. 4.33 (e)). Darüber hinaus fällt auf, dass es kein bevorzugtes Wachstum auf einer bestimmten Leiterbahn gibt. Die Polarität der Leiterbahn scheint den Wachstumsprozess, unter niedrigen Spannungsverhältnissen, nicht zu beeinflussen. Das Wachstum ist völlig willkürlich und startet überwiegend an den Kanten zwischen Substrat und Leiterbahn. Bei einer Erhöhung der Spannung auf 2 V ist kein Nanosäulen-Wachstum mehr zu beobachten, man erhält mikrometer große pyramidenartige Strukturen (Abb. 4.33(f)). Die Spannung hat offensichtlich einen großen Einfluss auf die Morphologie der hergestellten Proben. Um ein dichtes Wachstum von ZnO-Nanosäulen zu erhalten, ist eine Spannung im Bereich von 1 V notwendig.

Eine Möglichkeit das Wachstum der ZnO-Nanosäulen senkrecht zur Substrat-Oberfläche zu unterbinden und ein Wachstum parallel zur Substrat-Oberfläche zu bevorzugen, ist eine Passivierung der Goldleiterbahnen z.B. mit SiO₂ oder Fotolack, so dass nur die Flanken der Leiterbahnen frei bleiben. Da für die Strukturierung der Leiterbahnen ein Lift-off-Prozess verwendet wird, war eine Passivierung mit Fotolack unter diesen Prozessbedingungen nicht möglich. Leiterbahnen mit einer SiO₂-Passivierung wurden realisiert, indem neben Ti und Au zusätzlich SiO₂ aufgedampft wurde. Die modifizierten Substrate zeigten keine Veränderung der Wachstumsergebnisse. Bei genaueren Untersuchungen hat sich gezeigt, dass die SiO₂-Schicht nicht gut auf den Leiterbahnen haftet und sich während des Wachstums ablöst. Dass eine Passivierung aber prinzipiell möglich ist, zeigt Abb. 4.34. Hier sieht man einen Bereich der noch mit SiO₂ bedeckt aber frei von Nanostrukturen ist.

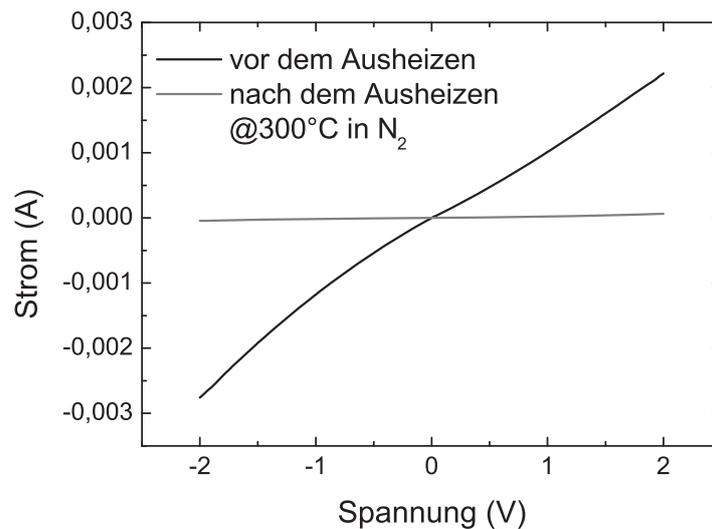


Abbildung 4.35: I-U-Kennlinien, die zwischen benachbarten Leiterbahnen aufgenommen wurde. Die Leiterbahnen waren durch ZnO-Nanosäulen miteinander verbunden.

Erste elektrische Messungen zur Überprüfung der elektrischen Kontakte wurden durchgeführt. Die einzige Probe, bei der erfolgreich und vor allem reproduzierbar elektrische I-U-Kennlinien aufgenommen werden konnten, war die Probe, die mit einem Zn^{2+} :HMT-Verhältnis von 1:3 gewachsen wurde. Die erhaltene I-U-Kennlinie in Abbildung 4.35 demonstriert den elektrischen Kontakt zwischen benachbarten Leiterbahnen über die ZnO-Nanosäulen-Brücken. Die Kurve hat ein annähernd lineares Verhalten, was für einen ohmschen Kontakt zwischen den Ti/Au-Leiterbahnen und den ZnO-Nanosäulen spricht. Mit Hilfe der Länge und Anzahl der Leiterbahnen und den abgeschätzten Dichten und Durchmessern der Nanosäulen konnte aus der Steigung der Kennlinie der spezifische Widerstand berechnet werden. Es ergibt sich ein relativ geringer Wert in der Größenordnung von $5 \Omega\text{cm}$. Dieser Wert stimmt mit den Werten überein, die an einzelnen Nanosäulen bestimmt wurden (Kapitel 4.2.1). Dort wurde bereits die hohe Anzahl an Donatoren, die in den PL-Messungen beobachtet wurde, als Ursache für die hohe Leitfähigkeit genannt.

Um den Einsatz dieser Proben für die UV-Sensorik zu testen, wurden auch Messungen unter UV-Beleuchtung mit einer UV-LED ($\lambda = 365 \text{ nm}$) durchgeführt. Es konnte keine signifikante Änderung in der Leitfähigkeit festgestellt werden. Der Grund dafür könnte sein, dass bereits ohne UV-Beleuchtung ein sehr hoher Strom fließt und daher die relative Leitfähigkeitsänderungen gering ist und nicht detektiert werden kann. Eine Möglichkeit, die Leitfähigkeit zu verringern, ist das Ausheilen der Defekte. Daher wurde die Probe einen Tag bei einer Temperatur von $300 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Stickstoff ausgeheizt. Die I-U-Kennlinie der ausgeheizten Probe ist ebenfalls in Abbildung 4.35 dargestellt. Nach dem Ausheizprozess ist der Widerstand um den Faktor 50 angestiegen und liegt nun bei ungefähr $250 \Omega\text{cm}$. Parallel zu den strukturierten Proben wurde eine unstrukturierte ausgeheizt, die

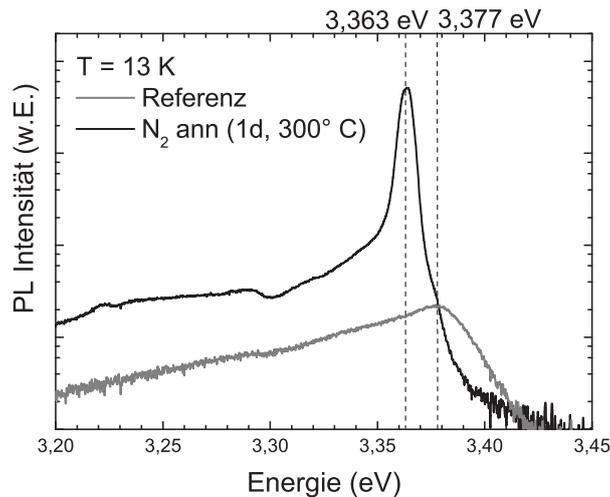


Abbildung 4.36: PL-Messungen an elektrochemisch hergestellten ZnO-Nanosäulen-Ensembles auf unstrukturierten Substraten. (a) Vor dem Ausheizen und (b) nach dem Ausheizen unter N_2 bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ für einen Tag [Sul].

unter den gleichen Bedingungen gewachsen wurde. An dieser Probe wurden PL-Untersuchungen vor und nach dem Ausheizen durchgeführt (Abbildung 4.36). Man sieht nach dem Ausheizen neben einer Verringerung der Linienbreite von 50 auf 6 meV ebenfalls eine Verschiebung der Linie in Richtung niedrigerer Energie von 3,377 auf 3,363 eV.

Die ausgeheizten, strukturierten Proben wurden im Dunkeln und unter Beleuchtung mit UV-Licht an Atmosphäre und im Vakuum gemessen. Abbildung 4.37 zeigt Strommessungen der Probe, bei einer konstanten Spannung von 2 V, vor und während der Beleuchtung und nachdem das UV-Licht ausgeschaltet wurde. Wie aufgrund des Photoeffekts erwartet, steigt der Stromfluss unter Beleuchtung mit Licht, dessen Energie über der der Bandlückenenergie liegt, an. Man beobachtet einen Anstieg von $3,6 \cdot 10^{-5}$ A auf $6,9 \cdot 10^{-5}$ bzw. $8,2 \cdot 10^{-5}$ A unter Luft bzw. im Vakuum. Die Anstiegszeitzeit liegt in beiden Fällen im Bereich mehrerer Minuten. Nach dem Ausschalten des Lichts sinkt der Strom unter Luft nach einigen Minuten wieder auf den Anfangswert ab. Unter Vakuum hingegen ist auch nach fast einer Stunde der anfängliche Stromwert noch nicht wieder erreicht. Die Antwortzeiten im Bereich mehrerer Minuten weisen darauf hin, dass die beobachteten Reaktionen neben Volumen- auch auf Oberflächeneffekte zurückzuführen sind. Dort handelt es sich um Einfangeffekte von Ladungsträgern, die generell langsamer ablaufen als die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren innerhalb des Kristalls.

In ZnO ist die Entstehung der “langsamen” Fotoleitung bekannt [40]: Im Dunkeln sind Sauerstoff-Moleküle an der ZnO-Oberfläche adsorbiert und fangen freie Elektronen ein [$O_2(g) + e^- \rightarrow O_2^-(ad)$]. Dies führt zu einer Modifikation des “Fermi-niveau-pinnings” und somit zu einer Verarmungszone mit geringer Leitfähigkeit an der Oberfläche. Der Ladungstransport findet nun nicht mehr über den gesamten Nanosäulen-Querschnitt statt, sondern nur über einen leitfähigen “Kern”

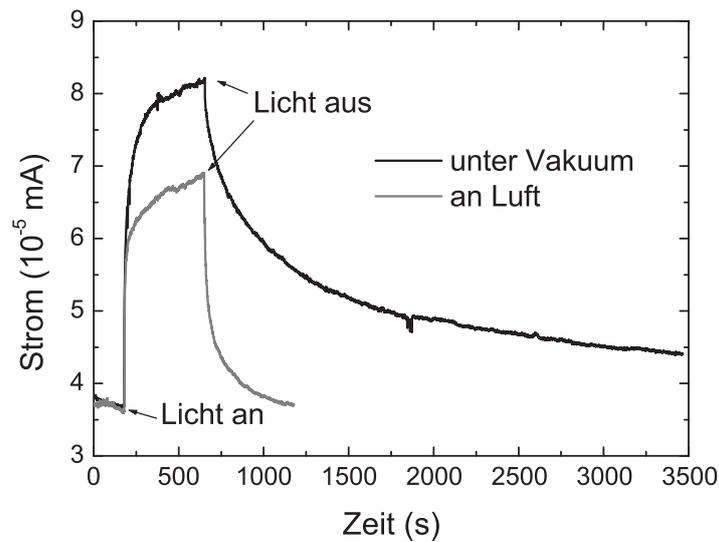


Abbildung 4.37: Zeitabhängige Strommessungen bei einer konstanten Spannung von 2 V vor, während und nach der Beleuchtung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$).

(“Core”), der von einer nicht-leitenden Mantel (“Shell”) umgeben ist. Bei Beleuchtung mit Photonen deren Energie oberhalb der Bandlücke liegt werden Elektron-Loch-Paare fotogeneriert. Die entstandenen Löcher wandern zur Oberfläche und neutralisieren dort die negativ geladenen adsorbierten Sauerstoff-Moleküle $[O_2^-(ad) + h^+ \rightarrow O_2(g)]$. Diese desorbieren, was zu einer Verringerung der Bandverbiegung und damit zu einer Vergrößerung des leitfähigen “Kerns” führt. Die ungepaarten Elektronen können nun entweder zur Anode wandern oder mit Löchern rekombinieren, wenn Sauerstoff-Moleküle readsorbiert werden.

Mit diesem Modell lassen sich auch die Unterschiede in den Strom-Zeit-Charakteristiken unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen verstehen. Nachdem das Licht eingeschaltet ist, entsteht ein Gleichgewicht zwischen desorbierten und readsorbierten Sauerstoff-Molekülen. Die größere Anzahl an Sauerstoff-Molekülen in Luft führt zu einer stärkeren Readsorptionsrate als unter Vakuum, so dass der Stromfluss im Vakuum unter Beleuchtung entsprechend größer ist. Beim Ausschalten des Lichts nimmt die Desorptionsrate der Sauerstoff-Moleküle drastisch ab, da keine Löcher mehr fotogeneriert werden. Es kommt zu einer vermehrten Adsorption, die unter Luft wieder zum anfänglichen, niedrigeren Stromfluss führt. Auch unter Vakuum findet keine Desorption mehr statt. Allerdings ist hier die Dichte an Sauerstoff-Molekülen so gering, dass auch nach über einer dreiviertel Stunde nicht die ursprüngliche Oberflächenbelegung erreicht wurde.

5 Farbstoffsensibilisierte Solarzelle (DSSC)

In den letzten Jahren ist die Gewinnung elektrischer Energie aus regenerativen Energiequellen immer wichtiger geworden. Insbesondere die aktuelle Klimadiskussion über eine Reduzierung des Treibhausgases CO_2 hat dieses Thema in den Fokus der Forschung gerückt und in diesem Zusammenhang auch die fotovoltaische Energiegewinnung mit Solarzellen. Die Umwandlung von Sonnenenergie in elektrische Energie aus günstigen Materialien kombiniert mit der Möglichkeit der Massenproduktion ist eine wichtige Aufgabe geworden. Mehrere neue Konzepte, die mit den traditionellen, auf p-n-Übergängen beruhenden Solarzellen konkurrieren, wurden entwickelt. Derzeit gelten exzitonische Solarzellen, wie organische [121], hybride organisch-inorganische [122] und farbstoffsensibilisierte Zellen (DSSC, engl.: Dye sensitized solar cell) [123, 124] als vielversprechende Kandidaten für eine kostengünstige und großflächige Umwandlung von Sonnenenergie. Die DSSC basierend auf TiO_2 -Nanopartikeln ist gegenwärtig mit über 10 % Wirkungsgrad die effizienteste und stabilste Fotozelle [14, 15, 125]. Herkömmlich besteht eine farbstoffsensibilisierte Solarzelle aus einer gesinterten TiO_2 -Nanopartikel-Schicht, die Partikel sind mit einem Farbstoff ummantelt, dem sogenannten Sensibilisator, und die Poren sind mit einem flüssigen iodid-basierten Elektrolyten gefüllt. Die in dem Farbstoff durch Photonenabsorption generierten Ladungsträger werden über das TiO_2 (Elektronen) und den flüssigen Elektrolyten (Löcher) zu den Elektroden transportiert. Zur Verbesserung dieser Solarzellen wird der Fokus der aktuellen Forschung auf die Vergrößerung des Absorptionsbereichs durch modifizierte Farbstoffe, eine Verbesserung des Löchertransports durch, z. B. das Ersetzen des flüssigen Elektrolyten durch einen molekularen Löcherleiter oder einen p-leitenden Halbleiter [126–129] und einen verbesserten Elektronentransport durch die Verwendung alternativer Halbleiter großer Bandlücke gelegt.

Die Wahl des Halbleiters ist dabei abhängig von der Lage der Energieniveaus des Farbstoffs relativ zur energetischen Lage der Leitungsbandkante des Halbleiters und der Effizienz der Elektroneninjektion vom Farbstoff in diesen Halbleiter. Die Morphologie des Halbleitermaterials sollte zum einen eine große Oberfläche besitzen, um die Absorption des Farbstoffs zu maximieren und zum anderen einen guten Elektronentransport ermöglichen. Der Ladungstransport in oxidischen Nanopartikel-Filmen ist recht gut verstanden. Zeitabhängige Messungen von Fotospannung und Fotostrom und Modellierungs-Untersuchungen weisen darauf hin, dass ein Elektronentransport in feuchten, beleuchteten Nanopartikel-Verbindungen über Störstellen-limitierte Diffusionsprozesse abläuft [130–132]. Die fotoinduzierten Elektronen wechselwirken immer wieder mit Störstellen, die aufgrund der vielen Grenzflächen (“Korngrenzen”) zwischen den Nanopartikeln in großer Zahl vorhanden sind. In den Störstellen werden die Elektronen gefangen und wieder freigesetzt, während sie sich über Zufallsbewegungen (engl.: random walk) durch den Film in Richtung Kollektor-

elektrode bewegen. Wenn die Elektronen sehr weit weg von der Kollektorelektrode sind, werden sie dabei bis zu 10^6 -mal von Störstellen eingefangen und wieder freigesetzt. Die Durchgangszeiten bei einem derartigen Elektronentransport liegen im Millisekundenbereich, wenn man eine Diffusionskonstante von ungefähr 10^{-4} cm²/s zugrundelegt [133]. Hier könnte es von Vorteil sein, wenn man den mesoporösen TiO₂-Film durch ein dichtgepacktes Ensemble von ZnO Nanosäulen ersetzt. Wie bereits im Kapitel 4.2.1 gezeigt wurde, haben die nasschemisch hergestellten ZnO-Nanosäulen eine sehr gute Leitfähigkeit und könnten somit für einen besseren Elektronentransport zur Kollektorelektrode sorgen. Da die energetische Lage der Bänder in ZnO und TiO₂ annähernd identisch ist, ist es möglich, diese beiden Materialien auszutauschen.

Auch der Elektrolyt wurde durch den molekularen Löcherleiter CuSCN ersetzt. Ein flüssiger Elektrolyt beinhaltet Lösungsmittel, die sich im Laufe der Zeit verflüchtigen können. Um dies zu verhindern sind aufwändige Versiegelungstechniken notwendig. Durch die Verwendung des festen Löcherleiters CuSCN ist eine einfachere und kostengünstigere Fertigung der DSSC möglich. Auch hier bietet die Verwendung von Nanosäulen einen Vorteil gegenüber Nanopartikeln, da sich die Zwischenräume der Nanosäulen sehr viel leichter mit einem festen Material füllen lassen, als die Poren in einem aus Nanopartikeln bestehenden Film. In dem folgenden Kapitel werden die Funktionsweise, der Aufbau und die Herstellung von DSSCs basierend auf ZnO-Nanosäulen beschrieben. Außerdem wird anhand von Messergebnissen der Einsatz von ZnO-Nanosäulen in diesem Bauelement diskutiert.

5.1 Funktionsprinzip der DSSC

In dieser Arbeit wurde eine Festkörper-DSSC basierend auf nasschemisch hergestellten ZnO-Nanosäulen realisiert. Der schematische Aufbau und das Foto einer fertiggestellten Zelle sind in Abb. 5.1 dargestellt. ZnO-Nanosäulen werden nasschemisch auf ITO beschichtetem Glas abgeschieden und mit einem Farbstoff ummantelt. Anschließend wird CuSCN aufgebracht und ein Ti/Au-Kontakt aufgedampft.

Bevor näher auf die Materialien und Herstellungsverfahren derartiger Zellen eingegangen wird, soll die Funktionsweise der farbstoffsensibilisierten Solarzelle anhand der Lage der Energieniveaus erläutert werden. Ein Energieschema ist für eine DSSC mit CuSCN als p-leitendem Material dargestellt (Abb. 5.2).

Die Farbstoffmoleküle des Ru 535 bis-TBA besitzen ähnlich wie ein Halbleiter energetische Bänder, die hier als HOMO (highest occupied molecular orbit) und LUMO (lowest unoccupied molecular orbit) bezeichnet werden. Äquivalent zum Halbleiter sind die Zustände des HOMO, wie die des Valenzbands (VB), bis zur Bandkante besetzt und die des LUMO, entsprechend des Leitungsbands (LB), unbesetzt. Wird nun einfallendes Licht vom Farbstoff absorbiert, wird ein Elektron aus dem HOMO ins LUMO gehoben und damit ein Elektron-Loch-Paar erzeugt. Die Bänder des Farbstoffs und des Halbleiters sind so aneinander angepasst, dass das Leitungsband des ZnO unterhalb des LUMO liegt. Dadurch kommt es zu einer Injektion des angeregten Elek-

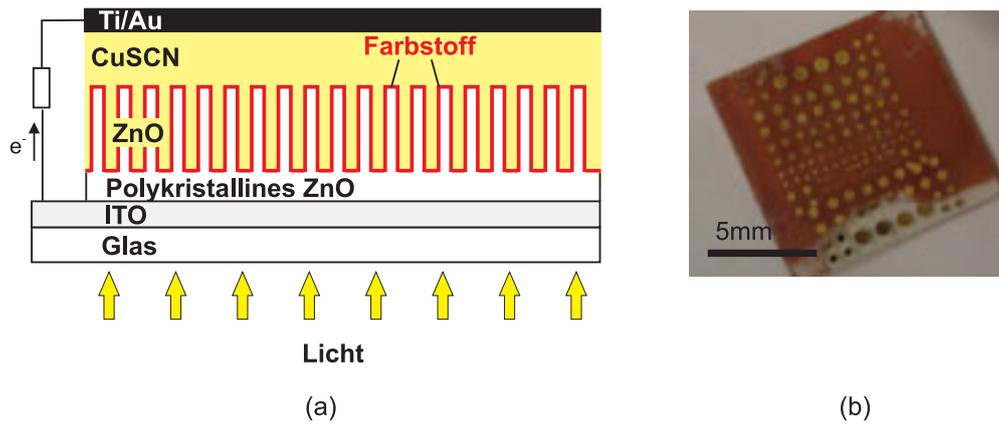


Abbildung 5.1: (a) Schematischer Aufbau einer DSSC mit CuSCN als löcherleitendes Material basierend auf ZnO-Nanosäulen. (b) Foto einer fertiggestellten DSSC-Probe.

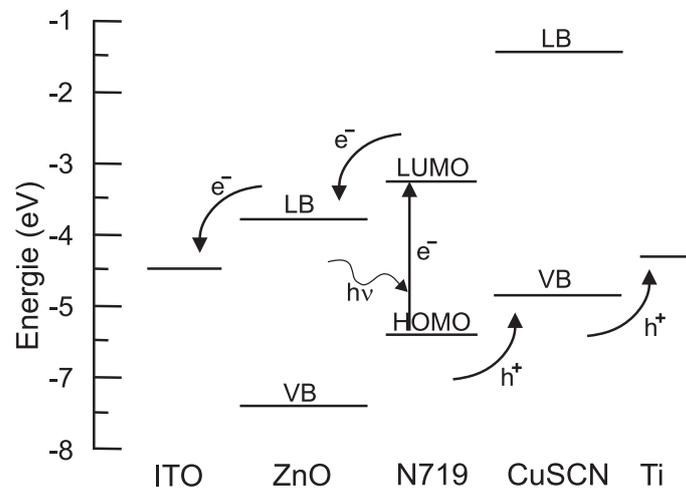


Abbildung 5.2: Lage der Energieniveaus in einer ZnO/Ru 535 bis-TBA (N719)/CuSCN-DSSC.

trons ins ZnO, welches die Ladung zur Elektrode transportiert. Der oxidierte Farbstoff wird durch Löcherinjektion ins CuSCN regeneriert, da dessen Valenzband oberhalb des HOMO Bands liegt. Über die äußeren Anschlüsse kann dann ein geschlossener Stromkreis entstehen. In einer idealen farbstoffsensibilisierten Solarzelle kann eine maximale Fotospannung abgeschätzt werden. Bei einer idealen Solarzelle bleiben die Kontakte zwischen den einzelnen Materialien wie ITO/ZnO, ZnO/CuSCN und CuSCN/Metall unberücksichtigt. Durch die Ladungsträgerinjektion aus dem beleuchteten Farbstoff ins ZnO und ins CuSCN bilden sich in beiden Materialien Quasiferminiveaus aus, werden viele Ladungsträger injiziert, liegen diese nahe der Leitungsbandkante des ZnO bzw. nahe der Valenzbandkante des CuSCN. Näherungsweise gilt $E_F^n(\text{ZnO}) \approx E_C(\text{ZnO})$ bzw. $E_F^p(\text{CuSCN}) \approx E_V(\text{CuSCN})$. Die maximale Leerlaufspannung ergibt sich aus der Differenz dieser Energieniveaus zu:

$$U_{LL,max} = \frac{1}{q}(E_L(\text{ZnO}) - E_V(\text{CuSCN})) \quad , \quad (5.1)$$

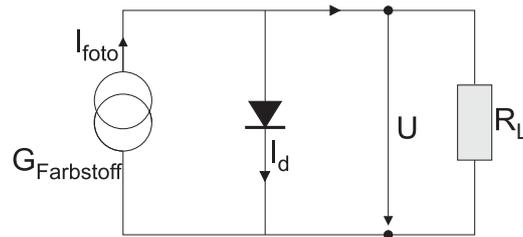


Abbildung 5.3: Ersatzschaltbild einer idealen farbstoffsensibilisierten Solarzelle, in der ein ZnO/CuSCN-Kontakt unberücksichtigt bleibt.

wobei q die Elementarladung ist [134]. Die Kante des Leitungsbandes von ZnO liegt bei $-4,2$ eV relativ zum Vakuum [122]. Nimmt man für die Valenzbandkante des CuSCN einen Wert von $-4,9$ eV an [135], dann erhalten wir eine maximale Fotospannung von $0,7$ V.

5.2 Fotovoltaische Charakterisierung

Die zwei verbreitetsten Methoden zur Charakterisierung von Solarzellen sind Strom-Spannungsmessungen unter simuliertem Sonnenlicht und wellenlängenabhängige Fotostrommessungen (engl.: incident photon to current efficiency, IPCE).

5.2.1 Die thermodynamisch ideale DSSC

Bei einer idealen DSSC kontaktiert der Farbstoff sowohl ZnO als auch CuSCN. Zwischen ZnO und CuSCN hingegen besteht kein direkter Kontakt. Das entsprechende Ersatzschaltbild wird in Abbildung 5.3 gezeigt. Der Farbstoff liefert einen Generationsstrom I_{foto} , er wird im Schaltbild durch einen Generator repräsentiert und nimmt mit steigender Beleuchtungsstärke zu. Eine parallel zum Generator geschaltete Diode berücksichtigt die Verluste, die durch Ladungsträgerrekombination im Farbstoff auftreten. Aus der Differenz von Generationsstrom I_{foto} und Diodenstrom $I_{Farbstoff}$ ergibt sich der externe Strom. In der idealen Solarzelle bleiben Verluste an einem ZnO/CuSCN-Kontakt oder CuSCN/ITO- bzw. ZnO/Metall-Kontakt unberücksichtigt. Der Widerstand R_L im Schaltbild gibt den Lastwiderstand an.

