

**Anlage 1**  
(zu Nr. 3.1 BNBest-BMBF 98)

**Abschlussbericht zu Nr. 3.1**  
(Beantwortung in Stichworten genügt nicht)

ZE: <b>EFZN</b>	Förderkennzeichen: <b>16IN0677</b>
Vorhabenbezeichnung: <b>NanoSol</b>	
Laufzeit des Vorhabens: <b>01.10.2008 – 31.03.2012</b>	
Berichtszeitraum: <b>01.10.2008 – 31.03.2012</b>	

**Abschlussbericht des Teilprojektes:**

**Solarzellen auf der Grundlage von polymerbeschichteten Zinkoxid-Nanodrähten**

**im Rahmen des BMWi-Verbundprojektes NanoSol**

**I. Kurze Darstellung**

**0. Motivation und Einführung**

Angesichts eines stetig wachsenden Energieverbrauchs und der drohenden klimatischen Veränderungen durch extensiven Verbrauch von fossilen Brennstoffen, erscheint die direkte Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie als eine der vielversprechendsten Möglichkeiten den zukünftigen Energieengpässen zu begegnen. Silizium-Solarzellen mit Wirkungsgraden bis zu 20% sind langlebig und kommerziell verfügbar. Aber auch nach Jahrzehnten der Forschung sind Monokristalline Silizium-Solarzellen teuer und energieintensive in der Herstellung.

Während der letzten zehn Jahre wurden mehrere neue Solarzellen- Konzepte und Materialien untersucht [1].

Neben rein organischen Solarzellen richtet sich das Interesse der Forschung besonders auf die sogenannten „**Farbstoff sensibilisierten Solarzellen**“ (engl. **dye-sensitized solar cells, DSSC**), in denen ein Farbstoff das Sonnenlichts absorbiert und ein Elektron-Loch-Paar generiert, das über geeignete Mechanismen zu den Elektroden geführt werden muss.

Die bisher erfolgreichste Solarzelle dieses Systems basiert auf n-leitenden TiO<sub>2</sub> Nanopartikeln, auf denen den Farbstoff angelagert wird und einem Elektrolyten, der den Löchertransport übernimmt. Diese nach ihrem Entdecker auch Grätzel-Zellen genannten Solarzellen erreichten Wirkungsgrade von  $\eta > 10\%$  [1].

Dennoch scheint der Elektronentransport in TiO<sub>2</sub> Nanopartikel-basierten Solarzellen stark eingeschränkt zu sein, da stets eine große Anzahl von Sprüngen zwischen den einzelnen Partikeln nötig ist, bevor ein Elektron die Elektrode erreichen kann [3].

Zinkoxid (ZnO) ist wie Titandioxid ein breitbandiger Halbleiter und besitzt noch weitere für DSSCs interessante Eigenschaften [4], [5]:

- beste Verfügbarkeit und günstiger Preis, durch weite Verbreitung des Materials in der Industrie
- intrinsische n-Dotierung
- Verschiedene Dotierstärken erreichbar, je nach Herstellungsart
- Wachstum nicht nur von Nanopartikeln (wie bei  $\text{TiO}_2$ ), sondern auch von Nanodrähten möglich [6]
- Viele verschiedene Wachstumsmethoden, auch unter  $100^\circ\text{C}$  (wichtig für Solarzellen auf Folien substraten)

In diesen Solarzellen ist die Verwendung von Nanopartikeln oder Nanodrähten zur Vergrößerung der aktiven Fläche notwendig. Denn eine zu dicke Polymerschicht oder mehr als eine Monolage der Farbstoffmoleküle behindert die Ladungstrennung und auf einer einfachen glatten Schicht aus ZnO oder  $\text{TiO}_2$  kann nur sehr wenig Farbstoff angelagert und damit auch nur ein geringer Teil des Sonnenlichts absorbiert werden. Nanopartikel liefern wegen ihrer nahezu Kugelform die größte Oberfläche pro Substratfläche, aber wegen der schon erwähnten eingeschränkten Elektronenbeweglichkeit durch die Partikelgrenzen sind auch Nanodrähte trotz ihrer kleineren Oberfläche interessant. ZnO Nanodrähte wachsen immer entlang der c-Achse der Wurtzit-Kristallstruktur und jeder Nanodraht für sich ist ein Einkristall, in dem sich die Elektronen ohne Korngrenzen ungehindert bewegen können.

