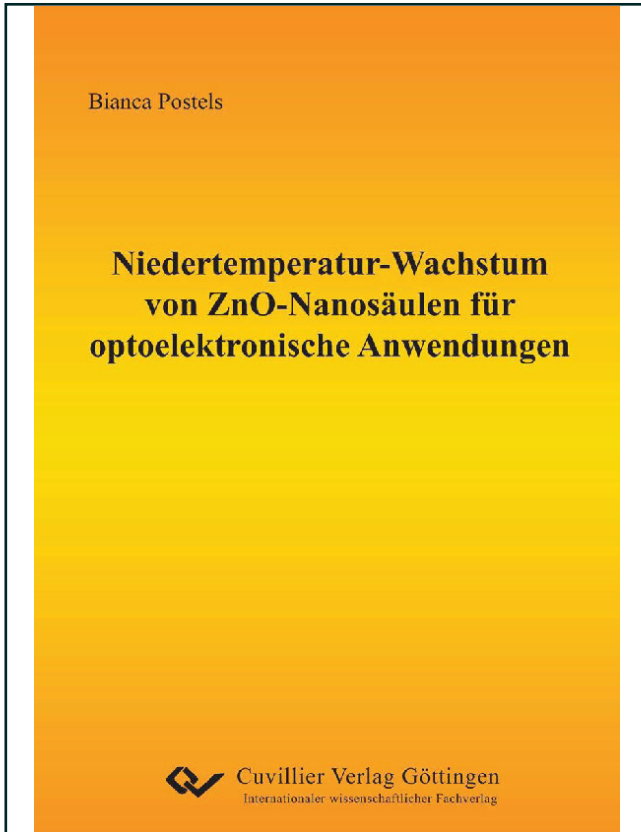




Bianca Postels (Autor)

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



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1024>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

---

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
<b>5</b>	<b>Farbstoffsensibilisierte Solarzelle (DSSC)</b>	<b>73</b>
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
<b>6</b>	<b>Weitere Anwendungen</b>	<b>99</b>
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
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>113</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>116</b>

# 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  $\sim 60$  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  $\mu\text{m}$  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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  Nanopartikel von einem photosensitiven Farbstoff ummantelt in dem durch absorbiertes Sonnenlicht Elektron-Loch-Paare generiert werden. Die erzeugten Ladungsträger werden durch das  $\text{TiO}_2$  (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  $\text{TiO}_2$ -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