5.2.2 Die reale DSSC

In einer realen DSSC besteht ein Kontakt zwischen ZnO und CuSCN. Es treten Verlustströme über den ZnO/CuSCN-Kontakt auf, gegenüber denen der Verluststrom über den Farbstoff vernachlässigt werden kann. Statt einer Diode, die die Rekombination im Farbstoff berücksichtigt, besitzt das modifizierte Ersatzschaltbild entsprechend eine Diode des ZnO/CuSCN-Kontakts (Abb. 5.4).

Der im Farbstoff generierte Strom I_{foto} fließt zum Teil als Diodenstrom I_{diode} über den pn-Übergang des ZnO/CuSCN-Kontakts und zum Teil über die solarzelleninternen Widerstände. Der interne, serielle Widerstand R_S setzt sich aus dem ohmschen Widerstand des ZnO (R_{ZnO}) und

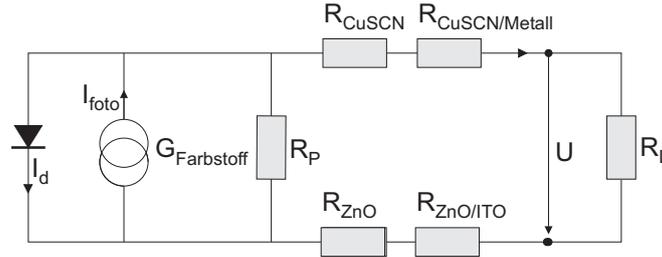


Abbildung 5.4: Ersatzschaltbild einer realen farbstoffsensibilisierten Solarzelle in der ein ZnO/CuSCN-Kontakt und die ohmschen Widerstände von ZnO und CuSCN berücksichtigt werden.

des CuSCN (R_{CuSCN}), sowie dem Widerstand des ZnO/Metall-Kontakts ($R_{ZnO/Metall}$) und des CuSCN/ITO-Kontakts ($R_{CuSCN/ITO}$) zusammen. Ein Parallelwiderstand R_P berücksichtigt mögliche Verlustwiderstände.

Anhand dieses Ersatzschaltbilds ergibt sich eine I-U-Kennlinie, die durch folgende Gleichung beschrieben werden kann [136]:

$$I(U) = I_{foto} - I_d \left[\exp \left(\frac{q \cdot (U - I(U) \cdot R_S)}{n_{diode} \cdot k_B T} \right) - 1 \right] - \frac{U - I(U) \cdot R_S}{R_P} \quad (5.2)$$

Dabei ist n_{diode} der Idealitätsfaktor der Diode und I_d der Dunkelstrom. Normalerweise ist der Parallel-Widerstand R_P sehr viel größer als der Serien-Widerstand R_S . Unter diesen Voraussetzungen lässt sich die Gleichung 5.2 zu

$$I(U) = I_{foto} - I_d \left[\exp \left(\frac{q \cdot (U - I(U) \cdot R_S)}{n_{diode} \cdot k_B T} \right) - 1 \right] \quad (5.3)$$

vereinfachen.

Aus den I-U-Kennlinien lassen sich folgende Parameter, die in Abb. 5.5 veranschaulicht sind, bestimmen:

Kurzschlussstrom I_{KS} :

Der Kurzschlussstrom ist der Strom, der bei $U = 0$ V fließt:

$$I_{KS} = I_{SC} - I_d \left[\exp \left(\frac{q \cdot I \cdot R_S}{n_{diode} \cdot k_B T} \right) - 1 \right] \quad (5.4)$$

Leerlaufspannung U_{LL} :

Die Leerlaufspannung ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Kurve mit der x-Achse. Hier fließt kein Strom durch die Solarzelle ($I = 0$ A):

$$U_{LL} = n_{diode} \cdot k_B T \cdot \ln \left(\frac{I_{foto}}{I_d} - 1 \right) \quad (5.5)$$

Maximum Power Point P_m :

Die Leistung, die von einer Solarzelle bei einer bestimmten Spannung abgegeben wird, entspricht

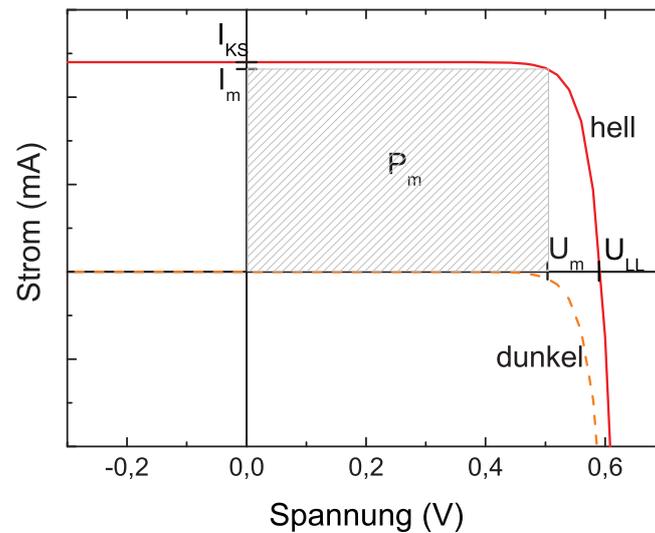


Abbildung 5.5: I-U-Kennlinien einer Solarzelle im Dunkeln (orange) und unter Beleuchtung (rot).

dem Produkt dieser Spannung und dem Strom, der bei dieser Spannung fließt:

$$P(U) = U \cdot I(U) \quad . \quad (5.6)$$

Variiert man die Spannung zwischen 0 und U_{LL} , so wird der Punkt P_m , an dem die Leistung maximal ist, als Arbeitspunkt bezeichnet. Die dazugehörigen Spannungs- und Stromwerte werden entsprechend mit U_m und I_m bezeichnet. Dies sind die optimalen Betriebsbedingungen einer Solarzelle.

Füllfaktor FF:

Der Füllfaktor ist ein Maß für die Qualität der Solarzelle und gibt das Verhältnis von P_m zu $U_{LL} \cdot I_{KS}$ wieder:

$$FF = \frac{P_m}{U_{LL} \cdot I_{KS}} = \frac{I_m \cdot U_m}{U_{LL} \cdot I_{KS}} \quad . \quad (5.7)$$

Für einen hohen Füllfaktor sollte die Solarzelle einen geringen Serienwiderstand besitzen.

Wirkungsgrad η :

Der Wirkungsgrad einer Solarzelle ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\eta = \frac{U_m \cdot I_m}{P_{in}} = \frac{U_{LL} \cdot I_{KS}}{P_{in}} \cdot FF \quad . \quad (5.8)$$

Hierbei handelt es sich um den entscheidenden Parameter bei der Charakterisierung einer Solarzelle, da durch ihn angegeben wird, wie viel der einfallenden Sonnenenergie P_{in} tatsächlich in elektrische Energie umgewandelt wird.

5.2.3 IPCE Messungen

Die Sensitivität einer Solarzelle ist von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes abhängig. Die IPCE (engl.: incident photon to current efficiency) gibt das Verhältnis zwischen den generierten Elektronen und den einfallenden Photonen an:

$$IPCE(\lambda) = \frac{n_{Elektronen}(\lambda)}{n_{Photonen}(\lambda)} = \frac{I_{KS}(\lambda)/e}{P_{in}(\lambda)/h \cdot \nu} = 1240 \cdot \frac{I_{KS}(\lambda)}{\lambda \cdot P_{in}(\lambda)}, \quad (5.9)$$

wobei $I_{KS}(\lambda)$ der Kurzschlussstrom bei der Wellenlänge λ und $P_{in}(\lambda)$ die Leistung des einfallenden Lichts bei dieser Wellenlänge ist.

Da Faktoren wie die Leerlaufspannung und der Füllfaktor bei der Berechnung der IPCE-Werte unberücksichtigt bleiben, sind diese generell deutlich größer als die erzielten Wirkungsgrade.

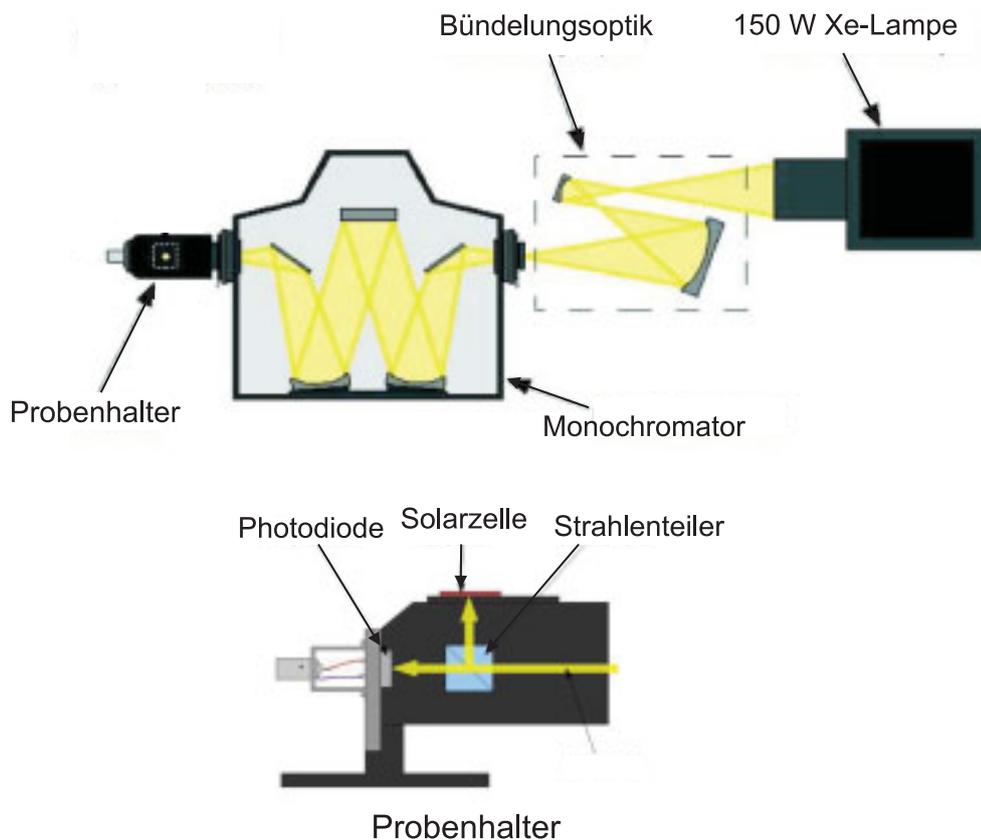


Abbildung 5.6: oben: Schematische Skizze des Aufbaus und des Strahlengangs des Solarzellen-Messplatzes. unten: Schematische Skizze des Probenhalters mit Strahlenteiler und Fotodiode.

5.3 Messplatz

Um die Solarzellen zu charakterisieren, wurde der in Abbildung 5.6 dargestellte Aufbau realisiert. Als Lichtquelle diente eine 150 W Xe-Lampe, deren Spektrum annähernd das Spektrum der Sonne abdeckt. Bei der Xe-Lampe handelt es sich um eine Gasentladungslampe, die in ein Lampengehäuse der Firma Müller eingebaut ist. Das Licht gelangt durch eine Kondensorlinse aus dem Lampengehäuse und wird über zwei Hohlspiegel in den Monochromator eingekoppelt. Bei dem Monochromator handelt es sich um den Typ HR250 der Firma Horiba Jobin Yvon mit einem 1200 Linien/mm Gitter, das über einen Schrittmotor angesteuert wird. Am Ausgang des Monochromators befindet sich der Probenhalter auf dem die zu vermessene Solarzelle positioniert wird. Ein halbdurchlässiger Spiegel teilt den aus dem Monochromator kommenden Strahl in zwei Strahlen gleicher Intensität auf. Ein Strahl geht durch den Spiegel durch und trifft auf eine Si-Fotodiode (Typ S1338-BQ, Hamamatsu), der andere wird senkrecht nach oben in Richtung Solarzelle ablenkt. So können die Solarzellenparameter wellenlängenabhängig gemessen werden und gleichzeitig die Intensität des einfallenden Lichts über die Fotodiode bestimmt werden. Bei Messungen unter weißem Licht wird vor den Messungen zunächst die Intensität des einfallenden Strahls bestimmt. Dazu wird mit der Fotodiode die einfallende Intensität wellenlängenabhängig gemessen und anschließend über alle Wellenlängen integriert. Im Laufe der Zeit hat die Lampenintensität von 50 auf 8 mW/cm² abgenommen, so dass auch die gemessenen Kurzschlussströme proportional zur einfallenden Lichtintensität entsprechend abnehmen. Um die gemessenen Werte aller Solarzellen trotzdem miteinander vergleichen zu können, wurde die Empfindlichkeit S_{KS} eingeführt, die folgendermaßen definiert ist:

$$S_{KS} = \frac{I_{KS}}{\text{Lampenleistung}} \quad . \quad (5.10)$$

Zum internationalen Vergleich von Solarzellen werden diese mit einer Lichteinstrahlung gemäß des AM 1,5g-Spektrums charakterisiert. Dies entspricht einer einfallenden Leistung von 100 mW/cm².

5.4 Herstellungsprozesse

Die DSSC-Herstellung setzt sich im Wesentlichen aus vier Prozessschritten zusammen:

- Herstellung der ZnO-Nanosäulen auf ITO beschichtetem Glas
- Aufbringen des Farbstoffs
- Aufbringen des CuSCN
- Aufbringen der Metallkontakte.

In diesem Abschnitt werden die einzelnen Prozessschritte erläutert und die verwendeten Materialien vorgestellt.

5.4.1 Elektroden

Der Abtransport der im Farbstoff erzeugten Elektronen geschieht über ZnO-Nanosäulen, die die Elektronen zur ITO-Elektrode transportieren. Ein großer Vorteil der nasschemisch hergestellten ZnO-Nanosäulen ist die nanokristalline Schicht, die sich an der Grenzfläche zum Substrat ausbildet und mögliche Kurzschlüsse des CuSCN zum ITO verhindert. Durch die Größe der ZnO-Oberfläche wird die Fläche der Farbstoffschicht vorgegeben und damit maßgeblich die Absorption beeinflusst. Um den Einfluss der Morphologie der ZnO-Nanosäulen auf die Eigenschaften der Solarzellen zu untersuchen, wurden ZnO-Nanosäulen unterschiedlicher Länge hergestellt. Dazu wurden Proben mit ein, zwei oder drei Wachstumszyklen in einer 0,025 mol/l Wachstumslösung bei 90 °C und einer Wachstumszeit von 3 h je Zyklus hergestellt. Die erhaltenen Nanosäulen-Längen lagen bei $1,8 \pm 0,27 \mu\text{m}$ (1 Zyklus), $3,8 \pm 0,33 \mu\text{m}$ (2 Zyklen) und $5,5 \pm 0,35 \mu\text{m}$. Für die Prozessierung der DSSCs wurden die $30 \times 40 \text{ mm}^2$ großen, mit ZnO-Nanosäulen beschichteten ITO-Substrate in $10 \times 10 \text{ mm}^2$ große Probenstücke zerteilt.

Die Gegenelektrode besteht aus kreisförmigen Ti/Au-Kontakten mit einem Durchmesser von 0,5 mm, die auf die CuSCN-Schicht aufgebracht werden. Dies geschieht mittels Elektronenstrahlverdampfen durch eine Schattenmaske. Dabei wurden Schichtdicken von 20 nm Ti und 200 nm Au verwendet. Die Fläche der Kontaktfläche wurde als Solarzellenfläche angenommen. Später in der Arbeit wird gezeigt, dass die CuSCN-Schicht Risse aufweist, die eine Leitfähigkeit in lateraler Richtung verschlechtern bzw. komplett unterbinden. Daher wird angenommen, dass Ladungsträger, die nicht im Gebiet unterhalb der Kontaktfläche generiert werden, sondern im umliegenden Bereich nur zu einem unwesentlichen Teil in diesen Bereich wandern und zum Strom beitragen.

5.4.2 Farbstoff

Bei dem verwendeten Farbstoff handelt es sich um den Rutheniumkomplex Ru 535 bis-TBA (alter Name N719), der von der Firma Solaronix bezogen wurde. Die molekulare Summenformel lautet $\text{C}_{58}\text{H}_{86}\text{O}_8\text{N}_8\text{S}_2\text{Ru}$. Die entsprechende Strukturformel ist in Abbildung 5.7(a) dargestellt. Es wurde dieser Farbstoff ausgewählt, da er bereits erfolgreich für die Herstellung TiO_2 -basierter DSSCs eingesetzt wurde. Die Werte für HOMO und LUMO sind -5,61 eV (HOMO) und -3,25 eV (LUMO) [137]. Das Absorptionsmaximum von Ru 535 bis-TBA ist mit einem Wert von 530 nm dem Maximum des Sonnenlichts angepasst, um die Nutzung des vorhandenen Sonnenlichts zur Umwandlung in elektrische Energie zu optimieren (Abb. 5.7(b)). Da Ru 535 bis-TBA hygroskopisch ist, sollte man den Farbstoff möglichst trocken lagern. In der fertigen Solarzelle ist der Farbstoff durch das aufgebraute CuSCN von der Umgebungsfeuchtigkeit weitestgehend abgeschirmt. Ab einer Temperatur von 180° C erfährt der Farbstoff einen Phasenübergang, bei dem er zerfällt. Aus diesem Grund sollte bei der Herstellung der DSSC diese Temperatur nicht überschritten werden [138].

Die Adsorption des Farbstoffs an der ZnO-Oberfläche erfolgt durch dessen Carbonsäuregruppen. Der Farbstoff deprotoniert, d.h. die Carbonsäuregruppen geben ihr H-Atom an die Lösung ab und

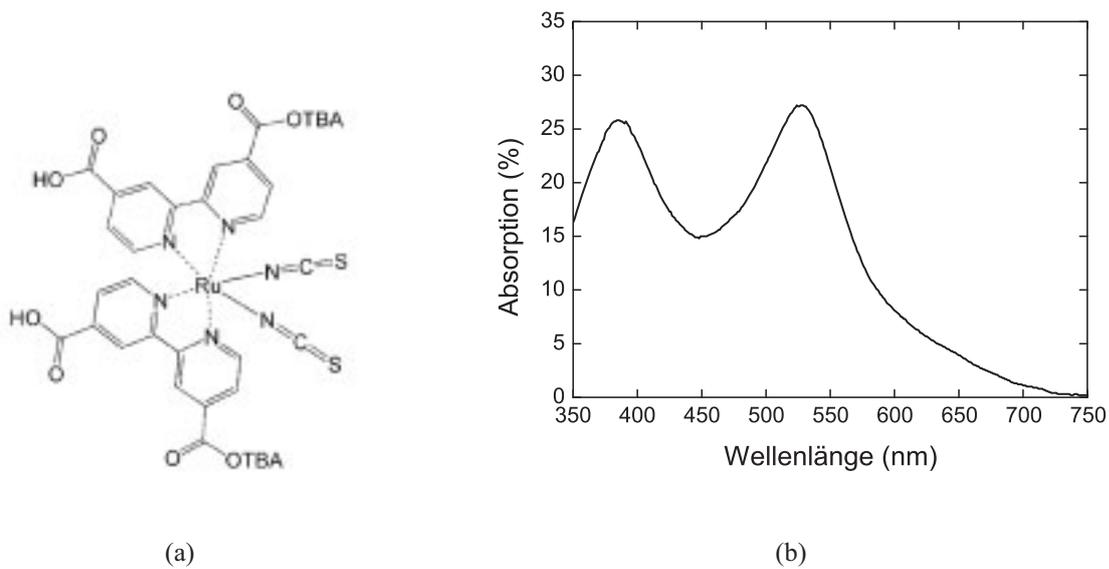


Abbildung 5.7: (a) Strukturformel und (b) Absorptionsspektrum des Farbstoffs Ru 535 bis-TBA [139].

können Esterbrücken mit der Oberfläche des Metalloxids eingehen. Dies ermöglicht eine starke Anbindung und eine gute elektronische Verbindung des Farbstoffs mit dem Halbleiter. Darüber hinaus wird dadurch eine Auswaschung während nachfolgender Prozessschritte verhindert, und die gute elektronische Bindung fördert die Elektroneninjektion in das ZnO [140].

Für die Herstellung einer 0,2 mmol/l-Ru 535 bis-TBA-Lösung werden 23,754 mg des Farbstoffs in reinem Ethanol gelöst. Um den Farbstoff auf die hergestellten ZnO-Nanosäulen aufzubringen, wird die Probe komplett in die ethanolische Farbstofflösung getaucht. Um eine Verflüchtigung des Ethanols während des Vorgangs zu minimieren, wurde die Petrischale durch eine zweite abgedeckt. Nach der Entnahme wird die Probe mit Ethanol gespült, um den nicht adsorbierten Farbstoff zu entfernen. Die Probe besitzt nach der Adsorption des Farbstoffs eine rot-lila Färbung.

Um die optimale Eintauchzeit zu erhalten, wurde eine Probe, die mit einem Wachstumszyklus hergestellt wurde, zwischen 1 und 2,5 h bei einer Temperatur von 80 °C in die Farbstoff-Lösung eingetaucht und die optische Transmission an den mit Farbstoff bedeckten ZnO-Nanosäulen auf ITO gemessen. Die Messungen wurden an dem Solarzellen-Messplatz durchgeführt, indem direkt hinter die Solarzellen eine Fotodiode positioniert und die transmittierte Leistung gemessen wurde. In Abbildung 5.8(a) werden die Transmissions-Messungen der entsprechenden Proben mit der Transmission von reinem ITO beschichteten Glas, sowie mit der von ZnO-Nanosäulen auf ITO verglichen. Oberhalb der Absorptionskante von ungefähr 300 nm liegt die Transmission für das Substrat im Bereich zwischen 85 und 90 %. Für das Transmissionsspektrum vom Substrat mit ZnO-Nanosäulen verschiebt sich die Absorptionskante zu 380 nm, was im Bereich der Bandlücke von ZnO liegt. Außerdem gibt es einen erheblichen Abfall der Transmission auf 25 % für Wellenlängen oberhalb der Absorptionskante. Dies liegt hauptsächlich an der Streuung des Lichts

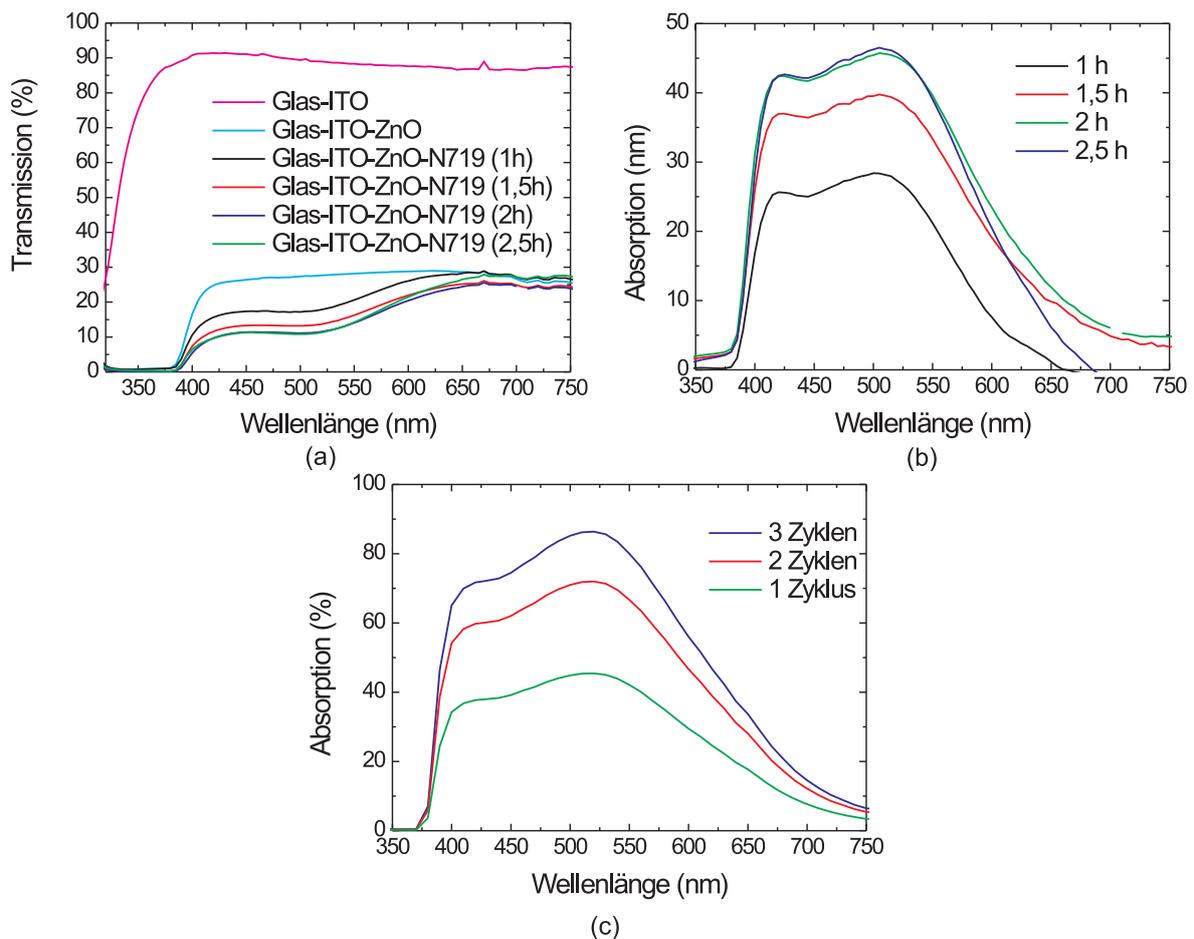


Abbildung 5.8: (a) Transmissionspektren von reinem ITO beschichtetem Glas, plus ZnO-Nanosäulen, plus Farbstoffummantelung nach unterschiedlichen Eintauchzeiten. (b) Absorptionsspektren des Farbstoffs bei ZnO-Ummantelung mit unterschiedlichen Eintauchzeiten. (c) Absorptionsspektren des Farbstoffs der ZnO-Nanosäulen-Ummantelung, die mit ein, zwei oder drei Wachstumssyklen hergestellt wurden (Eintauchzeit 2 h bei 80 °C).

an den Nanosäulen. In diesem Fall kann dies der Mie-Streuung zugeordnet werden, da die Größe der Nanosäulen in der gleichen Größenordnung liegt wie die Wellenlänge des einfallenden Lichts. Farbstoff ummantelte ZnO-Nanosäulen zeigen zusätzlich eine Abnahme der Transmission zwischen 400 und 700 nm. Die Absorption des Farbstoffs kann berechnet werden, indem man die transmittierte Intensität der farbstoffummantelten Nanosäulen durch die transmittierte Intensität der unbeschichteten Nanosäulen teilt und diesen Quotienten von 100 abzieht. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Abbildung 5.8(b) zusammengefasst. Das Absorptionsmaximum der erhaltenen Spektren liegt bei 510 nm. Mit zunehmender Eintauchzeit bis zu 2 h steigt die Absorption an, da mit der Zeit immer mehr Farbstoff-Moleküle an der ZnO-Oberfläche adsorbiert werden. Sie erreicht am Absorptionsmaximum einen Wert von 46 %. Bei einer Eintauchzeit von 2,5 h wird

keine weitere Verbesserung der Absorption beobachtet; tatsächlich nimmt die Absorption oberhalb von 570 nm sogar ab. Es scheint, dass nach einer Eintauchzeit von 2 h bei 80 °C bereits die komplette ZnO-Oberfläche mit Farbstoffmolekülen bedeckt ist.