Neben der Verwendung eines Elektrolyten gibt es noch andere Konzepte zum Transport der Löcher, bzw. der Regeneration des Farbstoffes. Da die Haltbarkeit einer Solarzelle, die eine Flüssigkeit enthält, stets durch die Güte der Versiegelung und deren mechanischen und chemischen Stabilität begrenzt wird, wird in den so genannten **Hybrid-Solarzellen** ein p-leitendes Polymer statt des Elektrolyten verwendet.

Damit erhält man eine reine Festkörper Solarzelle, die je nach verwendetem Polymer auch einen Farbstoff zur Lichtabsorption enthält, und somit auch zu den DSSCs gezählt werden kann.

## 1. Aufgabenstellung

Das Ziel des vorliegenden Projektes war es, die physikalisch-technischen Grundlagen für die Entwicklung und Herstellung neuartiger Solarzellen und Weißlichtquellen auf der Grundlage von polymerbeschichteten Zinkoxid-Nanodrähten bereitzustellen. Die Nanodrähte sollten in einem kostengünstigen chemischen Wachstumsverfahren großflächig bei Temperaturen  $<100^\circ\text{C}$  auf transparenten, dotierten Glassubstraten synthetisiert, mit speziell entwickelten Polymeren beschichtet und schließlich kontaktiert werden. Wesentliche Entwicklungsschritte waren (1) reproduzierbare und großflächig homogene Herstellung von definierten ZnO-Nanodraht-Feldern, (2) Beschichtung der Nanodraht-Felder mit geeigneten p-leitfähigen Polymerfilmen sowie die Optimierung der Bedeckung, (3) Optimierung der Effizienz und Lebensdauer der ZnO/Polymer-Heterostrukturen sowie Engineering der Defekt-Lumineszenz der ZnO-Nanodrähte zur Erzeugung von Weißlicht, (4) Analyse und Optimierung der Energietransferprozesse an der Schnittstelle Nanodraht-Polymer und (5) Entwicklung, Herstellung, Charakterisierung und Tests erster ZnO-Nanodraht basierter Weißlichtquellen.

## 2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde/ Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

### Technischer Stand:

Der breitlückige, direkte Halbleiter ZnO weist eine im Vergleich zu den meisten anderen Halbleitermaterialien sehr starke Licht-Materie-Wechselwirkung auf [7]. Aufgrund seiner Bandlücke von etwa  $3.34\text{ eV}$  eignet er sich hervorragend zur Lichtemission im nahen ultravioletten Spektralbereich (um  $380\text{ nm}$ ). Zusätzlich ist in Zinkoxid-Kristallen üblicherweise eine große Anzahl tief in der Bandlücke liegender Störstellen eingebaut, die einen Teil der Anregungsenergie als breites Lumineszenzband abstrahlen, das nahezu den gesamten sichtbaren Spektralbereich überspannen kann [8]. Aus diesem Grund eignen sich Zinkoxid-basierte Leuchtdioden zur Erzeugung von Weißlicht: es kann entweder eine weiß phosphoreszierende Beschichtung aufgebracht werden, die durch die UV-Emission angeregt wird, oder die Defektlumineszenz des ZnO wird direkt zur Weißlichterzeugung verwendet [9-11].

In den letzten Jahren wurden Herstellungsverfahren für ZnO-Nanodrähte entwickelt, die qualitativ hochwertiges Material mit Drahtdurchmesser von einigen hundert Nanometern und mehreren Mikrometern

Länge hervorbringen [12]. Diese Nanodrähte sind einkristallin und weisen je nach Herstellungsverfahren eine mehr oder weniger hohe Dotierung mit Elektronen auf. ZnO-Nanodrähte sind gute elektrische Leiter, die im Vergleich zu Nanopartikeln einen deutlich verringerten Serienwiderstand aufweisen, da der Stromfluss nicht über Korngrenzen hinweg erfolgen muss. Dabei besitzen sie jedoch ein im Vergleich zu Schichten oder größeren Volumenkristallen stark vergrößertes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis, welches zu einer deutlich verbesserten Auskoppelleffizienz von im Nanodraht erzeugten Photonen (sowohl in Photolumineszenz als auch in Elektrolumineszenz) führt (sog. externe Quanteneffizienz) [13, 14]. Die stabile und reproduzierbare p-Dotierung von ZnO ist immer noch ein ungelöstes Problem [15]. Allerdings können ZnO/Polymer-Kompositmaterialien mit p-leitenden Polymeren zur Lichterzeugung verwendet werden [10, 16].

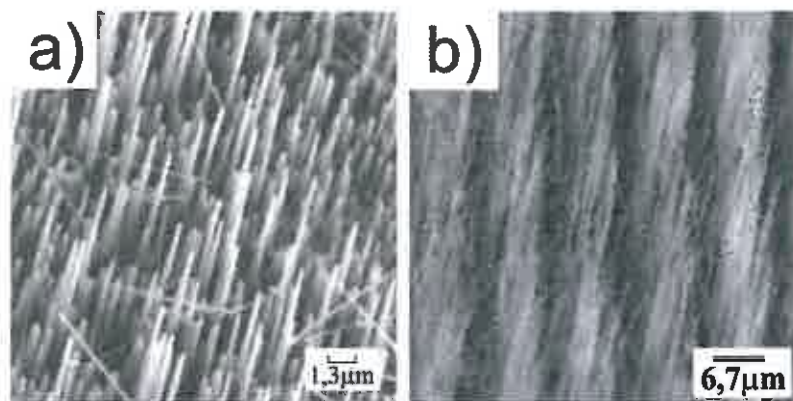


Abbildung 1: ZnO Nanodraht Arrays hergestellt mit dem VLS Prozess. (a) unstrukturierte Anordnung. (b) strukturierte Anordnung.

In den letzten Jahren haben insbesondere nass-chemische und elektrochemische Herstellungsverfahren für ZnO-Nanodrähte an Bedeutung gewonnen [17-19]. Mit ihnen können großflächige Arrays gerichteter Nanodrähte bei Temperaturen  $<100^{\circ}\text{C}$  in einer wässrigen Lösung auf einer Vielzahl von Substraten gewachsen werden. Diese Drähte weisen relativ hohe Elektronen-Konzentrationen auf und wurden bereits erfolgreich in Leuchtdioden und Solarzellen basierend auf ZnO/Polymer-Heterostrukturen eingesetzt [20, 21]. Ein entsprechendes elektrochemisches Syntheseverfahren für Nanodrähte soll neben dem VLS Prozess am EFZN etabliert werden. Erste Untersuchungen haben die guten optischen Eigenschaften der elektro-chemisch synthetisierten Nanodrähte demonstriert [17].

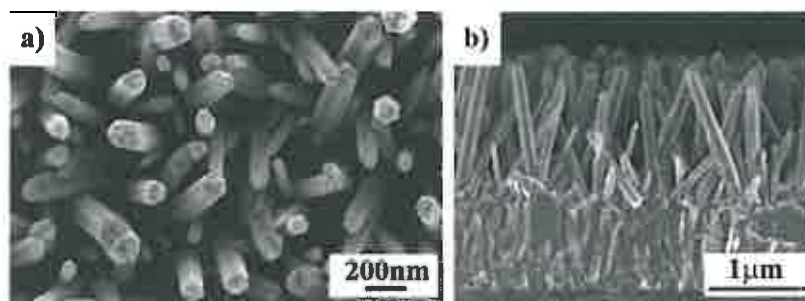


Abbildung 2: Elektro-chemisch hergestelltes ZnO Nanodraht Array [17].