Tabelle 5.1: Einfluss der Eintauchzeit auf die Solarzellenparameter.

Probe	Eintauchzeit (h)	S_{KS} (10^{-3} A/W)	U_{LL} (V)	η (%)
NC395	1	1,71	0,28	0,06
NC395	1,5	1,67	0,30	0,06
NC395	2	2,29	0,28	0,07
NC395	2,5	1,83	0,28	0,06

Die mit Farbstoff beschichteten Proben wurden zu weiteren Untersuchungen mit CuSCN beschichtet und mit Metallkontakten versehen. Die gemessenen Solarzellenparameter sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Mit steigender Eintauchzeit nimmt die Empfindlichkeit der Solarzelle zu, erreicht nach zwei Stunden einen maximalen Wert von $2,29 \cdot 10^{-3}$ A/W und nimmt für längere Eintauchzeiten wieder ab. Die Zunahme der Empfindlichkeit steht in direktem Zusammenhang mit der Absorption. Je mehr Photonen absorbiert werden, desto mehr Ladungsträger werden generiert und der Strom nimmt zu. Wird die Farbstoffschicht allerdings dicker als eine Monolage, müssen sich die erzeugten Ladungsträger zunächst durch die Farbstoffschicht bewegen, bevor sie ins ZnO bzw. CuSCN injiziert werden können. Während des Transports durch den Farbstoff können die erzeugten Elektron-Loch-Paare wieder rekombinieren und gehen damit für den Fotostrom verloren. Längere Eintauchzeiten für eine Verbesserung der Absorption sind daher nicht sinnvoll.

Stattdessen wurden längere ZnO-Nanosäulen für die Herstellung der DSSCs eingesetzt. Der Einfluss der Länge auf die Absorption wurde unter Verwendung der optimalen Eintauchzeit von 2 h bei einer Heizplattentemperatur von 80 °C untersucht. Es wurden ZnO-Nanosäulen, die mit einem, zwei oder drei Wachstumszyklen hergestellt wurden, miteinander verglichen. Die nach der Farbstoffbeschichtung erhaltenen Absorptionsspektren sind in Abbildung 5.8 zusammengefasst. Wie zu erwarten, nimmt die Absorption mit zunehmender Zyklenzahl zu. Sie erreicht für Proben, die mit drei Zyklen hergestellt wurden, ein Maximum von 85 %.

5.4.3 Löcherleiter

Bei CuSCN (Kupfer(I)-thiocyanat) handelt es sich um einen anorganischen p-Halbleiter, welcher in der DSSC als Löcherleiter eingesetzt wird. Genau wie ZnO besitzt CuSCN eine große Bandlücke von 3,4 eV und ist damit für sichtbares Licht ($\lambda > 365$ nm) transparent. Überdies ist CuSCN sowohl unter normalen atmosphärischen Bedingungen als auch unter dem Einfluss von starker UV-Strahlung stabil, was es zu einem guten Kandidaten für DSSC-Anwendungen macht. Durch

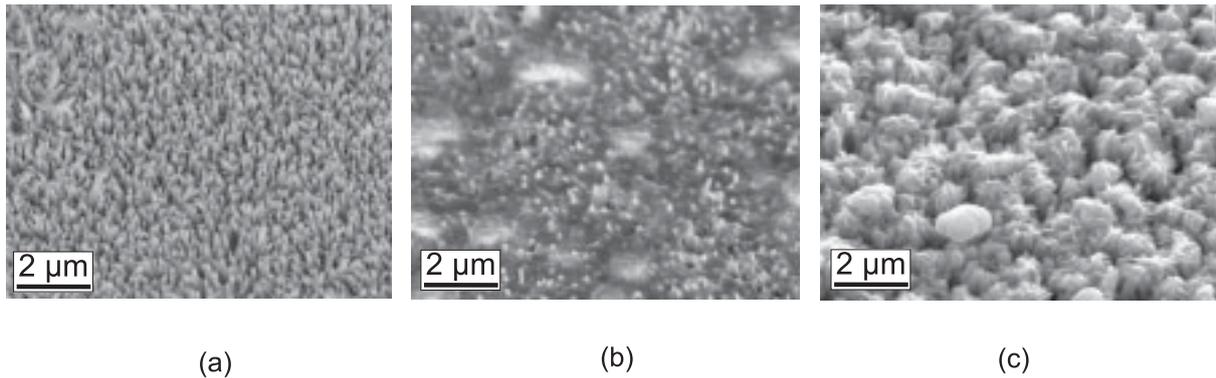


Abbildung 5.9: REM-Aufnahmen der farbstoffummantelten ZnO-Nanosäulen nach dem Aufschleudern der CuSCN-Lösung. (a) 1000 U/min, 20 Wiederholungen, Intervall = 30 s; (b) 1000 U/min, 40 Wiederholungen, Intervall = 30 s; (c) 400 U/min, 20 Wiederholungen, Intervall = 30 s.

seine gute Löslichkeit in Di-n-propylsulfid kann es aus der flüssigen Phase auf die mit Farbstoff ummantelten ZnO-Nanosäulen aufgebracht werden.

Für die Herstellung einer CuSCN-Lösung in Di-n-propylsulfid werden 0,4 g CuSCN Feststoff in 40 ml Lösungsmittel gelöst. Dies bildet eine übersättigte Lösung, die einen Tag lang gerührt und dann zwei Tage stehen gelassen wird, damit sich der überschüssige Feststoff am Boden absetzen kann. Auf diesem Weg erhält man reproduzierbar eine an CuSCN gesättigte Lösung. Die Lösung wird dekantiert und anschließend mit einem Verhältnis von 1:13 verdünnt, um das Eindringen in die Nanosäulen-Zwischenräume zu verbessern.

Für das Aufbringen des CuSCN wurden drei verschiedene Aufbring-Methoden verwendet und auf ihre Einsatzfähigkeit getestet: Aufschleudern, Tauchen und Betropfen.

Aufschleudern

Die ersten Versuche wurden mit dem Aufschleuder-Prozess durchgeführt. Hierbei wurde die Probe mit 1-2 Tropfen CuSCN-Lösung benetzt und danach bei unterschiedlichen Umdrehungszahlen für 5 s geschleudert. Nach einer kurzen Trocknungspause von ca. 30 s wurde dieser Schritt wiederholt. Insgesamt gab es bis zu 40 Wiederholungen. Anschließend wurde die Probe 1 h bei 80 °C auf einer Heizplatte getrocknet.

Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Die ersten Versuch wurden mit 1000 U/min und insgesamt 20 Wiederholungen durchgeführt (Abb. 5.9(a)). Die REM-Aufnahme zeigt, dass kein CuSCN auf die Nanosäulen aufgebracht wurde. Auch nach einer Verdopplung von 20 auf 40 Wiederholungen konnte keine vollständige Bedeckung der ZnO-Nanosäulen mit CuSCN beobachtet werden (Abb. 5.9(b)). Stattdessen bildeten sich weiße Bereiche vor allem am Rand der Probe, die sich im REM als eine Anhäufung von großen CuSCN-Kristallen herausstellten. Um ein besseres Ergebnis zu erzielen, wurde die Umdrehungszahl auf 400 U/min verringert. Das Ergebnis nach 20 Wiederholungen ist in Abbildung 5.9(c) gezeigt. Es ist eine bessere

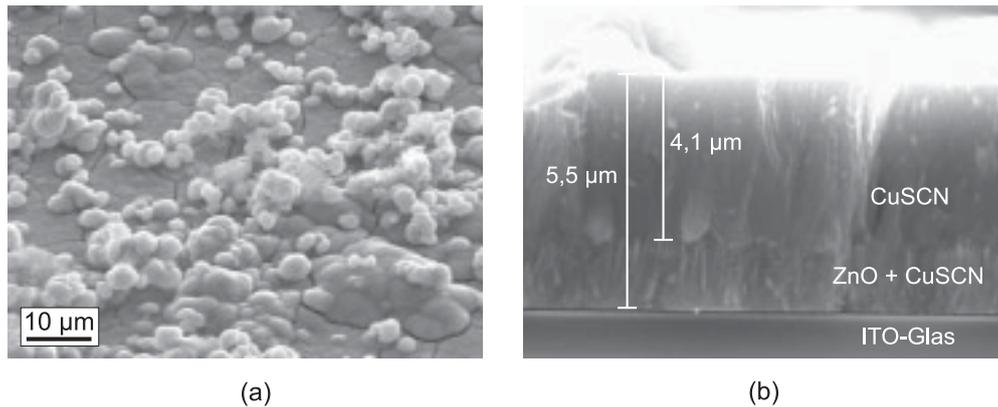


Abbildung 5.10: REM-Aufnahmen der CuSCN-Schicht nach der Tauchbeschichtung: (a) Draufsicht und (b) Ansicht des Querschnitts.

Bedeckung der ZnO-Nanosäulen zu erkennen. Doch bei dieser geringen Umdrehungszahl wurde bereits bei 20 Wiederholungen ein weißer Rand beobachtet und es waren wieder nicht alle Nanosäulen bedeckt. Diese Probe wurde trotzdem mit Metallkontakten versehen und elektrisch charakterisiert. Die I-U-Kennlinie zeigte einen linearen Verlauf unabhängig von der Beleuchtung. Das deutet auf einen Kurzschluss in der Solarzelle hin, der durch Metallkontakte auf den nicht bedeckten ZnO-Nanosäulen verursacht wird. Erhöht man die Anzahl der Wiederholungen, sind große Bereiche der Probe von weißem Niederschlag bedeckt, die im REM als Anhäufungen von großen CuSCN-Kristallen zu erkennen waren. Insgesamt haben die Versuche gezeigt, dass das Aufschleuder-Verfahren für das Aufbringen einer CuSCN-Schicht ungeeignet ist.

Tauchbeschichtung

Für die Tauchbeschichtung wurden die mit Farbstoff versehenen Proben in eine Petrischale gelegt, die sich auf einer 80 °C heißen Heizplatte befand. Die Petrischale wurde mit CuSCN-Lösung gefüllt bis die Probe vollständig in der Lösung eingetaucht war und einen überstehenden Flüssigkeitsspiegel von ca. 2 mm hatte. Die Probe befand sich so lange auf der Heizplatte bis das Lösungsmittel vollständig verdampft war.

Die REM-Aufnahmen an diesen Proben zeigen eine dichte Schicht, die allerdings Risse aufweist und auf der sich Ansammlungen kugelförmiger CuSCN-Kristalle befinden (Abb. 5.10(a)). Die Risse entstehen wahrscheinlich durch die Volumenabnahme des CuSCN-Films aufgrund des verdampften Lösungsmittels. Der im Lösungsmittel gelöste Feststoff wird dichter und zieht sich zusammen, wodurch es zur Rissbildung kommt. Die Seitenansicht zeigt eingebettete ZnO-Nanosäulen und eine Schichtdicke von insgesamt 5,5 µm (Abb. 5.10(b)). Die Schicht überragt damit die ZnO-Nanosäulen um etwas über 4 µm. Diese überschüssige Schicht ist nachteilig, da das CuSCN eine geringe Leitfähigkeit in der Größenordnung von $10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$ besitzt und damit den Transport der Löcher zur Elektrode erschwert [135].

Da bei diesem Verfahren sehr große Mengen an CuSCN-Lösung benötigt werden, gestaltet sich

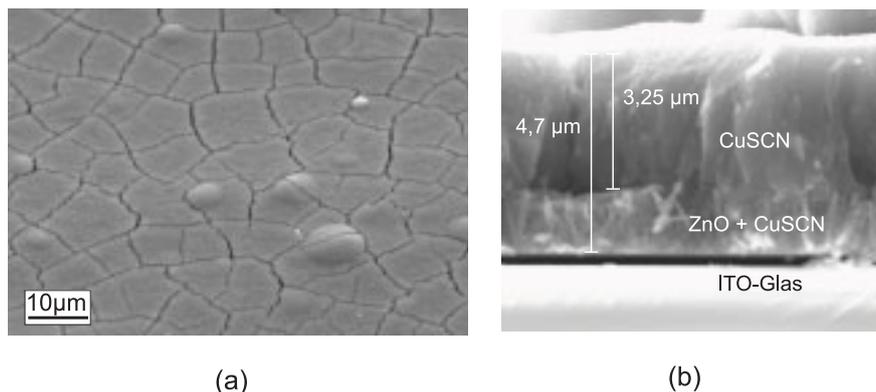


Abbildung 5.11: REM-Aufnahmen der CuSCN-Schicht nach der Tropfbeschichtung: (a) Draufsicht und (b) Querschnitt.

dieses Verfahren ineffektiv. Ein großer Teil des CuSCN bleibt in der Petrischale zurück und kann nicht weiter genutzt werden. Auch die Oberfläche mit den kugelförmigen CuSCN-Ansammlungen eignet sich nur bedingt für gute Metallkontakte. Der ausschlaggebende Punkt, der dieses Verfahren für die Herstellung von DSSCs untauglich macht, ist die hohe Dicke der erzeugten CuSCN-Schicht, die zu einem ineffektiven Ladungstransport innerhalb der Zelle führt.

Tropfbeschichtung

Eine weitere Möglichkeit, CuSCN auf die Proben aufzubringen, ist das Auftropfen der CuSCN-Lösung. Bei diesem Verfahren wird ein Tropftrichter mit einem Fassungsvermögen von 10 ml verwendet und über der Probe in einem Abstand von ca. 10 mm positioniert. Während des Tropfvorgangs befand sich die Probe auf einer 80 °C heißen Heizplatte. Nach und nach wurden einzelne Tropfen der CuSCN-Lösung auf die Proben aufgetropft. Der Zeitraum zwischen den Tropfen variierte dabei. Zunächst wurden Intervalle zwischen 10 und 20 s verwendet, später wurde zwischen den einzelnen Tropfen so lange gewartet, bis die Probe vollständig getrocknet war (ca. 35-40 s Wartezeit). Außerdem wurde die Anzahl der Tropfen zwischen 20 und 40 variiert. Nach dem Auftropfen der CuSCN-Lösung wurden die Proben zum Trocknen für 15 min auf der Heizplatte gelassen, um das restliche, noch in der Schicht befindliche, Lösungsmittel zu entfernen.

Die Ergebnisse der Proben, bei denen die CuSCN-Lösung mit Zeitintervallen zwischen 10 und 20 s aufgetropft wurden, waren nicht reproduzierbar. So waren Proben die mit 25 Tropfen hergestellt wurden, teilweise vollständig bedeckt, teilweise waren noch große Bereiche von ZnO-Nanosäulen vollständig frei von CuSCN. Erst bei Verwendung von 40 Tropfen konnte bei allen Proben eine dichte CuSCN-Schicht erzielt werden. Eine repräsentative REM-Aufnahme der Probenoberflächen nach dem Auftropfen ist in Abbildung 5.11(a) dargestellt. Die bereits bei der Tauchbeschichtung beobachteten Risse in der CuSCN-Schicht treten auch bei diesem Aufbringungsverfahren auf. Allerdings ist die Oberfläche frei von kugelförmigen CuSCN-Kristallen und somit besser geeignet für das Aufdampfen von Metallkontakten. In Abbildung 5.11(b) ist der Querschnitt

Tabelle 5.2: Einfluss der CuSCN-Schichtdicke auf die Solarzellenparameter.

Probe	Anzahl der Tropfen	S_{KS} (10^{-3} A/W)	U_{LL} (V)	R_S ($k\Omega\text{cm}^2$)	η (%)
NC361	40	1,78	0,11	5	0,02
NC361	25	3,44	0,20	3	0,08

einer derartigen Schicht gezeigt. Auch mit der Tropfbeschichtung ist es möglich, ZnO-Nanosäulen vollständig in CuSCN einzubetten. Aber auch hier befindet sich oberhalb der Nanosäulen eine CuSCN-Schicht, die im gezeigten Beispiel eine Dicke von über $3 \mu\text{m}$ besitzt. Die Schichtdicken variieren auch bei gleicher Tropfenzahl zwischen 600 nm und $3,5 \mu\text{m}$ und unterstreichen damit die relativ schlechte Reproduzierbarkeit der verwendeten Methode.

Wurde allerdings zwischen den Tropfen so lange gewartet, bis die Probenoberfläche getrocknet war, konnten reproduzierbarere Ergebnisse erzielt werden. Bereits nach 25 Tropfen sind bei allen Proben eine dichte CuSCN-Schicht und eingebettete ZnO-Nanosäulen zu beobachten. Die Dicke der überstehenden CuSCN-Schicht variierte weniger stark zwischen 500 nm und $2 \mu\text{m}$. Allerdings wies die entstandene CuSCN-Oberfläche wieder Risse auf. Nach einer Beschichtung mit insgesamt 40 Tropfen waren Schichtdicken zwischen $1,5$ und $3 \mu\text{m}$ oberhalb der Nanosäulen zu beobachten. Um eine zu dicke CuSCN-Schicht zu vermeiden, wurde die Anzahl der Tropfen auf 20 reduziert. Unter diesen Bedingungen waren bei einigen Proben jedoch kleine Bereiche unbedeckter Nanosäulen zu erkennen. Außerdem wiesen die bedeckten Bereiche wieder eine überstehende CuSCN-Schicht mit Schichtdicken zwischen 500 nm und $1,7 \mu\text{m}$ auf.

Um den Einfluss der CuSCN-Schicht auf die Eigenschaften der Solarzelle zu untersuchen, wurde eine Probe mit 25 und eine andere mit 40 Tropfen CuSCN-Lösung unter ansonsten gleichen Bedingungen hergestellt. Dabei wurden Stücke der Probe NC361 verwendet, die mit einem Wachstumszyklus hergestellt und 2 h bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ in die Ru-Lösung getaucht wurden. Die Proben zeigten in beiden Fällen eingebettete ZnO-Nanosäulen und eine ca. 800 nm (25 Tropfen) bzw. $2 \mu\text{m}$ (40 Tropfen) dicke, überstehende CuSCN-Schicht. In Tabelle 5.2 sind die gemessenen Werte der beiden Solarzellen zusammengefasst. Man sieht, dass die Solarzelle mit weniger CuSCN deutlich bessere Werte für alle Solarzellenparameter aufweist. Sowohl U_{LL} als auch S_{KS} sind bei dieser Probe um einen Faktor zwei größer und führen zu einem viermal größeren Wirkungsgrad. Da der einzige Unterschied dieser beiden Proben in der unterschiedlichen CuSCN-Schichtdicke liegt, ist davon auszugehen, dass hier die Ursache für die schlechteren Werte zu finden ist. Wie bereits erwähnt, besitzt CuSCN eine sehr schlechte Leitfähigkeit, wodurch der Serienwiderstand in der Solarzelle in dem gezeigten Beispiel von 3 auf $5 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ aufgrund der zunehmenden Schichtdicke ansteigt. Außerdem wird Licht, welches nicht im Farbstoff absorbiert wird, am Ti/Au-Kontakt des CuSCN reflektiert, es kann zur Farbstoffschicht gelangen, und dort absorbiert werden. Aufgrund der rissigen CuSCN-Schicht werden Photonen in der CuSCN-Schicht teilweise gestreut und gelangen dann nicht zum Farbstoff. Ist die CuSCN-Schicht dicker wird der Weg des reflektierten Lichts

länger und es tritt mehr Streuung auf. Das führt dazu, dass weniger reflektierte Photonen zum Farbstoff gelangen, absorbiert werden und zum Kurzschlussstrom beitragen. Aus einer damit verbundenen geringeren Ladungsträgerinjektion ins ZnO bzw. CuSCN resultieren Quasiferminiveaus, die weiter unterhalb der jeweiligen Bandkanten liegen und damit zu den beobachteten kleineren Leerlaufspannung der dickeren CuSCN-Schicht führen (siehe Kap. 5.1).

Trägt man den Serienwiderstand über die Schichtdicke auf, kann man eine grobe Abschätzung der Leitfähigkeit des CuSCN machen. Dabei werden der Widerstand über die ZnO-Nanosäulen und das ITO vernachlässigt, da diese eine sehr gute Leitfähigkeit besitzen. Aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der y-Achse lässt sich der Kontaktwiderstand abschätzen, der eine Summe aus den einzelnen Kontaktwiderständen ist. Aus den Daten ergibt sich ein Kontaktwiderstand $1,7 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, woraus sich für die $2 \text{ }\mu\text{m}$ dicke CuSCN-Schicht allein ein Widerstand von $(5 \text{ k}\Omega\text{cm}^2 - 1,7 \text{ k}\Omega\text{cm}^2) = 3,3 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ ergibt. Anhand der Gleichung 4.6 ergibt sich ein spezifischer Widerstand von $1,65 \text{ M}\Omega\text{cm}$ bzw. eine spezifische Leitfähigkeit von $6 \cdot 10^{-7} (\Omega\text{cm})^{-1}$. Dieser Wert ist sehr viel kleiner als der Literaturwert von $10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$ [135]. Der hohe Widerstand wird wahrscheinlich durch die rissigen Schichtqualität entstehen.

Verglichen mit den anderen Aufbringmethoden liefert die Tropfbeschichtung die besten Ergebnisse bei einer optimalen Nutzung der CuSCN-Lösung. Daher wurde für die Herstellung von DSSCs auf dieses Verfahren zurückgegriffen. Dennoch ist es auch mit dieser Methode schwierig, reproduzierbare Schichten zu erhalten. Zudem erhält man eine zu dicke CuSCN-Schicht, die aufgrund der geringen Leitfähigkeit des CuSCN zu einem schlechteren Ladungstransport führen kann. Diese Tatsachen erschweren oftmals den direkten Vergleich von Solarzellen, bei denen einzelne Parameter variiert wurden. Ein Problem für die späteren elektrischen Messungen unter Verwendung von Messspitzen stellt außerdem die rissige CuSCN-Oberfläche dar. Es hat sich bei den Messungen herausgestellt, dass die mit der Spitze kontaktierte Oberfläche nicht immer mit der Fläche des Metallkontakts übereinstimmt [141]. Dadurch besteht die Möglichkeit, dass die anhand der Metallfläche berechnete Stromdichte niedriger ist als die tatsächliche Stromdichte, was zu einem geringeren berechneten Wirkungsgrad führt.

5.5 Ergebnisse

Auf Basis der optimierten Prozessschritte wurde eine Solarzelle unter folgenden Bedingungen hergestellt:

- ZnO-Nanosäulen - drei Wachstumszyklen
- Farbstoff - 2 h Eintauchen in Ru-Lösung bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$
- CuSCN - Tropfbeschichtung mit 25 Tropfen bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$, zwischen jedem Tropfen warten bis der vorherige getrocknet war.

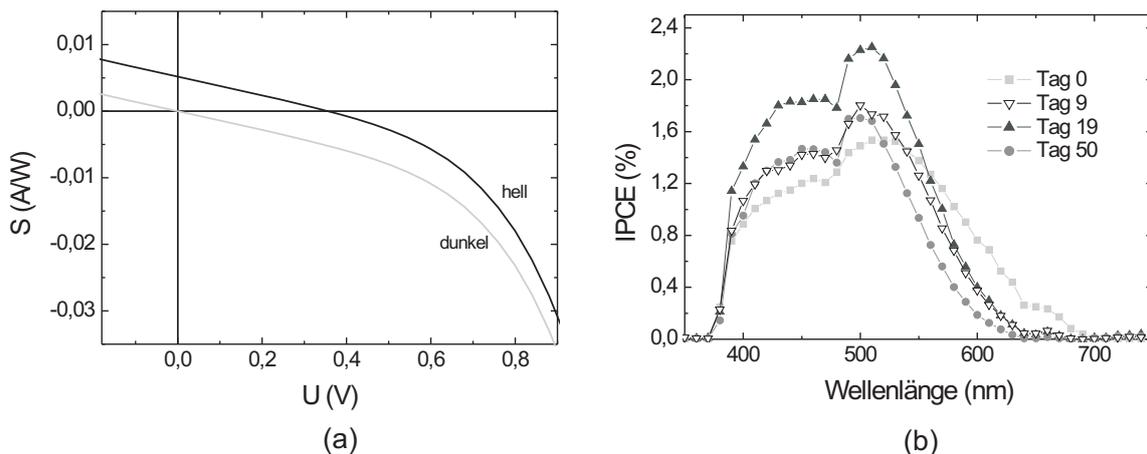


Abbildung 5.12: (a) Kennlinie einer optimierten DSSC. (b) Wellenlängenabhängige IPCE-Messungen dieser Probe nach unterschiedlichen Lagerungszeiten unter Vakuum.

Die für diese Probe unter Beleuchtung und im Dunklen gemessenen I-U-Kennlinien sind in Abbildung 5.12(a) dargestellt. Es konnten eine Empfindlichkeit von $5,2 \cdot 10^{-3}$ A/W und eine Leerlaufspannung von 0,34 V abgelesen werden. Aus der maximalen Leistung wurde ein Füllfaktor von 27 % und ein Wirkungsgrad von 0,10 % berechnet.

Außerdem wurden wellenlängenabhängige I-U-Kennlinien unter monochromatischer Beleuchtung aufgenommen. Aus den gemessenen Kurzschlussströmen wurden unter Verwendung der Gleichung 5.9 IPCE-Werte berechnet und über der Wellenlänge aufgetragen. Es wurden IPCE-Spektren nach unterschiedlichen Lagerungszeiten aufgenommen und miteinander verglichen (siehe Abb. 5.12(b)). Die Spektren zeigen ein Maximum bei 510 nm nahe des Absorptionsmaximums des Farbstoffs und die IPCE-Kurve folgt weitestgehend dem Verlauf der gemessenen Absorptionsspektren (vgl. Abb. 5.8). Zwischen den Messungen wurde die DSSC in einem Exsikkator unter Vakuum ($\sim 10^{-3}$) gelagert. Man sieht, dass mit zunehmender Lagerungszeit die IPCE-Werte ansteigen und ein Maximum bei 2,2 % nach 19 Tagen erreichen. In Tabelle 5.3 sind die Wirkungsgrade dieser Zelle nach unterschiedlichen Lagerungszeiten zusammengefasst. Wie die IPCE-Werte steigt auch der Wirkungsgrad nach 19 Tagen von 0,10 auf 0,14 % an. Ähnliche Beobachtungen wurden für $\text{TiO}_2/\text{Farbstoff(N3)}/\text{CuSCN}$ -Solarzellen gemacht, die unter Argon oder Vakuum gelagert wurden, nicht aber für DSSCs, die mit einem flüssigen Elektrolyten hergestellt wurden. Dies deutet darauf hin, dass es sich um einen Einfluss der CuSCN-Schicht handelt. Eine mögliche Ursache hierfür könnte sein, dass nach der Solarzellenherstellung immer noch Reste des Lösungsmittels in der CuSCN-Schicht vorhanden sind, die zu einer schlechteren p-Leitfähigkeit führen könnten. Die schlechtere Leitfähigkeit macht sich in einem größeren Serienwiderstand der Solarzelle bemerkbar. In den I-U-Kennlinien in Abbildung 5.12 deutet bereits der abfallende Verlauf auf einen sehr hohen Serienwiderstand hin. Er lässt sich über die Steigung der Diode im Durchlassbereich bestimmen. Für die gemessenen I-U-Kennlinien haben sich die in Tabelle 5.3 gezeigten Werte ergeben. Wie vermutet sieht man eine deutliche Abnahme des Serienwiderstands mit der Lage-

rungszeit. Direkt nach der Lagerung liegt der Wert über $4 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ und nimmt dann auf $0,8 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ ab, wo er in eine Sättigung geht. Durch die Lagerung im Vakuum werden die Rückstände des Di-n-propylsulfid nach und nach entfernt, woraus ein immer geringerer Serienwiderstand resultiert, der bei vollständiger Entfernung des Lösungsmittels in Sättigung geht. Eine Abnahme der IPCE-Werte für längere Lagerungszeiten könnte ein Resultat des hygroskopischen Farbstoffs sein. Die Zelle ist nicht versiegelt, so dass der Farbstoff während der Messphasen Wasser ziehen kann, was zu einer schlechteren Ankopplung des Farbstoffs an die ZnO-Oberfläche führen kann.

Tabelle 5.3: Einfluss der Lagerungszeiten der DSSC auf die Solarzellen-Parameter.

Lagerungszeit	η (%)	R_s ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)
0 Tage	0,10	$4,62 \pm 0,32$
9 Tage	0,11	$1,14 \pm 0,15$
19 Tage	0,14	$0,86 \pm 0,16$
50 Tage	0,10	$0,84 \pm 0,18$

Vergleicht man die für die optimierte DSSC erhaltenen Solarzellenparameter mit denen, die für TiO_2 /Farbstoff/ CuSCN -DSSCs berichtet werden, fällt auf, dass vor allem die Empfindlichkeit dieser Solarzellentypen mit Werten zwischen $3 \cdot 10^{-2}$ und $8 \cdot 10^{-2} \text{ A/W}$ verglichen mit den hier gemessenen Werten von $5,2 \cdot 10^{-3} \text{ A/W}$ um eine Größenordnung höher ist [142, 143]. Die gemessenen Wirkungsgrade dieser Solarzellen lagen zwischen 1 und 2 %. Der Elektronentransport durch die Nanosäulen scheidet als mögliche Ursache für die geringen Empfindlichkeiten aus, da diese einen geringen spezifischen Widerstand besitzen (siehe Kapitel 4.2.1). Allerdings sind die Injektionszeiten der Elektronen ins ZnO langsamer als ins TiO_2 . Die für ZnO-Nanopartikel gemessenen Zeiten sind um eine Größenordnung höher als für TiO_2 -Nanopartikel [144, 145]. Eine weitere Rolle wird die Präsenz von Zn^{2+} -Ru-Komplexen an der ZnO/Farbstoff-Grenzfläche spielen. Wie bereits erwähnt, besitzt der Ru-basierte Farbstoff Ru 535 bis-TBA Carbonsäuregruppen, die aufgrund ihrer Deprotonierung (Abgabe eines H-Atoms) zu einer sauren Umgebung an der ZnO-Oberfläche führen, in der sich ZnO zersetzt und Zn^{2+} -Ionen entstehen. Diese bilden mit dem Farbstoff Zn^{2+} -Ru-Agglomerate, die keine direkte Bindung zur ZnO-Oberfläche besitzen. Wird Licht in diesen Agglomeraten absorbiert, können die erzeugten Ladungsträger daher nicht effizient in den Halbleiter injiziert werden. Die schlechtere Effizienz der Elektroneninjektion führt zu einem geringeren Strom bzw. einer geringeren Empfindlichkeit. Ein Indiz für die Präsenz von Zn^{2+} -Ru-Komplexen ist die Blauverschiebung in den Absorptionsspektren. Der reine Ru 535 bis-TBA-Farbstoff besitzt ein Absorptionsmaximum bei 530 nm, welches nach dem Aufbringen des Farbstoffs auf die ZnO-Nanosäulen auf 510 nm verschoben ist. Die Blauverschiebung in Absorptionsspektren wurde an Proben gemessen, in denen Zn^{2+} -Ru-Komplexe nachgewiesen wurden [146]. Konnte die Bildung der Komplexe während der Farbstoffaufbringung verhindert werden, trat keine Blauverschiebung auf. In der zum Aufbringen des Farbstoffs verwendeten Methode könnte unter anderem die hohe

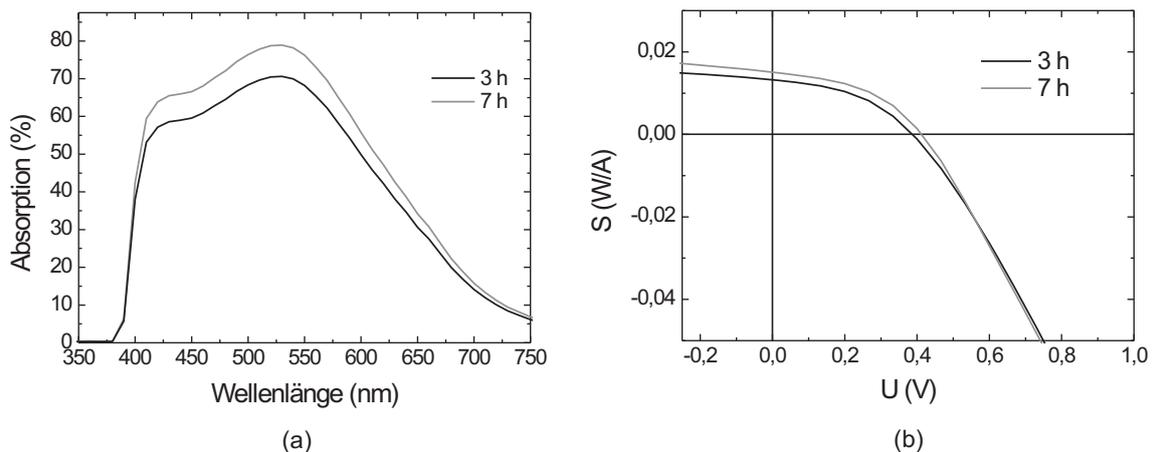


Abbildung 5.13: (a) Absorptionsspektren der Farbstoffschicht nach einem Eintauchprozess über 3 bzw. 7 h bei RT. (b) I-U-Kennlinien der Proben.

Temperatur während des Eintauchens für eine verstärkte Dissoziation des ZnO verantwortlich sein. Daher wurden Eintauchprozesse für 3 bzw. 7 h bei RT durchgeführt und deren Einfluss untersucht.

Abbildung 5.13(a) zeigt die entsprechenden Absorptionsspektren. Das Absorptionsmaximum ist nicht mehr blauverschoben, sondern liegt entsprechend des Absorptionsmaximums vom Ru 535 bis-TBA bei 530 nm. Nach der vorher geführten Diskussion ist dies ein erster Hinweis darauf, dass eine Zn^{2+} -Ru-Komplex-Bildung unterbunden werden konnte. Trotz der geringeren Eintauchtemperatur erreicht das Absorptionsmaximum Werte von 70 % (3 h) bzw. 79 % (7 h) und liegt damit nur wenig unterhalb der vorher bei 80 °C Eintauchtemperatur erhaltenen Werte.

Die gemessenen I-U-Kennlinien für die unter den modifizierten Bedingungen hergestellten DSSCs sind in Abbildung 5.13(b) dargestellt. Entsprechend der Absorptionsspektren ist auch bei den I-U-Kennlinien der Unterschied zwischen 3 und 7 h Eintauchzeit relativ gering. Man erkennt in beiden Fällen einen deutlich flacheren Verlauf der Kurven mit einer Leerlaufspannung von 0,39 bzw. 0,41 V. Die Werte für die Empfindlichkeit S_{KS} liegen bei $1,3 \cdot 10^{-2}$ und $1,4 \cdot 10^{-2}$ A/W und sind damit um mehr als den Faktor zwei größer als der vorherige Wert für die optimierte DSSC. Tatsächlich scheinen also bei RT weniger Zn^{2+} -Ru-Agglomerate zu entstehen, was zum einen zu dem Verschwinden der Blauverschiebung in den Absorptionsspektren geführt hat und zum anderen in einer Erhöhung der Empfindlichkeiten der Solarzelle zu sehen ist. Neben der Empfindlichkeit hat sich auch der Füllfaktor um 20 % auf 47 % gesteigert, so dass insgesamt eine dreimal höhere Effizienz von 0,28 % erzielt werden konnte.

Eine weitere mögliche Ursache für die schlechte Elektroneninjektion ins ZnO zeigen Quintana *et al.* in ihrer Veröffentlichung auf [147]. Sie verglichen vor allem den Elektronentransport in DSSCs aus TiO_2 -Nanopartikeln mit dem in DSSCs aus ZnO-Nanopartikeln. Beide Materialien besaßen die gleichen Partikelgrößen und die Solarzellen wurden unter identischen Bedingungen hergestellt. Der Wirkungsgrad der ZnO basierten Solarzellen war 60 % geringer als der für Solarzellen basierend auf TiO_2 , obwohl die Absorption und der Elektronentransport in beiden Fäl-

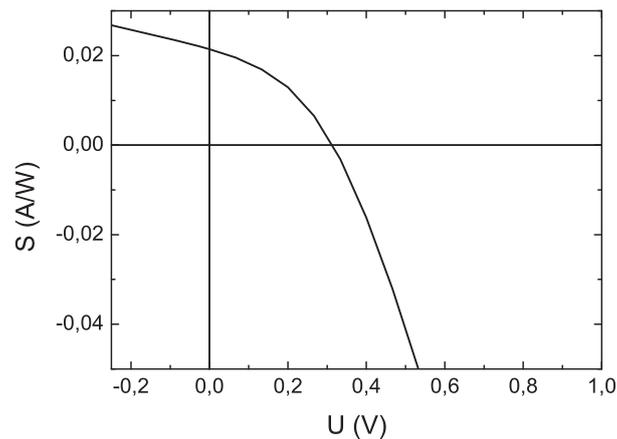


Abbildung 5.14: I-U-Kennlinie einer Solarzelle, bei der die ZnO-Nanosäulen vor der Prozessierung bei 300 °C unter N₂ ausgeheizt wurden.

len sehr ähnlich und die Lebenszeiten der Elektronen im ZnO sogar erheblich höher waren. Das Vorhandensein von Zn²⁺-Ru-Komplexen konnte für die hergestellten Solarzellen ausgeschlossen werden und kann somit nicht die Ursache für den schlechteren Wirkungsgrad sein. Quintana *et al.* führten die schlechteren Wirkungsgrade auf die schlechtere Elektroneninjektion ins ZnO zurück, die aufgrund der hohen intrinsischen Donatorkonzentration in den ZnO-Nanopartikeln auftritt. Die Donatorkonzentration der ZnO-Nanopartikel war in den gezeigten Beispielen um zwei Größenordnungen höher als in den TiO₂-Nanopartikeln. Um den Einfluss der Donatorkonzentration auf den Wirkungsgrad der in dieser Arbeit hergestellten Solarzellen zu bestimmen, wurden ZnO-Nanosäulen auf ITO vorher unter N₂ bei 300 °C geheizt, um die Donatorkonzentration zu verringern (siehe Kapitel 4.3). Die geheizten Proben wurden anschließend bei RT für 7 h in die Ru-Lösung getaucht und mit CuSCN beschichtet. Abbildung 5.14 zeigt die I-U-Kennlinien dieser Solarzellen. Durch den zusätzlichen Temperschnitt konnte eine Steigerung der Empfindlichkeit auf $2,1 \cdot 10^{-2}$ A/W erzielt werden. Dies zeigt, dass die Donatorkonzentration einen erheblichen Einfluss auf die Elektroneninjektion hat. Allerdings hat gleichzeitig U_{LL} auf 0,31 V abgenommen, so dass insgesamt keine Steigerung des Wirkungsgrads erreicht werden konnte. Der mit diesem Ansatz erhaltene Wirkungsgrad beträgt 0,26 % mit einem Füllfaktor von 39 %.

5.6 Ausblick

Durch die beschriebenen Optimierungsversuche war es möglich, den Wirkungsgrad von 0,10 auf 0,28 % zu steigern. Generell sind die Werte speziell für den Kurzschlussstrom bzw. die Empfindlichkeit immer noch vergleichsweise klein. Bei der in diesem Abschnitt beschriebenen farbstoffsensibilisierten Solarzelle treten drei Probleme in den Vordergrund:

- ungenügende Anpassung des Farbstoffs an das ZnO

Tabelle 5.4: Erhaltene Parameter bei Anpassung der experimentellen Daten mit der Gleichung 5.11.

I_{foto} (mA/cm ²)	I_d (mA/cm ²)	I_{rg} (mA/cm ²)	R_S (kΩcm ²)	R_P (kΩcm ²)	$n_{1,diode}$	$n_{2,diode}$
0,125	$5 \cdot 10^{-11}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	4,8	24	1	3

- dicke, nicht reproduzierbar herzustellende CuSCN-Schicht
- rissige CuSCN-Schicht, die eine eindeutige Bestimmung der kontaktierten Fläche erschwert.

Der erste genannte Punkt trat in den experimentellen Ergebnissen vor allem als Ursache für die niedrigen generierten Ströme innerhalb der Solarzelle in Erscheinung. Aufgrund der schlechten Adsorption, der langen Injektionszeiten der generierten Elektronen vom Farbstoff ins ZnO und der Komplexbildung, rekombinieren viele der erzeugten Elektron-Loch-Paare noch innerhalb des Farbstoffs und tragen nicht zum Fotostrom bei. Andererseits ist die Dicke der CuSCN-Schicht für den hohen seriellen Widerstand und damit verbundene Einbußen des Füllfaktors verantwortlich. Der Einfluss des Fotostroms und des seriellen und parallelen Widerstands wurden theoretisch untersucht. Die Auswertung zeigte, dass eine gute Anpassung der Datenpunkte erreicht werden kann, wenn man eine zusätzliche Diode dazuschaltet, die weitere in der Solarzelle auftretende Ladungsträgergenerationen und -rekombinationen berücksichtigt. Gleichung 5.2 erweitert sich damit zu:

$$I(U) = I_{foto} - I_d \left[\exp \left(\frac{q \cdot (U - I(U) \cdot R_S)}{n_{1,diode} \cdot k_B T} \right) - 1 \right] - I_{rg} \left[\exp \left(\frac{q \cdot (U - I(U) \cdot R_S)}{n_{2,diode} \cdot k_B T} \right) - 1 \right] - \frac{U - I(U) \cdot R_S}{R_P} \quad (5.11)$$

Die Werte der Ströme I_{foto} , I_d und I_{rg} , des Parallel- und Serienwiderstands R_P und R_S und der Idealitätsfaktoren der beiden Dioden $n_{1,diode}$ und $n_{2,diode}$ wurden so lange angepasst bis die theoretische Kurve annähernd dem Verlauf der experimentellen Daten entsprach und danach I_{foto} , R_S und R_P variiert, um ihren Einfluss auf den Kennlinienverlauf zu untersuchen. Hier wurde nicht wie vorher die Sensitivität, sondern die Stromdichte betrachtet. Es stellte sich heraus, dass die Anpassung und die anschließende Variation der Variablen für die über 3 h bei RT mit Farbstoff beschichtete Solarzelle die bestmöglichen Ergebnisse lieferte. Diese wurde bei einer einfallenden Lichtintensität von 8 mW/cm² vermessen, so dass dieser Wert auch für die theoretische Berechnung der Wirkungsgrade verwendet wurde. Bei der Anpassung der experimentellen Daten ergaben sich die in Tabelle 5.4 zusammengefassten Werte für die Anpassungsparameter. Aus der simulierten Kennlinie ergibt sich ein Kurzschlussstrom von 0,11 mA/cm² (entspricht 0,013 A/W), eine Leerlaufspannung von 0,40, ein Füllfaktor von 41 % und ein Wirkungsgrad von 0,22 %. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten.

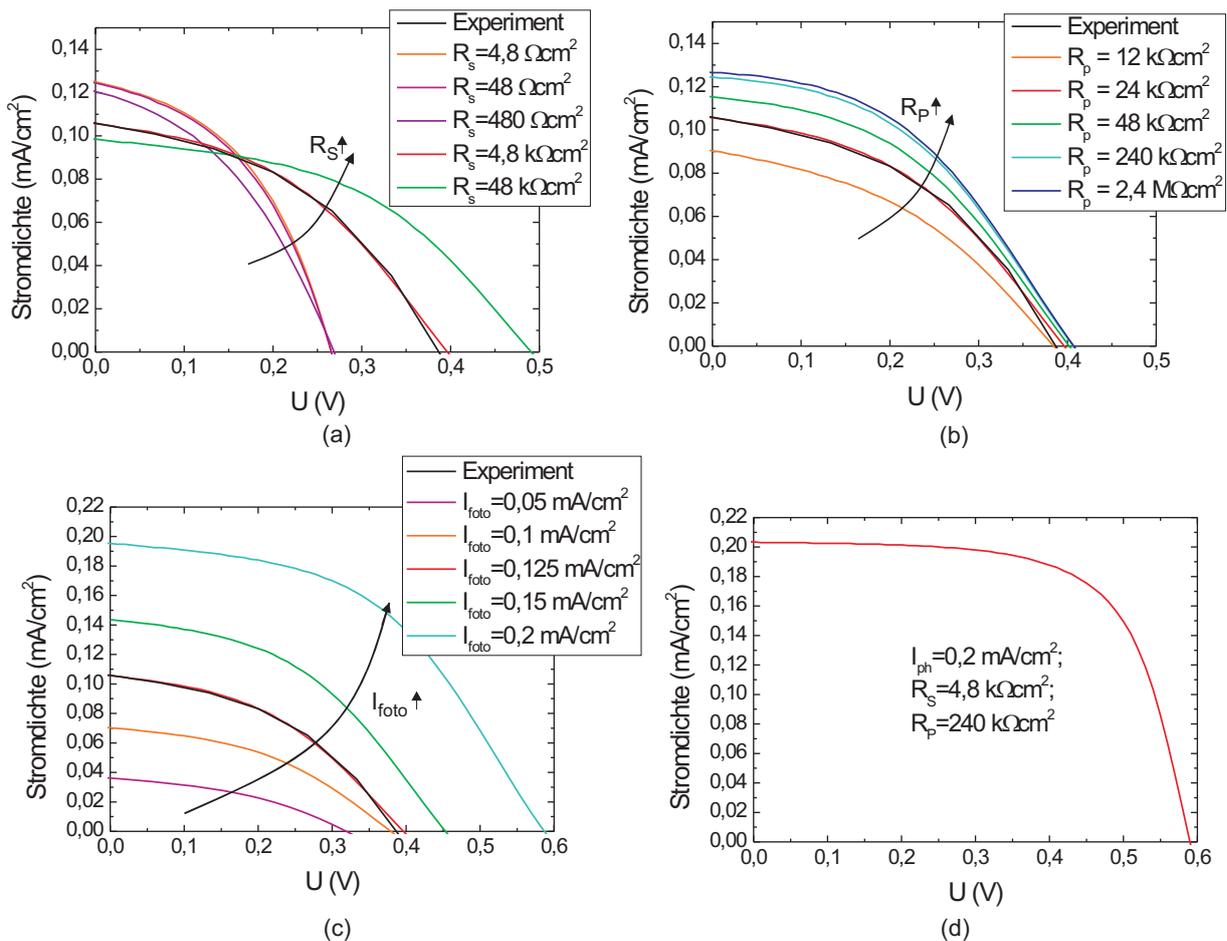


Abbildung 5.15: (a)-(c) Theoretisch berechnete Daten anhand von Gl. 5.11 unter Verwendung der im Text aufgeführten Werte, mit variierendem Serienwiderstand R_s , Parallelwiderstand R_p und Fotostrom I_{ph} , (d) theoretisch berechnete Datenkurve mit optimalen Werten.

In Abbildung 5.15 sind die variierten Kennlinien dargestellt. Die schwarze Kennlinie gibt jeweils die experimentellen und die rote die angepassten Daten wieder. Zunächst wurde der serielle Widerstand R_s variiert (siehe Abb. 5.15(a)). Es wurden Werte zwischen $4,8 \Omega\text{cm}^2$ und $48 \text{k}\Omega\text{cm}^2$ verwendet. Die anderen Parameter wurden konstant gehalten. Man erkennt, dass man für kleinere serielle Widerstände größere Kurzschlussstrom erhält, außerdem nimmt der Füllfaktor wie erwartet auf 45 % zu. Allerdings nimmt gleichzeitig die Leerlaufspannung ab, so dass insgesamt kein höherer Wirkungsgrad durch geringere Serienwiderstände erreicht wird. Hier ist also nicht die Ursache für den kleineren Wirkungsgrad zu finden.

Einen deutlicheren Einfluss hat der Parallelwiderstand, der ein Maß für in der Zelle auftretende Leckströme ist (siehe Abb. 5.15(b)). Diese können unter anderem dort auftreten, wo CuSCN direkt an das ITO grenzt oder die Nanosäulen direkt über die aufgedampften Goldkontakte kontaktiert werden. Bei optimierten Solarzellen ist der Parallelwiderstand sehr hoch. Durch eine bessere Aufbringung des CuSCN oder eine ZnO Pufferschicht auf dem ITO könnten in der vorliegenden

Solarzelle mögliche Leckströme reduziert und ein höherer Parallelwiderstand erzielt werden. Erhöht man den Parallelwiderstand um den Faktor 10, erhält man in dem vereinfachten Modell einen größeren Kurzschlussstrom von $0,125 \text{ mA/cm}^2$, eine etwas höhere Leerlaufspannung von $0,41 \text{ V}$ und einen größeren Füllfaktor von 43% , so dass ein um 30% erhöhter Wirkungsgrad von $0,27 \%$ erzielt werden könnte. Eine weitere Erhöhung des Parallelwiderstand bringt nur eine minimale Verbesserung der Kennlinie.

Der Einfluss des Fotostroms ist in Abbildung 5.15(c) zu sehen. Von allen untersuchten Größen hat der Fotostrom den größten Einfluss auf die Kennlinie. Ein erhöhter Fotostrom führt sowohl zu einem höheren Kurzschlussstrom als auch zu einer höheren Leerlaufspannung. Würden alle Photonen, die am Farbstoff ankommen dort absorbiert werden und Elektron-Loch-Paare erzeugen und diese erfolgreich getrennt an den jeweiligen Elektorden gesammelt werden ($\text{IPCE}=100 \%$), würde man unter Berücksichtigung der Absorption und der einfallenden Leistung einen Fotostrom von $1,46 \text{ mA/cm}^2$ erhalten. Eine Simulation der Daten mit einem Fotostrom in dieser Größenordnung war nicht möglich, da das hier verwendete vereinfachte Modell für die erhöhten Fotostromwerte keine Ergebnisse mehr lieferte. Möglich war eine Vergrößerung des Fotostroms auf $0,2 \text{ mA/cm}^2$. Hier nahm der Kurzschlussstrom auf den Wert $0,195 \text{ mA/cm}^2$ und die Spannung auf $0,58 \text{ V}$ zu, so dass insgesamt mit einem Füllfaktor von 48% ein Wirkungsgrad von $0,69 \%$ erzielt werden würde. Durch eine verbesserte Aufbringung des Farbstoffs auf die Nanostrukturen bei RT, konnte bereits ein zweimal höherer Kurzschlussstrom und damit verbunden ein höherer Fotostrom erreicht werden. Durch weitere Optimierungsschritte ist eine weitere Erhöhung des Fotostroms durchaus denkbar und damit auch die theoretisch ermittelte Verbesserung des Wirkungsgrads. Ein höherer Fotostrom wird natürlich auch durch eine höhere Leistung der einfallenden Strahlung erreicht. Wie bereits im Kapitel 5.3 erwähnt wurde, ist die hier verwendete Strahlungsleistung kleiner als die Leistung unter Standardtestbedingungen. Durch die Einführung der Empfindlichkeit S wurde dies für den Kurzschlussstrom berücksichtigt. Die beobachtete Erhöhung der Leerlaufspannung wurde dabei aber nicht berücksichtigt. Das bedeutet, dass die hier bei geringer Leistung gemessenen Zellen unter Standardbedingungen eine größere Leerlaufspannung und entsprechend einen größeren Wirkungsgrad aufweisen sollten.

Eine Verbesserung des Fotostroms in der Zelle sollte vor allem durch einen anderen Farbstoff, der besser an das Material ZnO angepasst ist, erzielt werden können. Bei elektrolytbasierten Solarzellen, die ZnO als Halbleitermaterial verwenden, liegt der bisher erreichte Wirkungsgrad bei maximal $6,58 \%$ [148], wohingegen die auf TiO_2 -basierten DSSC bereits Werte über 10% erzielen konnten [149, 150]. Eine mögliche Ursache dafür ist, dass die bisher kommerziell erhältlichen Farbstoffe an TiO_2 angepasst sind und nicht zwingend auch für ZnO eine optimale Anbindung an die Oberfläche und damit verbunden eine gute Elektroneninjektion gewährleisten. Dies wird unter anderem an den langsameren Injektionszeiten deutlich [144, 145]. Auch die Entstehung der Zn^{2+} -Ru-Komplexe zeigt, dass noch Bedarf an für ZnO optimierten Farbstoffen besteht. Kann man die Komplexbildung vermeiden und eine effektivere Elektroneninjektion ins ZnO erzielen, sollte sich dies in einer Erhöhung des Fotostroms bemerkbar machen. Die theoretischen Überlegungen haben

gezeigt, dass dies zu besseren Kennlinien der Solarzellen führt. Hier bleibt abzuwarten, wie sich die Forschung und Entwicklung neuer Farbstoffe für ZnO-basierte DSSCs entwickelt.

Eine weitere Möglichkeit der Verbesserung liegt in der Verbesserung der CuSCN-Schicht. Bisher ist es nicht gelungen, mit den in Abschnitt 5.4.3 beschriebenen Methoden eine zu große Dicke der CuSCN-Schicht und Risse zu vermeiden und dabei gleichzeitig alle ZnO-Nanosäulen einzubetten. Eine Möglichkeit das CuSCN dünn abzuschneiden, aber trotzdem die Nanosäulen komplett einzubetten, ist die elektrochemische Abscheidung. In der Literatur konnte bereits die elektrochemische Abscheidung von dünnen CuSCN-Schichten auf ITO beschichtetem Glas und auch auf ZnO berichtet werden [151, 152].

Durch diese Verbesserungen sollte es möglich sein, ZnO/Ru 535 bis-TBA/CuSCN-DSSCs mit höheren Wirkungsgraden herzustellen. Kann man gleichzeitig den Fotostrom und Parallelwiderstand erhöhen, so erhält man mit dem oben beschriebenen Modell die in Abbildung 5.15 dargestellte Kennlinie. Diese Kennlinie weist einen Kurzschlussstrom von $0,205 \text{ mA/cm}^2$, eine Leerlaufspannung von $0,59 \text{ V}$, einem Füllfaktor von 66% und einem Wirkungsgrad von $1,01 \%$ auf. Es ist also möglich Wirkungsgrade im einstelligen Prozentbereich zu erzielen.

6 Weitere Anwendungen

In den vorangegangenen Kapiteln wurde über das kontrollierte, nasschemische Wachstum von ZnO-Nanosäulen und die Verwendung dieser Strukturen in farbstoffsensibilisierten Solarzellen berichtet. Es konnte gezeigt werden, dass die hergestellten Nanostrukturen eine gute optische und kristalline Qualität besitzen. Die niedrigen Wachstumstemperaturen, die Verwendung von nicht aggressiven Chemikalien, die Unabhängigkeit von einkristallinen, gitterangepassten Substraten und nicht zuletzt die geringen Herstellungskosten machen diese Methode für die Bauelementherstellung in vielerlei Hinsicht interessant. In diesem Kapitel wird die vielfältige Einsetzbarkeit dieser Methode verdeutlicht. Zunächst wird die Positionierung von ZnO-Nanosäulen-Ensembles sowohl mit einem Top-Down- als auch mit einem Bottom-Up-Verfahren präsentiert. Ein weiteres Einsatzfeld ist die Beschichtung von 3-dimensionalen Oberflächen wie Glasfasern oder texturierten Si-Oberflächen mit ZnO-Nanosäulen, die hier ebenfalls gezeigt wird. Am Ende des Kapitels steht die Herstellung von ternären Materialien für die Optoelektronik oder Spintronik.

6.1 Strukturierung

Für viele Anwendungen ist es wichtig, nicht nur die Morphologie der hergestellten ZnO-Nanosäulen-Ensembles kontrollieren zu können, sondern auch die Positionierung dieser. Um dies zu erreichen, gibt es zwei mögliche Ansätze: das Top-Down- und das Bottom-Up-Verfahren. Bei einem Top-Down-Verfahren werden die ZnO-Nanosäulen-Ensembles nachträglich mit gewöhnlichen fotolithografischen Techniken strukturiert. Bei einem Bottom-up-Verfahren hingegen werden bereits während des Wachstums selektiv ZnO-Nanosäulen gewachsen. Beide Verfahren werden im Folgenden vorgestellt.

Top-Down-Verfahren

Für die fotolithografische Strukturierung von ZnO-Nanosäulen-Ensembles wurde ein gewöhnlicher Positiv-Prozess mit S1818 Fotolack und einer Maske, deren Streifen im μm -Bereich liegen, benutzt (Abb. 6.1(a)). Das nasschemische Ätzen der ZnO-Nanosäulen wurde mit stark verdünnter Salzsäure (0,5 %) durchgeführt. Mit diesem Verfahren war es möglich, auf allen verwendeten Substratmaterialien strukturierte Ensembles zu erzeugen. Abbildung 6.1(c) zeigt eine strukturierte Probe auf Si. Obwohl es sich hierbei um ZnO-Nanosäulen und nicht um Schichten handelt, wurde keine Unterätzung der Strukturen beobachtet. Zudem sind die Bereiche zwischen den Streifen komplett frei geätzt. Trotz der erfolgreichen lithographischen Strukturierung weist der Top-down-

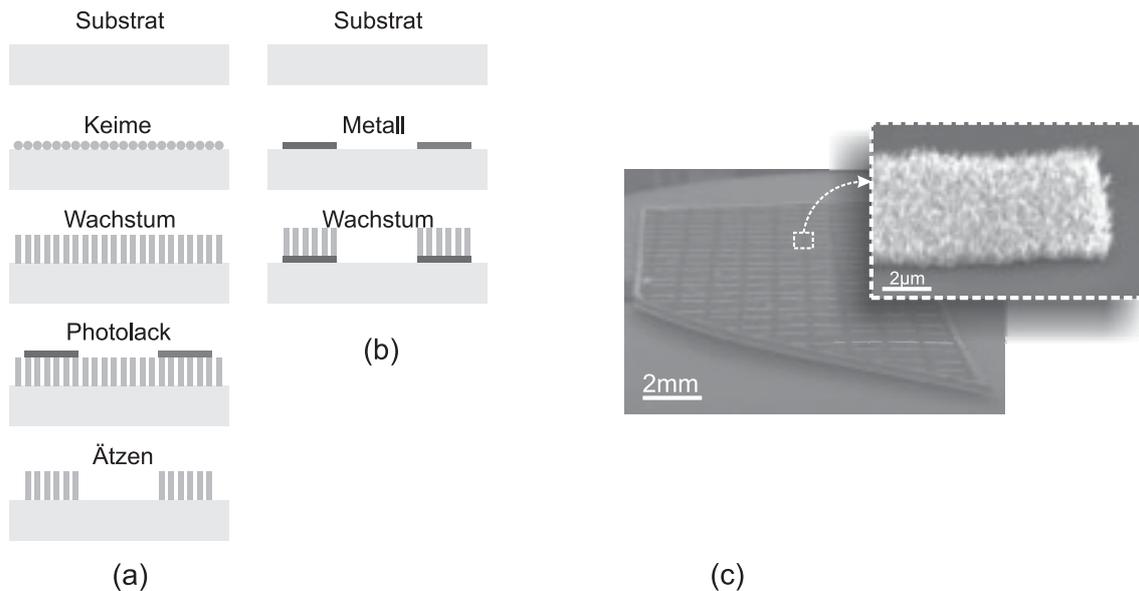


Abbildung 6.1: (a) Schematische Skizze der fotolithografischen Strukturierung eines ZnO-Nanosäulen-Ensemble. (b) Schematische Skizze des selektiven Wachstums von ZnO-Nanosäulen-Ensembles auf strukturiertem Metall. (c) REM-Aufnahme einer fotolithografisch strukturierten ZnO-Nanosäulen-Oberfläche auf Silizium. Kleines Bild: Ausschnitt der Probe vergrößert dargestellt.

Prozess einige Nachteile auf. Neben dem zeitlichen Faktor spielt vor allem die mögliche Verunreinigung der ZnO-Nanosäulen durch die verwendeten Chemikalien wie Fotolack, Entwickler und Aceton eine wichtige Rolle. Des Weiteren wird durch das anschließende Ätzen mit HCl die Wahl der Substratmaterialien eingeschränkt.

Bottom-Up-Verfahren

Das Bottom-Up-Verfahren wird häufig beim gasphasenepitaktischen Wachstum unter Verwendung des VLS-Mechanismus eingesetzt. Hier ist für das Wachstum von ZnO-Nanosäulen das Vorhandensein eines Katalysators in Form von Metall notwendig. Diesen Umstand nutzt man für das selektive Wachstum, indem man nur ausgewählte Bereiche mit Metallen versieht. Das Wachstum findet nur dort statt und lässt die anderen Flächen frei von Nanosäulen [9]. Für nasschemische Verfahren wurde bisher wenig über selektives Wachstum berichtet. Die wenigen Untersuchungen in dieser Richtung berichten von strukturierten Keimschichten oder durch COOH-Gruppen passivierte Ag-Schichten [76, 153]. Andere Arbeitsgruppen konnten zeigen, dass auf Aluminiumplättchen ohne weitere Verwendung von Keimkristallschichten dichte ZnO-Nanoblätter wachsen, aber kein selektives Wachstum [56, 154].

Hier wurde der Ansatz von mit Metallen vorstrukturierten Substraten für die Erzeugung strukturierter ZnO-Nanosäulen-Ensemble aufgegriffen und für das nasschemische Wachstum getestet. Das Prinzip ist in Abbildung 6.1(b) dargestellt. Die Metalle wurden durch eine Schattenmaske

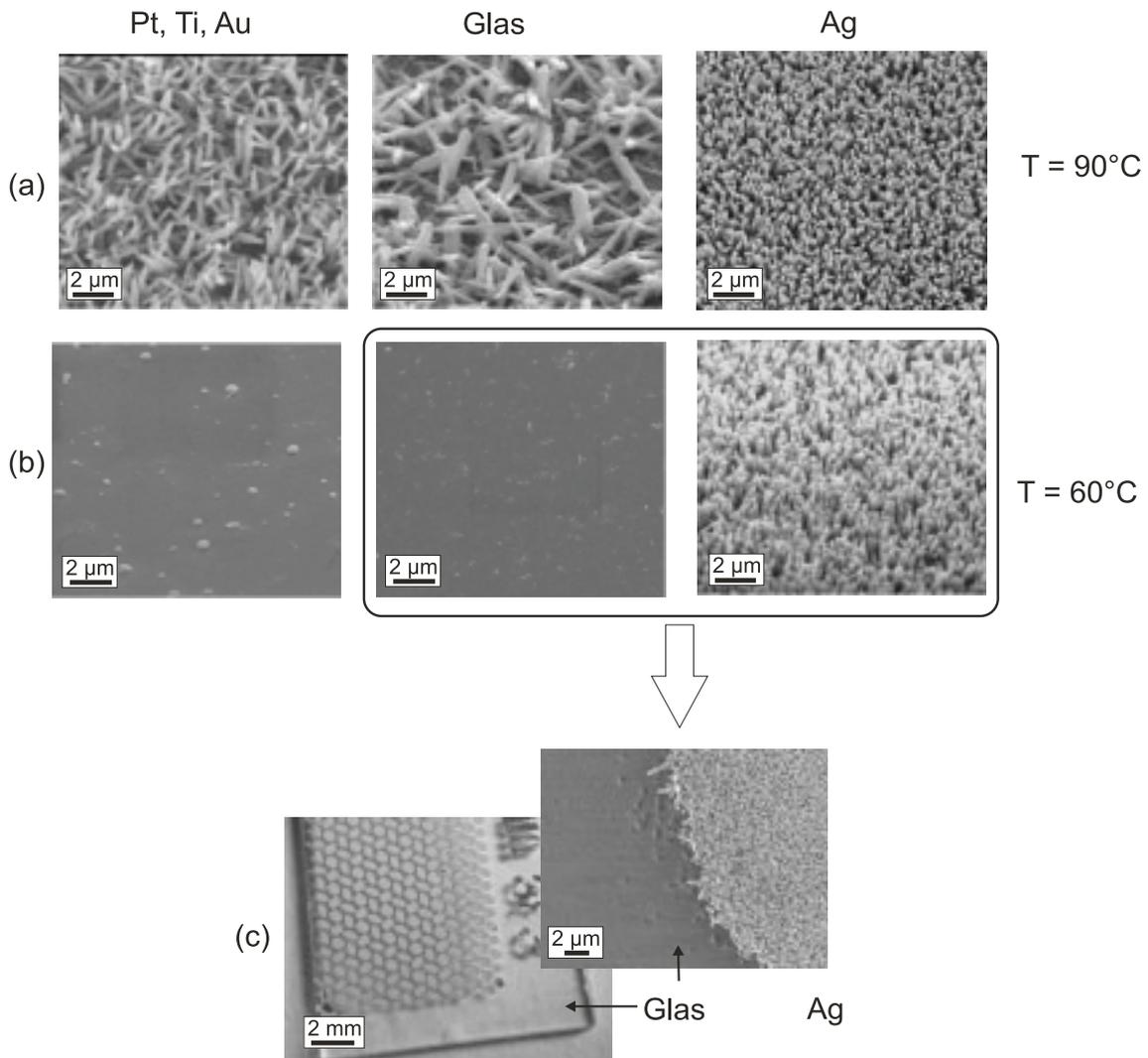


Abbildung 6.2: Wachstum ohne Keimkristallpräparation auf Glas mit Pt, Ti, Au oder Ag bedampft bzw. ohne Metallisierung (a) bei einer Wachstumstemperatur von 90 °C und (b) bei einer Wachstumstemperatur von 60 °C, (c) Selektives Wachstum auf strukturierter Ag-Oberfläche auf einem Glas-Substrat.

auf die Substrate aufgebracht und ohne weitere Verwendung einer Keimschicht für den Wachstumsprozess unter herkömmlichen nasschemischen Bedingungen verwendet (Wachstumszeit von 3 h, Reaktandenkonzentration 0,01 mol/l).

Die ersten Experimente wurden auf Glas ohne Metallisierung durchgeführt. Bei einer Wachstumstemperatur von 90 °C konnte ein Wachstum von ZnO-Nanosäulen erzielt werden, aber im Gegensatz zum Wachstum auf Keimkristallen konnte keine vertikale Ausrichtung der Nanosäulen beobachtet werden (Abb. 6.2(a)). Des Weiteren wurden Metallschichten aus Ti, Au, Pt und Ag mit einer Dicke von 200 nm auf Glassubstrate mittels Elektronenstrahlverdampfen aufgebracht. Die Ergebnisse für Ti, Au und Pt sind vergleichbar mit den Ergebnissen auf Glas. Eine Ausnahme bilden die Proben, die auf Ag-Schichten hergestellt wurden. Hier sind die ZnO-Nanosäulen dicht

gepackt und gut vertikal ausgerichtet. Aus den XRD-Spektren dieser Proben konnte ein Texturkoeffizient von über 80 bestimmt werden.

Die nächste Versuchsreihe wurde bei einer verringerten Wachstumstemperatur von 60 °C durchgeführt (siehe Abb. 6.2(b)). In Kapitel 4.1.4 wurde bereits festgestellt, dass diese Temperatur für ein Wachstum von ZnO-Nanosäulen ausreichend ist. Auch nach einem dreistündigen Wachstumsprozess konnte kein ZnO auf den Ti-, Au-, Pt- und Glasoberflächen beobachtet werden. Bei dieser Temperatur scheint die Aktivierungsenergie noch nicht ausreichend für ein Wachstum auf diesen Oberflächen zu sein. Wieder ist es die Ag-Oberfläche, die ein anderes Verhalten zeigt. Auch bei den niedrigeren Wachstumstemperaturen ist ein dichtes ZnO-Nanosäulen-Wachstum erzielt worden.

Die genauen Gründe für das besser ausgerichtete Wachstum auf den Ag-Oberflächen ist noch nicht geklärt. Eine mögliche Ursache könnte sein, dass die (111)-Fläche von Ag eine hexagonale Symmetrie aufweist. Aufgedampftes Silber hat die Tendenz genau diese als Oberfläche auszubilden, da durch die hexagonal dichteste Kugelpackung die Oberflächenenergie des Silbers minimiert wird [76]. Der Unterschied zwischen der a-Gitterkonstanten des ZnO und dem Abstand der nächsten Nachbarn in der (111)-Ebene (0,29 nm) des Ag beträgt 11 % und ist damit eventuell klein genug für ein epitaktisches Wachstum.

Auf Basis dieser Ergebnisse wurde ein selektives Wachstum auf Glas mit einer strukturierten Ag-Schicht bei einer Wachstumstemperatur von 60 °C entwickelt. Durch eine Schattenmaske wurden 50 µm große Ag-Bereiche auf das Glassubstrat aufgedampft. Nach dem Wachstum wurde auf den Ag-Bereichen wieder ein dichtes Wachstum von ZnO-Nanosäulen-Ensembles erzielt, wohingegen auf den Glasbereichen kein Wachstum beobachtet wurde (Abb. 6.2(c)). Mit dieser einfachen Methode ist es möglich mikrostrukturierte Bereiche von ZnO-Nanosäulen zu erzielen ohne nachträgliche Lithographie-Prozesse. Dabei ist man nicht auf Glassubstrate beschränkt. Unter gleichen Bedingungen wurden ähnliche Ergebnisse auch auf Saphir- und Si-Substraten erzielt.

6.2 Glasfaser-Sensor

Das grundlegende Prinzip von "Evaneszenten-Feld-Sensoren" besteht in der Führung eines Lichtstrahls innerhalb eines für dieses Licht transparenten Materials durch Totalreflexion an den inneren Wänden dieses Materials. Um die Bedingungen für eine Totalreflexion zu erfüllen, muss das um den Lichtleiter vorhandene Medium einen kleineren Brechungsindex besitzen als das lichtleitende Material. In der Regel werden Glasfasern mit einem Brechungsindex von 1,5 verwendet deren Polymermantel entfernt wurde. Licht, welches an der Grenzfläche reflektiert wurde, dringt in das umgebende Medium ein. Eine evaneszente Welle formt sich parallel zu der Grenzfläche in diesem Medium und die Amplitude ihres elektrischen Feldes nimmt mit zunehmenden Abstand senkrecht zur Faser-Oberfläche exponentiell ab. Das entstandene elektrische Feld wird als evaneszentes Feld bezeichnet. Tritt keine Absorption in dem äußeren Medium auf, so entstehen keine Energieverluste [155]. Das Licht wird verlustfrei transportiert. Wird das Licht des evaneszenten Feldes allerdings

absorbiert, so ergibt sich eine Abschwächung des total reflektierten, im Sensor geleiteten Lichts, die erfasst werden kann. Die Verluste hängen von Veränderungen in den Brechungsindizes und den Absorptionskoeffizienten in der Umgebung um die Faser ab, die charakteristisch für die zu detektierende Spezies sind.

Ein Nachteil dieser Sensoren ist, dass sehr lange Glasfasern erforderlich sind, um eine genügende Anzahl an Reflexionen und damit ein zufriedenstellendes evaneszentes Feld zu erzeugen. Eine Steigerung der Sensitivität kann durch die Beschichtung dieser Fasern mit geeigneten funktionellen Schichten erreicht werden. In diesem Zusammenhang wird die Beschichtung mit ZnO-Nanosäulen diskutiert, die zu einer Verstärkung des evaneszenten Felds führen soll, wodurch eine Verkleinerung des Bauelements erzielt werden kann [156]. Ein großer Vorteil, den ZnO-Nanosäulen bieten ist, neben der großen Oberfläche, ihr großer Brechungsindex von ~ 2 .

In einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Schade von der Technischen Universität Clausthal-Zellerfeld wurden in dieser Arbeit Glasfasern mit ZnO-Nanosäulen beschichtet. Die hergestellten Fasern sollten zur Detektion von CO₂ verwendet werden. Mit gasphasenepitaktischen Verfahren ist die Beschichtung von Glasfasern nicht möglich, zum einen aufgrund der hohen Temperaturen, zum anderen wegen der nicht vorhandenen Kristallinität und der dreidimensionalen Oberfläche der Fasern. Im Kapitel 4.12 wurde bereits gezeigt, dass die Wahl des Substratmaterials für das nasschemische Wachstum nicht entscheidend ist. Eine Herausforderung war die Beschichtung der Fasern mit Keimkristallen, da aufgrund der Geometrie kein Auftragen über Aufschleuderprozesse möglich war. Hierfür wurde eine alternative Beschichtungsmethode entwickelt. Die Fasern wurden auf eine spezielle Teflonhalterung aufgewickelt. Diese wurde komplett in die methanolische Keimkristalldispersion getaucht. Nach dem Eintauchen wurden die Fasern in einem Ofen bei 150 °C für 10 min getrocknet. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Für das Wachstum wurde der in Kapitel 3.1.1 beschriebene Aufbau verwendet. Da Nanosäulen-Durchmesser von weniger als 100 nm angestrebt wurden, wurde eine Konzentration von 0,01 mol/l verwendet. Das Wachstum dauerte 3 h und wurde bei einer Wachstumstemperatur von 90 °C durchgeführt. Die Halterung lässt sich aufgrund der Form und Größe nicht ins REM einbauen. Daher wurde parallel eine kürzere Glasfaser unter identischen Bedingungen mit Nanosäulen beschichtet, die, auf einen Probenhalter aufgeklebt, im REM betrachtet werden kann.

Die REM-Aufnahmen dieser Versuche sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die gesamte Faser beschichtet wurde. Bei einer stärkeren Vergrößerung erkennt man, dass dicht gepackte ZnO-Nanosäulen-Ensembles mit Nanosäulen-Durchmessern zwischen 100 und 150 nm gewachsen wurden. Dazwischen befinden sich Anhäufungen von größeren Nanosäulen, die Durchmesser im Bereich von 500 bis 600 nm aufweisen. Bei diesen größeren Nanosäulen handelt es sich wahrscheinlich um ZnO-Nanosäulen, die in der Lösung entstanden sind und sich dann an der Faser angelagert haben. Da ZnO-Nanosäulen in Lösung dazu tendieren Agglomerate zu bilden, entstehen die Anhäufungen [83].

Die beschichteten Glasfasern wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Schade für die Sensorik getestet. Bisher konnte keine erfolgreiche Detektion von CO₂ beobachtet werden. Die ge-

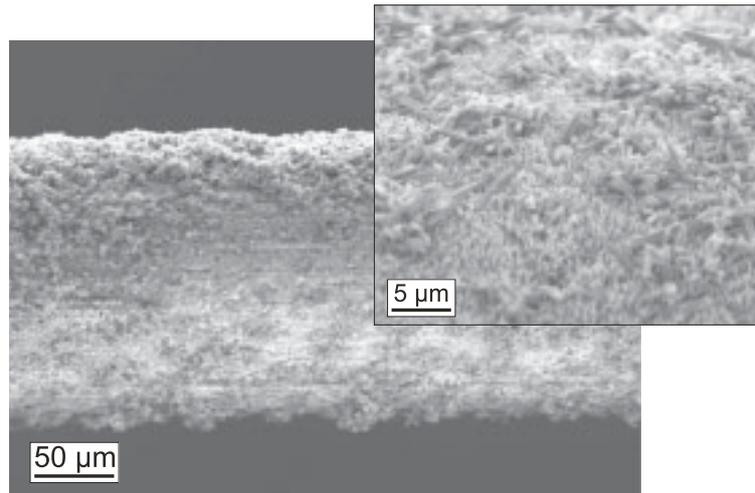


Abbildung 6.3: REM-Aufnahme einer mit ZnO-Nanosäulen beschichteten Glasfaser.

naue Ursache dafür wird noch untersucht. Nachträglich erfolgte Berechnungen zeigten, dass für Glasfaser-Beschichtungen Nanosäulen mit Durchmessern im Bereich von 300 nm am geeignetsten sind [156].

6.3 Antireflexionsbeschichtung für Si-Solarzellen

Im Bereich Fotovoltaik besitzen die Silizium-Solarzelle immer noch den größten Marktanteil. Der Wirkungsgrad von Silizium-Solarzellen hat mit weit über 20 % bereits sehr hohe Werte erreicht. Trotzdem wird weiter geforscht, denn selbst ein Zuwachs von einem zehntel Prozent führt bei einer derzeitigen photovoltaischen Stromerzeugung von 3,5 TWh (Stand 2007, BMU) zu einem Gewinn von 3,5 GWh. Davon könnten mehr als tausend deutsche Haushalte ein Jahr lang mit Strom versorgt werden. Es gibt verschiedene Maßnahmen, die dazu beigetragen haben, die Effizienz von den, auf pn-Übergängen basierenden, Zellen zu verbessern. Eine davon ist die Reduzierung der Reflexion der einfallenden Sonnenstrahlung. Zu diesem Zweck besitzen Silizium-Solarzellen eine texturierte Oberfläche, die durch anisotropes Ätzen der Si-Oberfläche hergestellt werden kann. Es entsteht eine pyramidenförmige Oberfläche, die die Reflexion bereits von 35 % auf 10 % reduziert. Die weitere Verwendung von Anti-Reflexionsbeschichtungen (eng.: anti reflection coating, ARC) konnte die Gesamtreflexion sogar auf 3 bis 4 % senken. Da es aber auf jedes zehntel Prozent ankommt, besteht selbst an dieser Stelle noch der Bedarf einer weiteren Verbesserung. In diesem Zusammenhang wird die Beschichtung mit Nanostrukturen diskutiert. Diese Beschichtung bezweckt die kontinuierliche Veränderung des effektiven Brechungsindex an der Solarzellen-Oberfläche und soll dadurch zu einer Verringerung der Reflexion führen.

In dieser Arbeit wurden Silizium-Solarzellen vom Institut für Solarenergieforschung Hameln aus der Arbeitsgruppe von Prof. Brendel mit ZnO-Nanosäulen beschichtet. Die Solarzellen hatten

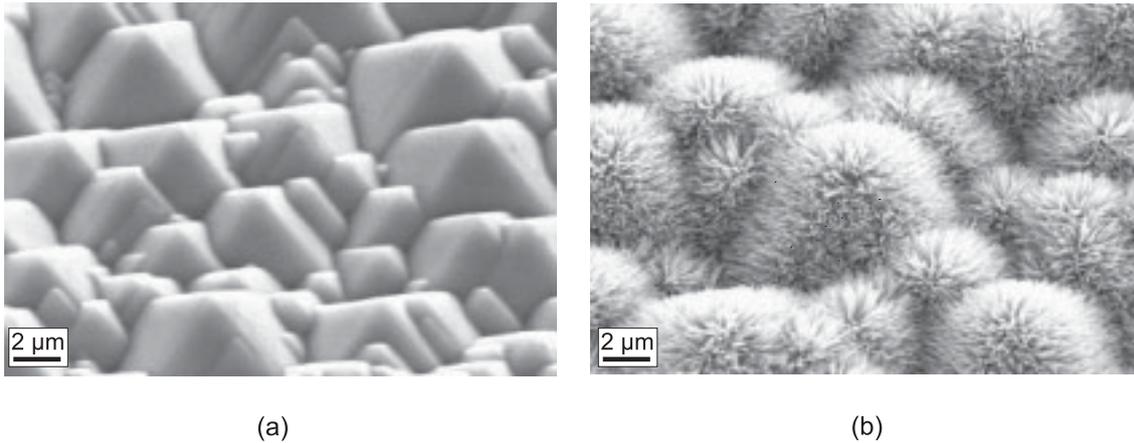


Abbildung 6.4: Oberfläche einer texturierten Si-Solarzelle. (a) vor und (b) nach der Beschichtung mit ZnO-Nanosäulen.

eine texturierte Oberfläche, die außerdem eine Si_xN_y -Schicht als ARC besaß (siehe Abb. 6.4(a)). Im Gegensatz zu den Glasfasern war es hier möglich, die Keimkristalle mit dem gewöhnlichen Aufschleuder-Prozess aufzubringen. Das Wachstum wurde mit einer relativ geringen Reaktandenkonzentration von 0,005 mol/l unter Standardbedingungen durchgeführt. Eine so geringe Konzentration wurde verwendet, um möglichst geringe Durchmesser zu erhalten. In Abbildung 6.4(b) ist die REM-Aufnahme nach dem erfolgten Wachstum gezeigt. Man sieht, dass trotz der rauhen Substratoberfläche die ZnO-Nanosäulen dicht und gleichmäßig verteilt sind. Die Durchmesser der Nanosäulen betragen 45 ± 8 nm mit einer Nanosäulen-Dichte von $1,9 \pm 0,2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Messungen an den modifizierten Solarzellen zeigten bisher allerdings keine Verbesserung der Solarzeleigenschaften, was auch schon an dem weißlichen, also reflektierendem Aussehen der Abscheidung mit bloßem Auge zu erkennen war. Die Ursachen für dieses Verhalten werden noch diskutiert.

6.4 OLED-Kontakte

Bei der Herstellung von großflächigen auf organischen LEDs (OLED) basierten Beleuchtungselementen ergibt sich eine notwendige Unterteilung der großen Flächen in mehrere kleine, untereinander verschaltete Bauelemente. Durch Partikel oder andere Fehler in der Herstellung können Kurzschlüsse in den OLED-Bauelementen auftreten. Geschieht dies während des Betriebs, würde das zu einem kompletten Ausfall des Beleuchtungselements führen. Abhilfe verschafft eine serielle Verschaltung der kleineren Bauelemente. In einem seriell verschalteten Bauelement fällt nur die kurzgeschlossene Diode aus, alle anderen stehen für die Lichterzeugung weiterhin zur Verfügung.

Für die Realisierung einer seriellen Verschaltung ist bei herkömmlich strukturierten Substraten die Verwendung von Schattenmasken zur Definition der Bereiche mit Organik und Metall notwendig (Abb.6.5(a)). Schattenmasken sind in der Prozessfertigung aufwändig, da sie das Substrat mit

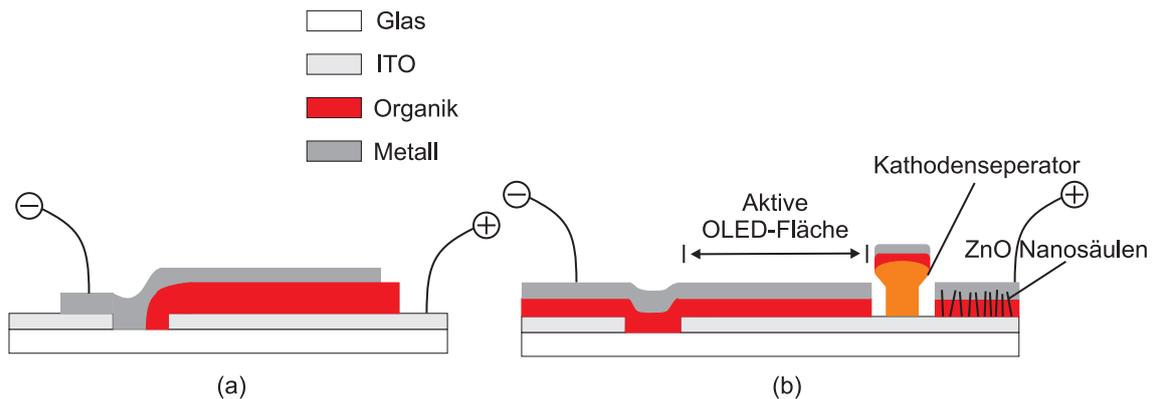


Abbildung 6.5: (a) Schichtaufbau bei einer durch Schattenmasken strukturierten seriell verschalteten OLED. (b) Schichtaufbau einer OLED bei Kontaktierung mit Hilfe von ZnO-Nanosäulen.

Partikeln verunreinigen können und regelmäßig gereinigt werden müssen. Um die Verwendung von Schattenmasken zu vermeiden, wurde ein neues Verfahren entwickelt. Dies geschah in einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Dr. T. Riedl vom Institut der Hochfrequenztechnik der TU Braunschweig.

Das neue Konzept ist in Abbildung 6.5(b) dargestellt. Auf strukturiertem ITO auf Glas befindet sich ein Kathodenseparator und örtlich begrenzte Bereiche von ZnO-Nanosäulen. Das Substrat kann nun großflächig mit Organik und Metall beschichtet werden. Durch den Kathodenseparator ist die aufgedampfte Metallschicht unterbrochen. Die Nanosäulen durchstoßen den Organikfilm, so dass hier ein Kurzschluss zwischen Metall und ITO entsteht. So können der OLED von links Elektronen und von rechts Löcher über die Metallschicht zugeführt werden. Dieses Prinzip ermöglicht es, auch ohne die Verwendung von Schattenmasken mehrere OLEDs in einer Serienschaltung zu kontaktieren.

Die Strukturierung des ITO-Films und das Aufbringen der metallischen und organischen Schichten wurden am Institut für Hochfrequenztechnik durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die strukturierten ZnO-Nanosäulen-Ensembles realisiert. Dazu wurde das strukturierte ITO-Substrat in einem herkömmlichen Aufschleuder-Prozess mit einer Keimkristallschicht versehen. Auf diese Keimkristallschicht wurden unter Standardbedingungen ZnO-Nanosäulen nasschemisch abgeschieden. Allerdings konnte hier zum Ätzen der ZnO-Nanosäulen keine HCl verwendet werden, da diese auch ITO angreift. Stattdessen wurde auf Phosphorsäure (5 %) zurückgegriffen. Die hergestellten Strukturen hatten eine Länge von ungefähr $2 \mu\text{m}$ und sind somit wesentlich größer als die Organik- und Metallschichten mit einer Gesamtdicke von 250 nm. Die Organik wird daher sicher von den ZnO-Nanosäulen durchstoßen. Nachdem die Organik und die Metalle aufgebracht wurden, waren die OLEDs seriell miteinander verschaltet und konnten in Betrieb genommen werden. Abbildung 6.6 zeigt das Bauelement in Betrieb. Es ist nur die Kontaktierung der Anode bzw. der Kathode der äußeren OLEDs notwendig. Fällt nun eine OLED aus, können die verbleibenden Bauelemente weiterhin Licht aussenden.



Abbildung 6.6: Aufnahme der Serienschaltung in Betrieb. Die mittlere OLED ist ausgefallen.

6.5 Ternäre Verbindungen

Die Herstellung ternärer Verbindungen ist für die Bauelemententwicklung in Richtung Optoelektronik oder Spintronik entscheidend. Gelingt dies mit einfachen nasschemischen Methoden, ist dies der erste Schritt in Richtung transparenter, flexibler (Opto-)Elektronik auf Basis von günstig hergestellten anorganischen Materialien.

ZnMgO

Für die Herstellung effizienter optoelektronischer Bauelemente ist unter anderem das Wachstum von Quantengräben erforderlich. Dabei ist eine dünne Schicht (wenige Monolagen) eines Halbleitermaterials geringerer Bandlücke von einem Halbleitermaterial mit größerer Bandlücke umgeben. Es entsteht ein Potenzialtopf, in dem entstandene Elektron-Loch-Paare eingefangen werden und so effizienter rekombinieren können. In dem Materialsystem von ZnO wird eine solche Quantenfilmstruktur z.B. durch das Wachstum von ZnO/Zn_xMg_{1-x}O-Heterostrukturen realisiert.

MgO besitzt mit 7,8 eV eine sehr viel größere Bandlücke E_g als ZnO. Durch den Einbau von Mg in ZnO entsteht die ternäre Verbindung Zn_xMg_{1-x}O, deren Bandlücke zwischen den Bandlücken von MgO und ZnO liegt. Je mehr Mg eingebaut wird, desto größer wird diese. Die resultierende Bandlücke ergibt sich in erster Näherung durch lineare Interpolation (Vegard-Gesetz):

$$E_g(\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}) = x \cdot E_g(\text{ZnO}) + (1 - x)E_g(\text{MgO}) \quad (6.1)$$

Die Herstellung von Zn_xMg_{1-x}O-Nanosäulen mittels MOVPE oder MBE konnte bereits gezeigt werden [49, 157–159]. Allerdings gibt es bislang nur wenige Berichte über die Herstellung ternärer Verbindungen bei Temperaturen unterhalb von 100 °C.

In dieser Arbeit wurde der Einbau von Mg in ZnO-Nanostrukturen durch die Zugabe von Mg-Nitrat in die nasschemische Wachstumslösung untersucht. Als Substrate dienten dabei Si-Substrate, die mit einer Keimschicht präpariert wurden. Es wurde eine HMT-Konzentration von 0,025 mol/l

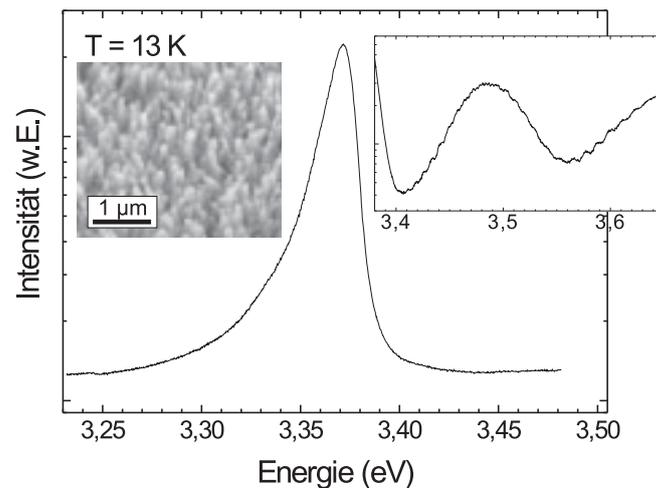


Abbildung 6.7: PL-Messung einer Probe, die in einer wässrigen Lösung aus HMT, Zn- und Mg-Nitrat gewachsen wurde, aufgenommen bei 13 K. Kleines Bild links: REM-Aufnahme dieser Probe. Kleines Bild rechts: PL-Messung im Energiebereich von 3,38 und 3,66 eV, die mit einer höheren Laserleistung ebenfalls bei 13 K durchgeführt wurde [Sul].

verwendet. Die Konzentration des Zn-Nitrats und des Mg-Nitrats wurden so gewählt, dass sie zusammen ebenfalls 0,025 mol/l ergaben. Dabei wurden die Zn:Mg-Verhältnisse zwischen 0,75:0,25 und 0,1:0,9 variiert.

Die ersten Versuche wurden bei einer Temperatur von 90 °C und einer Wachstumsdauer von 3h durchgeführt. Für alle verwendeten Konzentrationen konnten dichte Ensembles von Nanosäulen beobachtet werden. Das Mg-Nitrat hatte keinen sichtbaren Einfluss auf die Morphologie der Nanosäulen. EDX-Messungen, die neben den REM-Aufnahmen gemacht wurden, zeigten kein Mg-Signal. Allerdings liegt die Sensitivität des verwendeten EDX-Detektors bei lediglich 5 %, d.h. erst bei einem Einbau von mindestens 5 % Magnesium erfolgt die Detektion dieses Elements. Daher wurden PL-Messungen an der Universität Bremen durchgeführt. Auch hier konnte keine Verschiebung der bandkantennahen Emission beobachtet werden, die bei einem Mg-Einbau zu erwarten wäre. Hingegen konnte für alle Proben eine deutliche Erhöhung der PL-Intensität um den Faktor 4 beobachtet werden. Diese war unabhängig von der verwendeten Konzentration. Wodurch es zu dieser Intensitätserhöhung kommt, konnte bislang noch nicht geklärt werden.

Erst durch eine weitere Erhöhung der Mg-Nitrat-Konzentration konnten erste Anzeichen eines Mg-Einbaus beobachtet werden. Hier wurde eine 0,01 mol/l Konzentration für alle drei Reaktanden verwendet. Die entsprechende REM-Aufnahme ist als kleines Bild in Abbildung 6.7 dargestellt. PL-Untersuchungen, die an unserem Institut von Mohamed Al Suleiman durchgeführt wurden, sind in Abbildung 6.7 abgebildet. Im Spektrum, welches in einem Energiebereich von 3,23 bis 3,48 eV gemessen wurde, ist weder ein Peak noch eine Schulter energetisch oberhalb

der bandkantennahen Emission von ZnO zu sehen. Eine weitere PL-Messung mit einer größeren Anregungsleistung im Energiebereich von 3,38 bis 3,66 eV (kleines Bild in Abb. 6.7), zeigt eine Emission bei 3,48 eV. Dies entspricht einem Mg-Einbau von ungefähr 8 % [160]. Da es sich hierbei nur um eine Linie mit sehr geringer Intensität handelt, und die PL von der reinen ZnO-Emission dominiert wird, scheinen sich nur vereinzelt ZnMgO-Cluster in den Säulen gebildet zu haben.

Eine weitere Erhöhung der Mg-Konzentration hat zu keiner Verbesserung des Mg-Einbaus geführt. Auch eine Variation der Wachstumstemperatur hin zu geringeren Temperaturen hin, konnte keinen Mg-Einbau erzielen. Eine mögliche Ursache für den schlechten Einbau von Mg in die ZnO-Nanosäulen könnten in den niedrigen Wachstumstemperaturen begründet sein. Eine Erhöhung der Wachstumstemperatur konnte mit dem vorhandenen Aufbau jedoch nicht realisiert werden. Dazu würde man einen Reaktor benötigen, in dem höhere Drücke erzeugt werden können, so dass man die wässrige Lösung auf Temperaturen oberhalb von 100 °C erhitzen kann.

ZnCoO

Halbleiter, die mit Übergangsmetallen dotiert sind, sind aufgrund ihrer vielversprechenden Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Spintronic in den letzten Jahren in den Fokus des Forschungsinteresses gerückt [161, 162]. Im Jahr 2000 haben Dietl *et al.* theoretische Überlegungen und Berechnungen publiziert, die besagen, dass Co-dotiertes ZnO ein ferromagnetisches Verhalten mit einer Curie-Temperatur T_C oberhalb der Raumtemperatur aufweisen kann. Diese Berechnungen führten speziell in diesem Materialsystem zu einem enormen Anstieg der Forschungstätigkeiten. Die Herstellung von $Zn_xCo_{1-x}O$ mittels gasphasenepitaktischem Wachstum und auch in nasschemischen Umgebungen konnte bereits erfolgreich gezeigt werden. Allerdings wurden selbst beim nasschemischen Wachstum Temperaturen von mehr als 175 °C benötigt [163–165].

In dieser Arbeit wurde die Herstellung von $Zn_xCo_{1-x}O$ in nasschemischen und elektrochemischen Umgebungen untersucht. Beim nasschemischen Wachstum wurden HMT, Zn-Nitrat und Co-Nitrat als Reaktanden verwendet. Es wurde die typische Wachstumstemperatur von 90 °C und eine Wachstumsdauer von 3 h gewählt. Als Substrat diente ein mit Keimkristallen beschichtetes Si-Substrat. Die HMT-Konzentration wurde bei 0,025 mol/l festgehalten und Co- und Zn-Nitrat Konzentrationen wurden so gewählt, dass sie zusammen ebenfalls eine 0,025 mol/l Konzentration ergaben. Dabei wurde das Co/Zn-Verhältnis zwischen 1:9 und 2:1 variiert. Genau wie bei der Zugabe von Mg-Nitrat hat auch die Zugabe von Co-Nitrat keinen sichtbaren Einfluss auf die Wachstumsmorphologie. Es sind dicht gepackte ZnO-Nanosäulen über das gesamte Substrat zu beobachten. Untersuchungen aller hergestellten Proben mittels EDX, XRD und PL konnten keinen Einbau von Co zeigen. Eine mögliche Erklärung hierfür findet sich in der Ligandenbildung. HMT ist ein schlechter Ligand für Zink. Anders verhält es sich bei Kobalt, das mit HMT als Liganden Komplexe ausbildet. Dies führt zu einer Hülle aus HMT-Molekülen, die zu einer Passivierung des Co^{2+} -Ions führt. Die Co^{2+} -Ionen können nicht von der Kristalloberfläche adsorbiert und somit nicht eingebaut werden.

Durch das Anlegen einer Spannung sollte die Komplexbildung unterdrückt werden. Die Hoff-

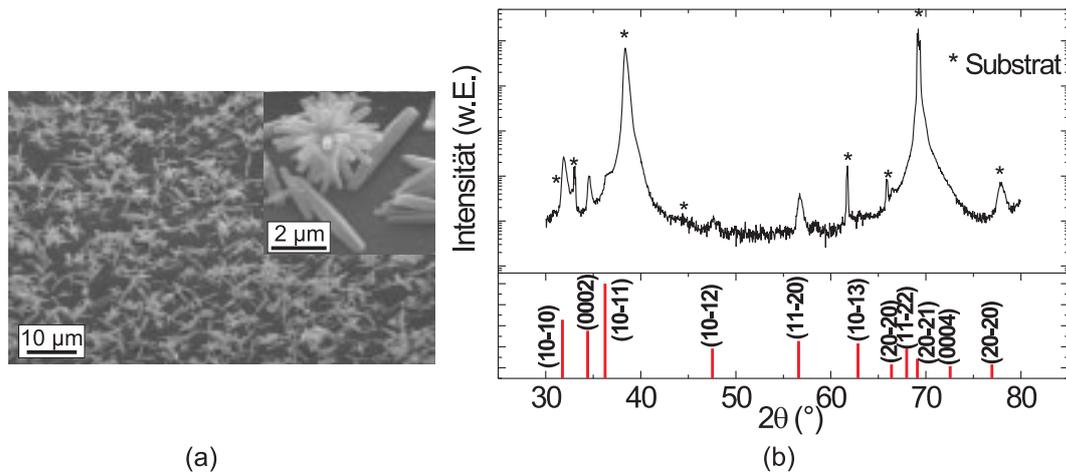


Abbildung 6.8: (a) REM Aufnahme einer elektrochemischen Abscheidung unter Verwendung von HMT, Zn-Nitrat und Co-Nitrat. (b) XRD-Messung der hergestellten Probe; unten: Simulierte Daten für hexagonales willkürlich orientiertes ZnO-Pulver.

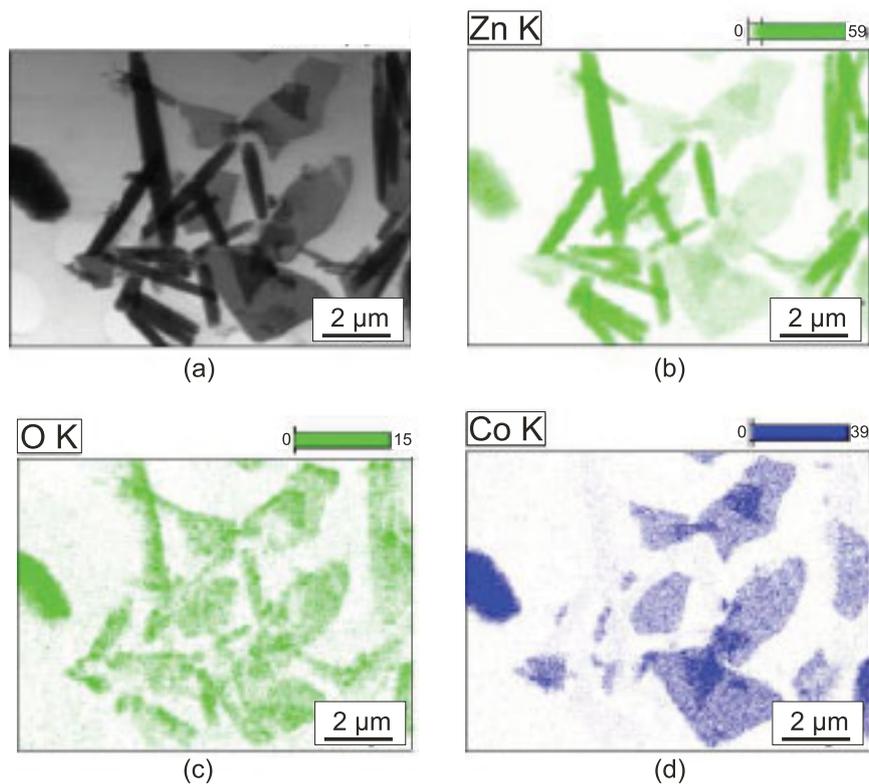


Abbildung 6.9: (a) TEM-Aufnahme von ZnO-Nanosäulen und Bruchstücken der $Zn_xCo_{1-x}O$ -Schicht. (b)-(c) Elementverteilungsbilder des in (a) gezeigten Bereichs: (b) Zink, (c) Sauerstoff und (d) Kobalt.

nung war, dass die positiv geladenen Co^{2+} -Ionen zum Substrat hingezogen werden, welches auf negativem Potenzial liegt. Für die Elektrodeposition wurde eine wässrige Lösung mit Konzentrationen von je 0,01 mol/l Co-Nitrat, Zn-Nitrat und HMT hergestellt. Es wurden die gleichen mit Ti/Au beschichteten Si-Substrate verwendet, wie sie auch bei der herkömmlichen Elektrodeposition zum Einsatz kamen (Kap. 3.1.5). Das Wachstum wurde bei einer Wachstumstemperatur von 90 °C und einer angelegten Spannung von 1 V über 3 h durchgeführt. In Abbildung 6.8(a) ist eine REM-Aufnahme der bewachsenen Probe dargestellt. Man sieht einzelne Nanosäulen und blumenartige Nanostrukturen auf der gesamten Oberfläche. Erste Anzeichen eines Co-Einbaus zeigten sich bei EDX-Messungen. Hier konnte ein eindeutiges Co-Signal detektiert werden. Weiter haben XRD-Messungen eine leichte Verschiebung der Linienpositionen, aber keine Anzeichen von Kobaltoxiden oder anderen Fremdphasen gezeigt (Abb. 6.8(b)). Dies deutete darauf hin, dass die entstandenen Strukturen aus $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$ bestehen könnten. Zur genaueren Untersuchung wurde die Probe zur Arbeitsgruppe von Prof. Mader an die Universität Bonn geschickt. Mit einem TEM/STEM-System, in dem sich ebenfalls ein EDX befindet. Mit diesem Gerät ist es möglich, Elementverteilungsbilder mit hoher räumlicher Auflösung zu erstellen (EDX spectroscopic imaging). Bei der Probenpräparation hat sich herausgestellt, dass sich beim Wachstum unterhalb der Nanostrukturen eine dünne Schicht gebildet hat (siehe Abb. 6.9(a)), die ebenfalls untersucht wurde. Erste EDX Messungen an einer einzelnen Nanosäule und einem Bruchstück dieser Schicht haben ergeben, dass in den Nanosäulen kein Kobalt eingebaut wurde. Das vorher detektierte Co-Signal kam vielmehr von der darunter befindlichen Schicht, die im EDX Spektrum ein deutlich ausgeprägtes Co-Signal aufweist. Die Elementarverteilungsbilder in den Abbildungen 6.9(b)-(d) zeigen in den Bruchstücken der Schicht eine Zn:Co-Verteilung von 50:50. Es konnte keine Phase mit dieser Zusammensetzung gefunden werden. Eine bekannte Phase wäre ZnCo_2O_4 , die jedoch deutlich Co-reicher ist.

7 Zusammenfassung

ZnO-Nanosäulen als Basis für miniaturisierte Bauelemente spielen eine wichtige Rolle im Bereich zukunftsweisender Nanotechnologien. In den letzten Jahren haben sich vor allem gasphasen-epitaktische Wachstumsmethoden im Bereich des Nanosäulen-Wachstums etabliert. Diese sind allerdings mit hohen Wachstumstemperaturen und hohem apparativem Aufwand verbunden. Als Alternative zu diesen Methoden wurden im Rahmen dieser Arbeit nass- und elektrochemische Herstellungsansätze entwickelt. Interessant sind diese Ansätze vor allem wegen ihrer geringen Wachstumstemperaturen von maximal 90 °C und des geringen apparativen Aufwands, die diese Methoden besonders kostengünstig machen. In der Literatur fehlen bislang systematische Untersuchungen des nasschemischen Wachstumsverfahrens, die für eine kontrollierte Herstellung und eine weitere Etablierung der Methode insbesondere in Hinblick auf Bauelemente-Anwendungen unerlässlich sind. Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, diese Lücke zu schließen und ein tieferes Verständnis des nasschemischen Wachstums zu gewinnen.

ZnO-Nanosäulen wurden in einem speziell dafür konzipierten Aufbau in einer wässrigen Lösung aus Zinknitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) und HMT ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) synthetisiert. Erste Versuche auf Si haben gezeigt, dass für ein homogenes Wachstum von ZnO-Nanosäulen-Ensembles eine Oberflächenaktivierung notwendig ist. Eine Schicht aus ZnO-Nanokristallen diente dabei als Keimschicht. Diese ermöglichte es, reproduzierbar homogene und dichte Ensembles auf dem gesamten Wafer herzustellen. Anhand von Transmissionselektronenmikroskop(TEM)-Untersuchungen an der Substrat/Nanosäulen-Grenzfläche war es möglich, ein anschauliches Modell für die Wachstumsmechanismen zu entwickeln.

Als weitere Option wurden Metallfilme erfolgreich zur Oberflächenaktivierung eingesetzt. Insbesondere Silberschichten führten zu gut ausgerichteten ZnO-Nanosäulen-Ensembles. Das Wachstum auf mit Silber vorstrukturierten Glassubstraten zeigte bei geeigneter Wahl der Wachstumsparameter eine hohe Selektivität. Diese zeichnete sich durch ein dichtes Wachstum auf der Silberoberfläche und keine Abscheidung auf der Glasoberfläche aus. So war es möglich, strukturierte Nanosäulen-Ensembles ohne anschließende aufwändige fotolithografische Strukturierungsschritte herzustellen.

Zum grundsätzlichen Verständnis der nasschemischen Wachstumsmethode war es wichtig, den Einfluss der Wachstumsparameter auf die Morphologie und die kristallinen und optischen Eigenschaften der Proben zu bestimmen. Es wurden Reaktandenkonzentrationen zwischen 0,01 und 0,1 mol/l, Wachstumszeiten von bis zu 8 h, die Zahl der Wachstumszyklen, Wachstumstemperaturen zwischen 60 und 90 °C und unterschiedliche HMT/Zinknitrat-Verhältnisse verwendet und ihr Einfluss auf das Wachstum systematisch untersucht. Anhand der gewonnenen Ergebnisse konnten

unter den genannten Bedingungen ZnO-Nanosäulen mit Durchmessern zwischen 20 und 300 nm und Längen von 0,4 bis 6 μm kontrolliert hergestellt werden. So führten höhere Konzentrationen zu größeren Durchmessern, wohingegen die Länge vor allem durch die Wachstumsdauer bestimmt wurde.

Trotz der geringen Wachstumstemperaturen besitzen die Nanosäulen eine gute kristalline und optische Qualität. TEM- und Röntgendiffraktometrie(XRD)-Untersuchungen zeigen, dass die ZnO-Nanosäulen einkristallin und versetzungsfrei sind. Photolumineszenz(PL)-Spektren bei Raumtemperatur zeigen die für ZnO typische Emission im UV-Bereich bei 3,3 eV (Linienbreite ~ 120 meV) und zusätzlich eine breite Bande im sichtbaren Spektralbereich mit einem Maximum bei 2,1 eV (orange Lumineszenz), die Punktdefekten im Kristall zugeordnet wird. Das Auftreten von Phononenreplika in Niedertemperatur-Spektren ist ein Beweis für die gute optische Qualität der Proben. Die breite UV-Emission resultiert aus einer hohen Donorkonzentration, die auch in dem nominell undotierten Kristall vorhanden ist. Diese wird auch durch elektrische Messungen bestätigt. Untersuchungen an einzelnen Nanosäulen zeigen geringe spezifische Widerstände von 4 - 5 Ωcm , die ebenfalls auf eine hohe Ladungsträgerkonzentration hinweisen.

Die geringen Wachstumstemperaturen und die Verwendung von wenig reaktiven Chemikalien ermöglichte das Wachstum auf unterschiedlichsten Substratmaterialien. So konnte neben dem Wachstum von ZnO-Nanosäulen-Ensembles auf (100)Si, auch eine erfolgreiche Abscheidung auf Al_2O_3 , SiC, ITO (In-dotiertes Sn_2O) beschichtetem Glas, Silikon und PEN-Folie (Polymerfolie) demonstriert werden. Dabei zeigten sich keine signifikanten Unterschiede in der Wachstumsmorphologie und in den optischen Eigenschaften der Proben. Bemerkenswert war zudem, dass auch das Wachstum von ZnO-Nanosäulen auf dreidimensionalen Oberflächen möglich war. So wurden neben Glasfasern auch texturierte Siliziumoberflächen mit dichten ZnO-Nanosäulen versehen. Derartige Beschichtungen sind mit herkömmlichen gasphasenepitaktischen Wachstumsmethoden sehr schwierig bzw. gar nicht zu realisieren und eröffnen neue Anwendungsmöglichkeiten von ZnO-Nanostrukturen im Bereich funktioneller Beschichtungen.

Im Idealfall möchte man Nanostrukturen direkt zwischen Metallkontakten abscheiden. Damit kann eines der Hauptprobleme der Nanotechnologie, die spätere Kontaktierung einzelner Nanostrukturen, komplett vermieden werden. Hier wurden dazu Metallleiterbahnen auf Si/SiO₂ in Fingerstrukturen hergestellt. Mithilfe von Elektrodeposition wurden dann ZnO-Nanosäulen zwischen benachbarten Leiterbahnen gewachsen. Die hergestellten Nanosäulen besaßen ähnlich gute strukturelle und optische Eigenschaften wie die naßchemisch abgeschiedenen Strukturen. Bei den mit Elektrodeposition hergestellten Proben hat sich ein deutlicher Einfluss von UV-Beleuchtung und Umgebungsatmosphäre auf die I-U-Kennlinien gezeigt. Dieses Verhalten bildet die Grundlage für mögliche Anwendungen in der Sensorik.

Nachdem das nasschemische Wachstum von ZnO-Nanosäulen erfolgreich demonstriert werden konnte, wurden die hergestellten Strukturen hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit in farbstoffsensibilisierten Solarzellen (dye sensitized solar cell, DSSC) untersucht. Es wurden DSSCs basierend auf ZnO-Nanosäulen auf ITO beschichtetem Glas, dem Farbstoff Ru 535 bis-TBA und dem festen

Löcherleiter Kupferthiocyanat (CuSCN) entwickelt. Dabei zeigte sich, dass während der Farbstoffbeschichtung Zn^{2+} -Ru-Komplexe entstehen. Aufgrund der sauren Umgebung, die durch die Deprotonierung des Ru 535 bis-TBA hervorgerufen wird, dissoziiert ZnO zu Zn^{2+} -Ionen, die mit dem deprotonierten Farbstoff die genannten Komplexe ausbilden können. Durch diesen Mechanismus wird die Elektroneninjektion in die ZnO-Nanosäulen limitiert. Weiterhin hat sich gezeigt, dass die Beschichtung mit CuSCN nicht ohne Weiteres rissfrei und reproduzierbar ist. Die hergestellten ZnO/Farbstoff/CuSCN-Solarzellen erzielten so eine Leerlaufspannung von 0,41 V, eine Empfindlichkeit von $1,4 \cdot 10^{-2}$ A/W, einen Füllfaktor von 47 % und eine Effizienz von 0,3 %. Durch eine Optimierung der Farbstoffe hinsichtlich einer Anpassung an ZnO und die weitere Verbesserung der CuSCN-Beschichtung kann allerdings eine Steigerung der Effizienz erwartet werden.

Literaturverzeichnis

- [1] T. Fleischer, *Technikfolgenabschätzungen zur Nanotechnologie - Inhaltliche und konzeptionelle Überlegungen*, Technikfolgenabschätzung **3/4**, 111 (2002). 1
- [2] W. I. Park, J. S. Kim, G.-C. Yi, M. H. Bae, and H.-J. Lee, *Fabrication and electrical characteristics of high-performance ZnO nanorod field-effect transistors*, Appl. Phys. Lett. **85**, 5052 (2004). 1, 2.1, 2.3
- [3] O. Fritsch, *Elektrisches und optisches Verhalten von Halbleitern. Elektrische Messungen an Zinkoxyd*, Ann. d. Phys. **5**, 375 (1935). 1
- [4] E. Scharowksy, *Optische und elektrische Eigenschaften von ZnO-Einkristallen mit Zn-Überschuß*, Z. Physik **135**, 318 (1953). 1
- [5] C. Klingshirn, M. Grundmann, A. Hoffmann, B. Meyer, and A. Waag, *Zinkoxid ein alter neuer Halbleiter*, Physik Journal **5**, 33 (2005). 1
- [6] C. Klingshirn, R. Hauschild, H. Priller, M. Decker, J. Zeller, and H. Kalt, *ZnO rediscovered - once again!?*, superlattices and microstructures **38**, 209 (2005). 1
- [7] U. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, J. Appl. Phys. **98**, 041301 (2005). 1, 2.1, 2.3.2, 4.2.2
- [8] A. Tsukazaki, M. Kubota, A. Ohtomo, T. Onuma, K. Ohtani, H. Ohno, S. F. Chichibu, and M. Kawasaki, *Blue Light-Emitting Diode Based on ZnO*, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, L643 (2005). 1
- [9] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. Yang, *Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers*, Science **292**, 1897 (2001). 1, 2.1, 2.2, 2.1, 6.1
- [10] J. Lao, J. Huang, D. Wang, and Z. Ren, *ZnO Nanobridges and Nanonails*, Nano Letters **3**, 235 (2003). 1
- [11] Z. L. Wang, *Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications*, J. Phys.: Cond. Mat. **16**, R829 (2004). 1, 2.1

- [12] H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, L. C. Tien, P. W. Sadik, D. P. Norton, S. J. Pearton, and J. Lin, *Hydrogen-selective sensing at room temperature with ZnO nanorods*, Appl. Phys. Lett. **86**, 243503 (2005). 1, 2.1
- [13] Y. Zhang, K. Yu, D. Jiang, Z. Zhu, H. Geng, and L. Luo, *Zinc oxide nanorod and nanowire for humidity sensor*, Appl. Surf. Sc. **242**, 212 (2005). 1
- [14] B. O'Regan and M. Grätzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*, Nature **353**, 737 (1991). 1, 5
- [15] M. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. Deacon, C. Bignozzi, and M. Grätzel, *Engineering of Efficient Panchromatic Sensitizers for Nanocrystalline TiO₂-Based Solar Cells*, J. Am. Chem. Soc. **123**, 1613 (2001). 1, 5
- [16] M. Grätzel, *Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells*, Inorg. Chem. **44**, 6841 (2005). 1
- [17] J. B. Baxter and E. S. Aydil, *Nanowire-based dye-sensitized solar cells*, Appl. Phys. Lett. **86**, 053114 (2005). 1, 2.1
- [18] M. Law, L. Greene, J. Johnson, R. Saykally, and P. Yang, *Nanowire dye-sensitized solar cells*, nature materials **4**, 455 (2005).
- [19] J. B. Baxter, A. M. Walker, K. van Ommering, and E. S. Aydil, *Synthesis and characterization of ZnO nanowires and their integration into dye-sensitized solar cells*, Nanotechnology **17**, S304 (2006). 1
- [20] J. Johnson, H. Yan, R. Schaller, L. Haber, R. Saykally, and P. Yang, *Single Nanowire Lasers*, J. Phys. Chem. B **105**, 11387 (2001). 1, 2.2
- [21] G. Zhang, A. Nakamura, T. Aoki, J. Temmyo, and Y. Matsui, *Au-assisted growth approach for vertically aligned ZnO nanowires on Si substrate*, Appl. Phys. Lett. **89**, 113112 (2006). 1, 2.2
- [22] L. Vayssieres, K. Keis, S.-E. Lindquist, and A. Hagfeldt, *Purpose-Built Anisotropic Metal Oxide Material: 3D Highly Oriented Microrod Array of ZnO*, J. Phys. Chem. B **105**, 3350 (2001). 1, 2.2, 4.1.1
- [23] L. E. Greene, J. G. Matt Law, F. Kim, J. C. Johnson, Y. Zhang, P. Richard J. Saykally, and P. Peidong Yang, *Low-Temperature Wafer-Scale Production of ZnO Nanowire Arrays*, Angew. Chem. Int. Ed. **42**, 3031 (2003). 1, 2.1
- [24] R. S. Wagner and W. C. Ellis, *Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth*, Appl. Phys. Lett. **4**, 89 (1964). 2.1, 2.2

- [25] E. I. Givargizov, *Fundamental aspects of VLS growth*, J. Cryst. Growth **31**, 20 (1975). 2.1
- [26] A. M. Morales and C. M. Lieber, *A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires*, Science **279**, 208 (1998). 2.1
- [27] Y. Zhang, R. E. Russo, and S. S. Mao, *Femtosecond laser assisted growth of ZnO nanowires*, Appl. Phys. Lett. **87**, 133115 (2005). 2.1
- [28] A. C. Mofor, A. S. Bakin, A. Elshaer, D. Fuhrmann, F. Bertram, A. Hangleiter, J. Christen, and A. Waag, *Catalyst-free vapor-phase transport growth of vertically aligned ZnO nanorods on 6H-SiC and (11-20)Al₂O₃*, phys. stat. sol. (c) **3**, 1046 (2006). 2.1, 2.2
- [29] W. I. Park, D. H. Kim, S.-W. Jung, and G.-C. Yi, *Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods*, Appl. Phys. Lett. **80**, 4232 (2002). 2.1
- [30] B. Postels, H.-H. Wehmann, A. Bakin, M. Kreye, D. Fuhrmann, J. Blaesing, A. Hangleiter, A. Krost, and A. Waag, *Controlled low-temperature fabrication of ZnO nanopillars with a wet-chemical approach*, Nanotechnology **18**, 195602 (7pp) (2007). 2.1
- [31] L. Vayssieres, *Growth of Arrayed Nanorods and Nanowires of ZnO from Aqueous Solutions*, Adv. Mat. **15**, 464 (2003). 2.1, 4.1.1
- [32] B. Postels, A. Bakin, H.-H. Wehmann, M. Suleiman, T. Weimann, P. Hinze, and A. Waag, *Electrodeposition of ZnO nanorods for device application*, Appl. Phys. A: Condensed Matter **91**, 595 (2008). 2.1
- [33] X. D. Bai, P. X. Gao, Z. L. Wang, and E. G. Wang, *Dual-mode mechanical resonance of individual ZnO nanobelts*, Appl. Phys. Lett. **82**, 4806 (2003). 2.1
- [34] Y. Huang, X. Bai, and Y. Zhang, *In situ mechanical properties of individual ZnO nanowires and the mass measurement of nanoparticles*, J. Phys.: Cond. Mat. **18**, L179 (2006). 2.1, 2.1
- [35] P. Feng, Q. Wan, and T. H. Wang, *Contact-controlled sensing properties of flowerlike ZnO nanostructures*, Appl. Phys. Lett. **87**, 213111 (2005). 2.1
- [36] T.-J. Hsueh, S.-J. Chang, C.-L. Hsu, Y.-R. Lin, and I.-C. Chen, *Highly sensitive ZnO nanowire ethanol sensor with Pd adsorption*, Appl. Phys. Lett. **91**, 053111 (2007). 2.1
- [37] Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, J. P. Li, and C. L. Lin, *Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors*, Appl. Phys. Lett. **84**, 3654 (2004). 2.1
- [38] H. Kind, H. Yan, B. Messer, M. Law, and P. Yang, *Nanowire Ultraviolet Photodetectors and Optical Switches*, Adv. Mat. **14**, 158 (2002). 2.1

- [39] K. Keem, H. Kim, G.-T. Kim, J. S. Lee, B. Min, K. Cho, M.-Y. Sung, and S. Kim, *Photo-current in ZnO nanowires grown from Au electrodes*, Appl. Phys. Lett. **84**, 4376 (2004).
- [40] C. Soci, A. Zhang, B. Xiang, S. Dayeh, D. Aplin, J. Park, X. Bao, Y. Lo, and D. Wang, *ZnO Nanowire UV Photodetectors with High Internal Gain*, Nano Letters **7**, 1003 (2007). 4.3.2
- [41] R. J. Collins and D. G. Thomas, *Photoconduction and Surface Effects with Zinc Oxide Crystals*, Phys. Rev. **112**, 388 (1958). 2.1
- [42] D. Cahen, G. Hodes, M. Gratzel, J. Guillemoles, and I. Riess, *Nature of Photovoltaic Action in Dye-Sensitized Solar Cells*, J. Phys. Chem. B **104**, 2053 (2000). 2.1
- [43] P. Gao and Z. Wang, *Substrate Atomic-Termination-Induced Anisotropic Growth of ZnO Nanowires/Nanorods by the VLS Process*, J. Phys. Chem. B **108**, 7534 (2004). 2.2
- [44] R. A. Laudise and A. A. Ballman, *Hydrothermal Synthesis of Zinc Oxide and Zinc Sulfide*, J. Phys. Chem. **64**, 688 (1960). 2.2
- [45] D. Banerjee, J. H. J. Rybczynsk and, D. Wang, K. Kempa, and Z. Ren, *Large hexagonal arrays of aligned ZnO nanorods*, Appl. Phys. A: Condensed Matter **80**, 749 (2004). 2.2
- [46] X. Liu, X. Wu, H. Cao, and R. P. H. Chang, *Growth mechanism and properties of ZnO nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys. **95**, 3141 (2004).
- [47] C. X. Xu, X. W. Sun, Z. L. Dong, M. B. Yu, T. D. My, X. H. Zhang, S. J. Chua, and T. J. White, *Zinc oxide nanowires and nanorods fabricated by vapour-phase transport at low temperature*, Nanotechnology **15**, 839 (2004). 2.2
- [48] C. L. Wu, L. Chang, H. G. Chen, C. W. Lin, T. F. Chang, Y. C. Chao, and J. K. Yan, *Growth and characterization of chemical-vapor-deposited zinc oxide nanorods*, Thin Sol. Films **498**, 137 (2006). 2.2
- [49] R. Kling, C. Kirchner, T. Gruber, F. Reuss, and A. Waag, *Analysis of ZnO and ZnMgO nanopillars grown by self-organization*, Nanotechnology **15**, 1043 (2004). 2.2, 6.5
- [50] H. Q. Le, S. J. Chua, K. P. Loh, E. A. Fitzgerald, and Y. W. Koh, *Synthesis and optical properties of well aligned ZnO nanorods on GaN by hydrothermal synthesis*, Nanotechnology **17**, 483 (2006). 2.2
- [51] C. Czekalla, J. Guinard, C. Hanisch, B. Q. Cao, E. M. Kaidashev, N. Boukos, A. Travlos, J. Renard, B. Gayral, D. L. S. Dang, M. Lorenz, and M. Grundmann, *Spatial fluctuations of optical emission from single ZnO/MgZnO nanowire quantum wells*, Nanotechnology **19**, 115202 (6pp) (2008). 2.2

- [52] Z. W. Liu, C. K. Ong, T. Yu, and Z. X. Shen, *Catalyst-free pulsed-laser-deposited ZnO nanorods and their room-temperature photoluminescence properties*, Appl. Phys. Lett. **88**, 053110 (2006). 2.2
- [53] T. Okada, B. H. Agung, and Y. Nakata, *ZnO nano-rods synthesized by nano-particle-assisted pulsed-laser deposition*, Appl. Phys. A: Mat. Sc. & Proc. **79**, 1417 (2004).
- [54] Y. Sun, K. E. Addison, and M. N. R. Ashfold, *Growth of arrays of Al-doped ZnO nanocones by pulsed laser deposition*, Nanotechnology **18**, 495601 (4pp) (2007). 2.2
- [55] F. Xu, Z.-Y. Yuan, G.-H. Du, T.-Z. Ren, C. Bouvy, M. Halasa, and B.-L. Su, *Simple approach to highly oriented ZnO nanowire arrays: large-scale growth, photoluminescence and photocatalytic properties*, Nanotechnology **17**, 588 (2006). 2.2, 4.1.4
- [56] G. Hua, Y. Zhang, C. Ye, M. Wang, and L. Zhang, *Controllable growth of ZnO nanoarrays in aqueous solution and their optical properties*, Nanotechnology **18**, 145605 (6pp) (2007). 2.2, 6.1
- [57] R. Ghosh, M. Dutta, and D. Basak, *Self-seeded growth and ultraviolet photoresponse properties of ZnO nanowire arrays*, Appl. Phys. Lett. **91**, 073108 (2007). 2.2
- [58] H. L. Cao, X. F. Qian, Q. Gong, W. M. Du, X. D. Ma, and Z. K. Zhu, *Shape-and size-controlled synthesis of nanometre ZnO from a simple solution route at room temperature*, Nanotechnology **17**, 3632 (2006). 2.2
- [59] X. Wu, H. Bai, C. Li, G. Lu, and G. Shi, *Controlled one-step fabrication of highly oriented ZnO nanoneedle/nanorods arrays at near room temperature*, Chem. comm. 1655 (2006). 2.2
- [60] Z. Wang, X.-f. Qian, J. Yin, and Z.-k. Zhu, *Large-Scale Fabrication of Tower-like, Flower-like, and Tube-like ZnO Arrays by a Simple Chemical Solution Route*, Langmuir **20**, 3441 (2004). 2.2
- [61] T. Ma, M. Guo, M. Zhang, Y. Zhang, and X. Wang, *Density-controlled hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays*, Nanotechnology **18**, 035605 (7pp) (2007). 2.2
- [62] M. Izaki and T. Omi, *Electrolyte Optimization for Cathodic Growth of Zinc Oxide Films*, J. Electrochem. Soc. **143**, L53 (1996). 2.2, 3.2.2
- [63] Y. Tak and K. Yong, *Controlled Growth of Well-Aligned ZnO Nanorod Array Using a Novel Solution Method*, J. Phys. Chem. B **109**, 19263 (2005). 2.2
- [64] B. Illy, B. A. Shollock, J. L. MacManus-Driscoll, and M. P. Ryan, *Electrochemical growth of ZnO nanoplates*, Nanotechnology **16**, 320 (2005). 2.2

- [65] Q.-P. Chen, M.-Z. Xue, Q.-R. Sheng, Y.-G. Liu, and Z.-F. Ma, *Electrochemical Growth of Nanopillar Zinc Oxide Films by Applying a Low Concentration of Zinc Nitrate Precursor*, *Electroch. and Solid-State Lett.* **9**, C58 (2006). 2.2
- [66] I. Ivanov and J. Pollmann, *Electronic structure of ideal and relaxed surfaces of ZnO: A prototype ionic wurtzite semiconductor and its surface properties*, *Phys. Rev. B* **24**, 7275 (1981). 2.3.1, 2.3.2
- [67] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Strassburg, M. Dworzak, U. Habocek, and A. V. Rodina, *Bound exciton and -acceptor pair recombinations in ZnO*, *phys. stat. sol. (b)* **241**, 231 (2004). 2.3.2, 2.5, 3.3.4, 4.2.2, 4.2.2, 4.3.1
- [68] C. Pacholski, D.-I. Andreas Kornowski, and P. D. Horst Weller, *Self-Assembly of ZnO: From Nanodots to Nanorods*, *Ang. Chem. Int. Ed.* **41**, 1188 (2002). 3.1.3, 4.1.2
- [69] M. Izaki and T. Omi, *Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction*, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2439 (1996). 3.2.2
- [70] C. S. Barret and T. B. Massalki, *Structure of Metals* (Oxford: Pergamon, ADDRESS, 1980). 3.3.3
- [71] A. Mofor, Ph.D. thesis, TU Braunschweig, 2007. 4.1.1
- [72] F. Fang, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, Y. M. Lu, X. W. Fan, B. H. Li, and X. H. Wang, *Growth of well-aligned ZnO nanowire arrays on Si substrate*, *Nanotechnology* **18**, 235604 (5pp) (2007). 4.1.1
- [73] H.-C. Hsu, Y.-K. Tseng, H.-M. Cheng, and J.-H. K. W.-F. Hsieh, *Selective growth of ZnO nanorods on pre-coated ZnO buffer layer*, *J. Cryst. Growth* **261**, 520 (2004). 4.1.1
- [74] J. H. Kim, E.-M. Kim, D. Andeen, D. Thomson, S. P. DenBaars, and F. F. Lange, *Growth of Heteroepitaxial ZnO Thin Films on GaN-Buffered Al₂O₃ (0001) Substrates by Low-Temperature Hydrothermal Synthesis at 90 °C*, *Adv. Funct. Mat.* **17**, 463 (2007). 4.1.1
- [75] H. Q. Le, S. J. Chua, K. P. Loh, E. A. Fitzgerald, and Y. W. Koh, *Synthesis and optical properties of well aligned ZnO nanorods on GaN by hydrothermal synthesis*, *Nanotechnology* **17**, 483 (2006). 4.1.1
- [76] J. Hsu, Z. Tian, N. Simmons, C. Matzke, J. Voigt, and J. Liu, *Directed Spatial Organization of Zinc Oxide Nanorods*, *Nano Letters* **5**, 83 (2005). 4.1.1, 6.1, 6.1
- [77] H.-J. Kim, K. Sung, K.-S. An, Y. K. Lee, a.-H. L. Chang G. Kim, and Y. Kim, *ZnO nanowhiskers on ZnO nanoparticle-deposited Si(111) by MOCVD*, *J. Mater. Chem.* **14**, 3396 (2004). 4.1.1

- [78] L. Greene, M. Law, D. Tan, M. Montano, J. Goldberger, G. Somorjai, and P. Yang, *General Route to Vertical ZnO Nanowire Arrays Using Textured ZnO Seeds*, Nano Letters **5**, 1231 (2005). 4.1.1
- [79] J.-H. Choy, E.-S. Jang, J.-H. Won, J.-H. Chung, D.-J. Jang, and Y.-W. Kim, *Soft Solution Route to Directionally Grown ZnO Nanorod Arrays on Si Wafer; Room-Temperature Ultra-violet Laser*, Adv. Mat. **15**, 1911 (2003). 4.1.1
- [80] C. Bekeny, T. Voss, B. Hilker, J. Gutowski, R. Hauschild, H. Kalt, B. Postels, A. Bakin, and A. Waag, *Influence of ZnO seed crystals and annealing on the optical quality of low-temperature grown ZnO nanorods*, J. Appl. Phys. **102**, 044908 (2007). 4.1.1
- [81] C. Bekeny, T. Voss, H. Gafsi, J. Gutowski, B. Postels, M. Kreye, and A. Waag, *Origin of the near-band-edge photoluminescence emission in aqueous chemically grown ZnO nanorods*, J. Appl. Phys. **100**, 104317 (2006). 4.1.1, 4.1.4, 4.2.2
- [82] D. Zhongping Zhang, H. Yu, X. Shao, and P. D. Mingyong Han, *Near-Room-Temperature Production of Diameter-Tunable ZnO Nanorod Arrays through Natural Oxidation of Zinc Metal*, Chem. Eur. J. **11**, 3149 (2005). 4.1.2
- [83] B. Liu and H. Zeng, *Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods in the Diameter Regime of 50 nm*, J. Am. Chem. Soc. **125**, 4430 (2003). 4.1.2, 6.2
- [84] H. P. Latscha and H. A. Klein, *Anorganische Chemie: Chemie Basiswissen* (Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ADDRESS, 2007). 4.1.4
- [85] K. Omichi, N. Takahashi, T. Nakamura, M. Yoshioka, S. Okamoto, and H. Yamamoto, *AP-HVPE growth of ZnO with room-temperature ultraviolet emission*, J. Mat. Chem. **11**, 3158 (2001). 4.1.4
- [86] S. Sadrnezhad and M. Vaezi, *Kinetics of TSCD zinc oxide nano-layer growth by modified diffuse-interface model*, Ceram. Int. **33**, 1409 (2007). 4.1.4
- [87] Z.-L. Liu, J.-C. Deng, J.-J. Deng, and F.-F. Li, *Fabrication and photocatalysis of CuO/ZnO nano-composites via a new method*, Mat. Sci. and Eng. B **150**, 99 (2008). 4.1.5
- [88] A. Ratkovich and R. Penn, *Controlling Nanosized ZnO Growth Kinetics Using Various Zn:OH Concentration Ratios*, J. Phys. Chem. B **111**, 14098 (2007).
- [89] J.-W. Hong, J.-H. Pyeon, J. W. Tedesco, and Y.-B. Park, *Coarsening model of cavity nucleation and thin film delamination from single-crystal BaTiO₃ with proton implantation*, Phys. Rev. B **75**, 214102 (2007). 4.1.5
- [90] D. Weber, Ph.D. thesis, Universität Bielefeld, 2008. 4.2.1

- [91] A. J. Forty, in *The Chemistry of Imperfect Crystals*, edited by F. A. Kroger (North-Holland, Amsterdam; Interscience (Wiley), New York, 1964). 4.2.1
- [92] D. C. Look, J. W. Hemsky, and J. R. Sizelove, *Residual Native Shallow Donor in ZnO*, Phys. Rev. Lett. **82**, 2552 (1999). 4.2.1
- [93] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and C. G. Van de Walle, *First-principles study of native point defects in ZnO*, Phys. Rev. B **61**, 15019 (2000). 4.2.1
- [94] D. C. Look, G. C. Farlow, P. Reunchan, S. Limpijumnong, S. B. Zhang, and K. Nordlund, *Evidence for Native-Defect Donors in n-Type ZnO*, Phys. Rev. Lett. **95**, 225502 (2005). 4.2.1
- [95] F. A. Selim, M. H. Weber, D. Solodovnikov, and K. G. Lynn, *Nature of Native Defects in ZnO*, Phys. Rev. Lett. **99**, 085502 (2007). 4.2.1
- [96] Y.W.Heo, L. Tien, D. Norton, B. Kang, F. Ren, B. Gila, , and S. Pearton, *Electrical transport properties of single ZnO nanorods*, Appl. Phys. Lett. **85**, 2002 (2004). 4.2.1
- [97] E. Schlenker, A. Bakin, T. Weimann, P. Hinze, D. H. W. A. Götzhäuser, H.-H. Wehmann, and A. Waag, *On the difficulties in characterizing ZnO nanowires*, Nanotechnology **submitted**, (2008). 4.2.1
- [98] E. Schlenker, A. Bakin, B. Postels, A. C. Mofor, H.-H. Wehmann, T. Weimann, P. Hinze, and A. Waag, *Electrical characterization of ZnO nanorods*, phys. stat. sol. (b) **244**, 1473 (2007). 4.2.1
- [99] S. Hirano, N. Takeuchi, S. Shimada, K. Masuya, K. Ibe, H. Tsunakawa, and M. Kuwabara, *Room-temperature nanowire ultraviolet lasers: An aqueous pathway for zinc oxide nanowires with low defect density*, J. Appl. Phys. **98**, 094305 (2005). 4.2.2
- [100] M. J. Zheng, L. D. Zhang, G. H. Li, and W. Z. Shen, *Fabrication and optical properties of large-scale uniform zinc oxide nanowire arrays by one-step electrochemical deposition technique*, Chem. Phys. Lett. **363**, 123 (2002). 4.2.2
- [101] H. von Wenckstern, G. Benndorf, S. Heitsch, J. Sann, M. Brandt, H. Schmid, J. Lenzner, M. Lorenz, A. Kuznetsov, B. Meyer, and M. Grundmann, *Properties of phosphorus doped ZnO*, Appl. Phys. A: Condensed Matter **88**, 125 (2007). 4.2.2
- [102] A. H. K. M. Liu and P. Mascher, *Point defects and luminescence centres in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese*, J. Lumin. **54**, 35 (1992). 4.2.2
- [103] Y. W. Heo, D. P. Norton, and S. J. Pearton, *Origin of green luminescence in ZnO thin film grown by molecular-beam epitaxy*, J. Appl. Phys. **98**, 073502 (2005). 4.2.2

- [104] H. Zhou, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, B. K. Meyer, G. Kaczmarczyk, and A. Hoffmann, *Behind the weak excitonic emission of ZnO quantum dots: ZnO/Zn(OH)₂ core-shell structure*, Appl. Phys. Lett. **80**, 210 (2002). 4.2.2
- [105] A. B. Djurisic, K. H. Tam, C. K. Cheung, Y. H. Leung, C. C. Ling, C. D. Beling, S. Fung, and W. K. Chan, in *nanoscale phenomena*, edited by P. S. Z. Tang (Springer New York, ADDRESS, 2008). 4.2.2
- [106] A. Ortíz, M. Garcia, J. C. Alonso, C. Falcony, and J. A. Hernández, *Photoluminescent characteristics of lithium-doped zinc oxide films deposited by spray pyrolysis*, Thin Sol. Films **293**, 103 (1997). 4.2.2
- [107] T. M. B. rseth, B. G. Svensson, A. Y. Kuznetsov, P. Klason, Q. X. Zhao, and M. Willander, *Identification of oxygen and zinc vacancy optical signals in ZnO*, Appl. Phys. Lett. **89**, 262112 (2006). 4.2.2
- [108] D. S. Jiang, H. Jung, and K. Ploog, *Temperature dependence of photoluminescence from GaAs single and multiple quantum-well heterostructures grown by molecular-beam epitaxy*, J. Appl. Phys. **64**, 1371 (1988). 4.2.2
- [109] R. B. Lauer, *The I.R. photoluminescence emission band in ZnO*, J. Phys. Chem. Solids **34**, 249 (1973). 4.2.2
- [110] Y. P. Varshni, *Temperature dependence of the energy gap in semiconductors*, Physica **34**, 149 (1967). 4.2.2
- [111] C. Bekeny, Ph.D. thesis, Universität Bremen, 2008. 4.2.2
- [112] E. Burstein, *Anomalous Optical Absorption Limit in InSb*, Phys. Rev. **93**, 632 (1954). 4.2.2
- [113] M. Grundmann, *Semiconductor Optics 3rd ed.* (Springer Verlag Berlin Heidelberg, ADDRESS, 2007). 4.2.2
- [114] Landolt-Börnstein, in *ZnO in II-VI und I-VII Compounds: Semimagnetiv Compounds*, edited by S. Heidelberg (Landolt-Börnstein, ADDRESS, YEAR), No. Bd.Gruppe III. 4.2.2
- [115] C. Y. Yim, D. Y. Jeon, K. H. Kim, and G. T. Kim, *Electrical Properties of the ZnO Nanowire Transistor and its Analysis with Equivalent Circuit Model*, J. Kor. Phys. Soc. **48**, 1565 (2006). 4.2.2
- [116] Z. F. Liu, F. K. Shan, J. Y. Sohn, S. C. Kim, G. Y. Kim, Y. X. Li, and J. Y. Sohn, *Photoluminescence of ZnO:Ga Thin Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition Technique*, J. Electroceramics **13**, 183 (2004). 4.2.2

- [117] D. Banerjee, J. Rybczynski, J. Huang, D. Wang, K. Kempa, and Z. Ren, *Large hexagonal arrays of aligned ZnO nanorods*, Appl. Phys. A: Mat. Sc. & Proc. **109**, 13519 (2005). 4.3.1
- [118] M. Izaki, *Preparation of Transparent and Conductive Zinc Oxide Films by Optimization of the Two-Step Electrolysis Technique*, J. Electrochem. Soc. **146**, 4517 (1999). 4.3.1
- [119] A. Sugunan, H. C. Warad, M. Boman, and J. Dutta, *Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: Role of hexamine*, J. Sol-Gel. Sci. Techn. **39**, 49 (2006). 4.3.1
- [120] L. Xu, Y. Guo, Q. Liao, J. Zhang, and D. Xu, *Morphological Control of ZnO Nanostructures by Electrodeposition*, J. Phys. Chem. B **109**, 13519 (2005). 4.3.1
- [121] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, and C. J. Brabec, *Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells - Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency*, Adv. Mat. **18**, 789 (2006). 5
- [122] P. Ravirajan, A. Peiro, M. Nazeeruddin, M. Graetzel, D. Bradley, J. Durrant, and J. Nelson, *Hybrid Polymer/Zinc Oxide Photovoltaic Devices with Vertically Oriented ZnO Nanorods and an Amphiphilic Molecular Interface Layer*, J. Phys. Chem. B **110**, 7635 (2006). 5, 5.1
- [123] M. Grätzel, *Photoelectrochemical cells*, Nature **414**, 338 (2001). 5
- [124] Y. Chiba, A. Islam, R. Komiya, N. Koide, and L. Han, *Conversion efficiency of 10.8 % by a dye-sensitized solar cell using a TiO₂ electrode with high haze*, Appl. Phys. Lett. **88**, 223505 (2006). 5
- [125] M. Dürr, A. Bamedi, A. Yasuda, and G. Nelles, *Tandem dye-sensitized solar cell for improved power conversion efficiencies*, Appl. Phys. Lett. **84**, 3397 (2004). 5
- [126] K. Tennakone, G. K. R. Senadeera, D. B. R. A. D. Silva, and I. R. M. Kottegoda, *Highly stable dye-sensitized solid-state solar cell with the semiconductor 4CuBr 3S(C₄H₉)₂ as the hole collector*, Appl. Phys. Lett. **77**, 2367 (2000). 5
- [127] A. Konno, G. R. Kumara, R. Hata, and K. Tennakone, *Effect of Imidazolium Salts on the Performance of Solid-state Dye-sensitized Photovoltaic Cell Using Copper Iodide as a Hole Collector*, Electrochemistry **70**, 432 (2002).
- [128] J. Krüger, R. Plass, L. Cevey, M. Piccirelli, M. Grätzel, and U. Bach, *High efficiency solid-state photovoltaic device due to inhibition of interface charge recombination*, Appl. Phys. Lett. **79**, 2085 (2001).
- [129] G. R. A. Kumara, A. Konno, Shiratsuchi, K., Tsukahara, and K. J. Tennakone, *Dye-Sensitized Solid-State Solar Cells: Use of Crystal Growth Inhibitors for Deposition of the Hole Collector*, Chem. Mat. **14**, 954 (2002). 5

- [130] A. Fisher, L. Peter, E. Ponomarev, A. Walker, and K. Wijayantha, *Intensity Dependence of the Back Reaction and Transport of Electrons in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells*, J. Phys. Chem. B **104**, 949 (2000). 5
- [131] T. Oekermann, D. Zhang, T. Yoshida, and H. Minoura, *Electron Transport and Back Reaction in Nanocrystalline TiO₂ Films Prepared by Hydrothermal Crystallization*, J. Phys. Chem. B **108**, 2227 (2004).
- [132] J. van de Lagemaat and A. Frank, *Nonthermalized Electron Transport in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Films: Transient Photocurrent and Random-Walk Modeling Studies*, J. Phys. Chem. B **105**, 11194 (2001). 5
- [133] H. GreijerAgrell, G. Boschloo, and A. Hagfeldt, *Conductivity Studies of Nanostructured TiO₂ Films Permeated with Electrolyte*, J. Phys. Chem. B **108**, 12388 (2004). 5
- [134] J. Bisquert, D. Cahen, G. Hodes, S. Ruhle, and A. Zaban, *Physical Chemical Principles of Photovoltaic Conversion with Nanoparticulate, Mesoporous Dye-Sensitized Solar Cells*, J. Phys. Chem. B **108**, 8106 (2004). 5.1
- [135] G. K. R. Senadeera and V. P. S. Perera, *Photoresponses of a Photovoltaic Cell Prepared by CuSCN Electrodepositing C₆₀ on Mesoporous TiO₂*, Chin. Journ. Phys. **43**, 384 (2005). 5.1, 5.4.3, 5.4.3
- [136] A. Wagner, *Photovoltaik Engineering* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ADDRESS, 2006). 5.2.2
- [137] C. S. Karthikeyan, H. Wietasch, and M. Thelakkat, *Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells Using Donor-Antenna Dyes Capable of Multistep Charge-Transfer Cascades*, Adv. Mat. **19**, 1091 (2007). 5.4.2
- [138] U. Würfel, Ph.D. thesis, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2006. 5.4.2
- [139] M. Nazeeruddin, S. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, C.-H. Fischer, and M. Gratzel, *Acid-Base Equilibria of (2,2'-Bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)ruthenium(II) Complexes and the Effect of Protonation on Charge-Transfer Sensitization of Nanocrystalline Titania*, Inorg. Chem. **38**, 6298 (1999). 5.7
- [140] D. Neil Robertson, *Optimierung farbstoffsensibilisierter Solarzellen*, And. Chem. **118**, 2398 (2006). 5.4.2
- [141] A. Kasprzak, Master's thesis, Technical University Braunschweig, 2006. 5.4.3
- [142] B. O'Regan, F. Lenzmann, R. Muis, and J. Wienke, *A Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell Fabricated with Pressure-Treated P25-TiO₂ and CuSCN: Analysis of Pore Filling and IV Characteristics*, Chem. Mat. **14**, 5023 (2002). 5.5

- [143] G. R. R. A. Kumara, G. A. Konno, P. Jayaweera, D. D. Silva, and K. K. Tennakone, *Dye-sensitized solar cell with the hole collector p-CuSCN deposited from a solution in n-propyl sulphide*, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **69**, 195 (2001). 5.5
- [144] N. A. Anderson, X. Ai, and T. Lian, *Electron Injection Dynamics from Ru Polypyridyl Complexes to ZnO Nanocrystalline Thin Films*, *J. Phys. Chem. B* **107**, 14414 (2003). 5.5, 5.6
- [145] J. Asbury, E. Hao, Y. Wang, H. Ghosh, and T. Lian, *Ultrafast Electron Transfer Dynamics from Molecular Adsorbates to Semiconductor Nanocrystalline Thin Films*, *J. Phys. Chem. B* **105**, 4545 (2001). 5.5, 5.6
- [146] K. Keis, J. Lindgren, S.-E. Lindquist, and A. Hagfeldt, *Studies of the Adsorption Process of Ru Complexes in Nanoporous ZnO Electrodes*, *Langmuir* **16**, 4688 (2000). 5.5
- [147] M. Quintana, T. Edvinsson, A. Hagfeldt, and G. Boschloo, *Comparison of Dye-Sensitized ZnO and TiO₂ Solar Cells: Studies of Charge Transport and Carrier Lifetime*, *J. Phys. Chem. B* **111**, 1035 (2007). 5.5
- [148] M. Saito and S. Fujihara, *Large photocurrent generation in dye-sensitized ZnO solar cells*, *Energy Environ. Sci.* **1**, 280 (2008). 5.6
- [149] F. O. Lenzmann and J. M. Kroon, *Recent Advances in Dye-Sensitized Solar Cells*, *Adv. in Optoelectron.* **vol. 2007**, Article ID 65073 (2007). 5.6
- [150] M. A. Green, D. I. King, Y. Hishikawa, and W. Warta, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, *Chem. Lett.* **14**, 455 (2006). 5.6
- [151] Y. Ni, Z. Jin, and Y. Fu, *Electrodeposition of p-Type CuSCN Thin Films by a New Aqueous Electrolyte With Triethanolamine Chelation*, *Jour. Am. Cer. Soc.* **90**, 2966 (2007). 5.6
- [152] Y. Selk, T. Yoshida, and T. Oekermann, *Variation of the morphology of electrodeposited copper thiocyanate films*, *Thin Sol. Films* **516**, 7120 (2007). 5.6
- [153] S. J. Kwon, J.-H. Park, and J.-G. Park, *Patterned growth of ZnO nanorods by micromolding of sol-gel-derived seed layer*, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 133112 (2005). 6.1
- [154] Y. Koh, M. Lin, C. Tan, Y. Foo, and K. Loh, *Self-Assembly and Selected Area Growth of Zinc Oxide Nanorods on Any Surface Promoted by an Aluminum Precoat*, *J. Phys. Chem. B* **108**, 11419 (2004). 6.1
- [155] R. Orghici, U. Willer, M. Gierszewska, S. Waldvogel, and W. Schade, *Fiber optic evanescent field sensor for detection of explosives and CO₂ dissolved in water*, *Appl. Phys. B: Lasers and Optics* **90**, 355 (2008). 6.2

- [156] S. Börner, C. E. Rüter, T. Voss, D. Kip, and W. Schade, *Modeling of ZnO nanorods for evanescent field optical sensors*, phys. stat. sol. (a) **204**, 3487 (2007). 6.2, 6.2
- [157] W. Park, G.-C. Yi, M. Kim, and S. Pennycook, *Quantum Confinement Observed in ZnO/ZnMgO Nanorod Heterostructures*, Adv. Mat. **15**, 526 (2003). 6.5
- [158] A. C. Mofor, A. El-Shaer, M. Suleiman, A. Bakin, and A. Waag, *A two-step obtainment of quantum confinement in ZnO nanorods*, Nanotechnology **17**, 4859 (2006).
- [159] Y. W. Heo, M. Kaufmana, K. Pruessner, D. P. Norton, F. Renb, M. F. Chisholmc, and P. H. Fleming, *Optical properties of Zn_{1-x}Mg_xO nanorods using catalysis-driven molecular beam epitaxy*, Solid-State Electron. **47**, 2269 (2003). 6.5
- [160] S. Sadofev, S. Blumstengel, J. Cui, J. Puls, S. Rogaschewski, P. Schäfer, Y. G. Sadofyev, and F. Henneberger, *Growth of high-quality ZnMgO epilayers and ZnO/ZnMgO quantum well structures by radical-source molecular-beam epitaxy on sapphire*, Appl. Phys. Lett. **87**, 091903 (2005). 6.5
- [161] J. K. Furdyna, *Diluted magnetic semiconductors*, J. Appl. Phys. **64**, R29 (1988). 6.5
- [162] S. J. Pearton, W. H. Heo, M. Ivill, D. P. Norton, and T. Steiner, *Dilute magnetic semiconducting oxides*, Sem. Sc. and Techn. **19**, R59 (2004). 6.5
- [163] B. D. Yuhas, D. O. Zitoun, P. J. Pauzauskie, R. He, and P. Yang, *Transition-Metal Doped Zinc Oxide Nanowires*, Angew. Chem. Int. Ed. **45**, 420 (2006). 6.5
- [164] G. Clavel, N. Pinna, and D. Zitoun, *Magnetic properties of cobalt and manganese doped ZnO nanowires*, phys. stat. sol. (a) **1**, 118 (2007).
- [165] L. W. Yang, X. L. Wu, T. Qiu, G. G. Siu, and P. K. Chu, *Synthesis and magnetic properties of Zn_{1-x}Co_xO nanorods*, J. Appl. Phys. **99**, 074303 (2006). 6.5

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen ganz herzlich bedanken, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben.

Bei Prof. Dr. Andreas Waag möchte ich mich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe bedanken. Er gab mir die Möglichkeit an diesem interessanten Thema zu forschen und war immer offen für Diskussionen. Außerdem möchte ich mich dafür bedanken, dass mir die Teilnahme an einer Reihe von Tagungen und Workshops ermöglicht worden ist.

Herrn Prof. Dr. M. Schilling danke ich für die freundliche Übernahme des Mitberichts und die damit verbundenen Mühen.

Bei Dr. Andrey Bakin und Dr. Hergo-Heinrich Wehmann möchte ich mich für die vielen konstruktiven Diskussionen über die Messresultate und über die Arbeit hinausgehende Themen bedanken. Ein besonderer Dank gilt Ihnen aber für ihre stetige Unterstützung und Hilfsbereitschaft.

Herrn Dr. Mark Kreye möchte ich danken für die Einführung in das Gebiet der nasschemischen Herstellung von ZnO Nanostrukturen. Er hat mit seinen Vorarbeiten den Grundstein für diese Arbeit gelegt.

Großer Dank gilt Angelika Schmidt, die mich nicht nur durch ihre hervorragende Laborarbeit maßgeblich unterstützt hat, sondern mir durch ihre interessierte und wissbegierige Art auch immer eine gute Diskussionspartnerin war.

Das kollegiale, freundschaftliche Umfeld hat maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Allen Mitarbeitern sei an dieser Stelle für die großartige Unterstützung und das angenehme Arbeitsklima gedankt. Für die Hilfe im Chemielabor möchte ich mich bei Doris Rümmler und Nadine Beckmann bedanken. Für die tatkräftige Unterstützung beim Aufbau der verschiedenen Messapparaturen gilt meine besonderer Dank Manfred Karsten, Wolfgang Weiß und Karl-Heinz Lachmund. Außerdem danke ich den ehemaligen Studenten Anna Kasprzak, Tobias Bürgel und Juan Louis Carrero für ihre engagierte Arbeit.

Die erfolgreiche Zusammenarbeit mit den verschiedenen Kooperationspartnern hat ebenfalls zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. An dieser Stelle sei dem Institut für angewandte Physik, dem Institut für elektrische Messtechnik und Grundlagen der Elektronik und dem Institut für Hochfrequenztechnik der TU Braunschweig, der Physikalisch Technischen Bundesanstalt Braunschweig, dem Institut für Festkörperphysik der Universität Bremen, dem Institut für anorganische Chemie der Universität Bonn und dem Institut für Materialforschung NCSR “Demokritos” in Griechenland gedankt.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Familie bedanken. Meinen Eltern Heike und Werner, meinen Brüdern Kai und Tobias, meinen Großeltern und all den anderen. Sie haben mich

immer auf meinem Weg unterstützt, auch wenn er steinig wurde und mir immer die Kraft gegeben weiter zu machen. Sie haben mir nie Vorwürfe gemacht, wenn ich wenig Zeit hatte, weil die Uni wichtiger war und hatten immer ein offenes Ohr für meine Sorgen. Eine Person, der ich sehr dankbar bin, ist meine Tante Irmgard. Sie war in meinem Leben immer der besagte Fels in der Brandung.

Nicht zuletzt möchte ich meinem Freund Daniel danken, der trotz seiner eigenen Promotion immer für mich da war und mich unterstützt hat. Ich danke ihm für die schönen gemeinsamen Stunden während unserer Zeit in Braunschweig und für die vielen hilfreichen Diskussionen. Ganz besonders freue ich mich schon auf die vielen gemeinsamen Stunden, die wir in Zukunft ohne Promotionsstress miteinander verbringen dürfen.

Lebenslauf

Name: Bianca Postels
Geburtsdatum: 28.05.1980
Geburtsort: Rotenburg (Wümme)
Familienstand: ledig

1986-1990 Grundschule, Sittensen
1990-1992 Haupt- und Realschule mit Orientierungsstufe, Sittensen
1992-1999 St. Viti Gymnasium, Zeven
1999-2001 Studium der Geophysik an der Univerität Kiel
Abschluss: Vordiplom Geophysik
2001-2005 Studium der Physik an der Technischen Universität Braunschweig,
Abschluss: Diplom Physik
2005-2008 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Halbleitertechnik,
Technische Universität Braunschweig
ab Nov. 2008 Prozessingenieur, Carl Zeiss SMT, Oberkochen