#### Eigene Vorarbeiten:

Mit unstrukturierten ZnO-Nanodraht Substraten wurden bereits erste Solarzellen mit den von der AG Waldvogel hergestellten p-Polymeren realisiert. Dazu wird ein Teil des ZnO Nanodraht Substrates mit dem Polymer tröpfchenweise benetzt, alternativ kann auch Spray-Technik zum Auftragen der Polymere auf das ZnO Drahtarray verwendet werden (AG Voss, Uni Bremen). Die Kontaktierung mit elektrischen Kabeln zum

Abgreifen der lichtinduzierten Spannung erfolgt bei diesen ersten Versuchen lediglich durch Verwendung von Silberleitpaste, die sowohl auf einen Teil der Polymerbeschichtung (p-Kontakt) als auch auf die ZnO-Nanodrahtoberfläche (n-Kontakt) aufgetragen wird. Bei Bestrahlung mit Sonnenlicht wird dann direkt mit einem Voltmeter die induzierte Photospannung abgegriffen. Bei diesen ersten einfachen Versuchen wird problemlos eine Photospannung von bis zu 0.1 V beobachtet. Bemerkenswert ist, dass die photoaktive Fläche extrem klein ist ( $< 5 \text{ mm}^2$ ), durch diese vergleichsweise primitive Kontaktierung treten hohe Übergangswiderstände auf, und es werden keine transparenten Kontaktierungen verwendet. Der prinzipielle Aufbau der Solarzelle und ein Photo der verwendeten ZnO Nanodraht Solarzelle sind in der Abb. 3 gezeigt.

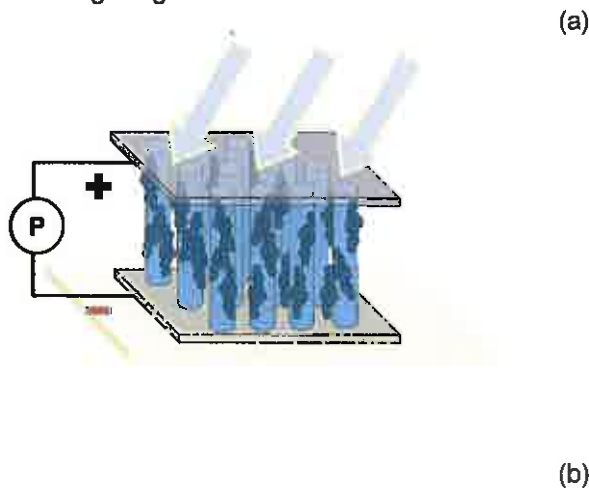


Abbildung 3: ZnO-Nanodraht basierte Solarzelle. (a) Prinzipielle Anordnung. (b) Erste praktische Realisierung der Solarzelle.



Die Abbildung 4 zeigt die typische Diodenkennlinie des pn-Übergangs einer oben beschriebenen ZnO-Nanodraht-Polymer Struktur. Die mechanische Haltbarkeit der ZnO-Nanodrähte in den Bauelementen ist unkritisch, da die Nanodraht Arrays mit der Polymerbeschichtung „versiegelt“ werden, die Drähte somit in dem Polymerfilm komplett eingebettet sind und so keinen mechanischen Störungen ausgesetzt sind.

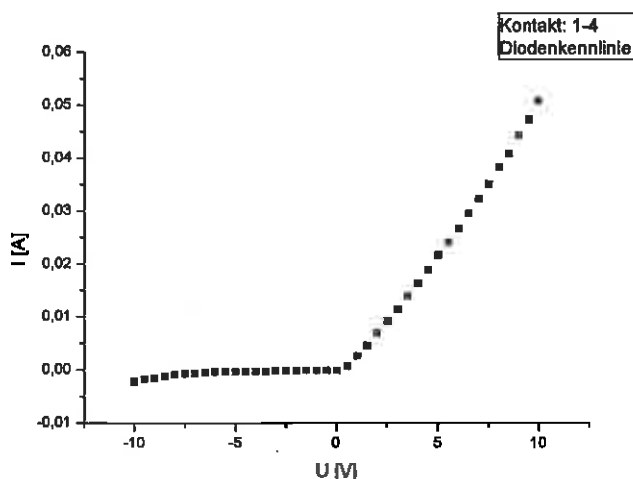


Abbildung 4: Typische Diodenkennlinie des pn-Übergangs der ZnO-Nanodraht-Polymer Solarzelle.

Als nächster Schritt wurden mit der in Abb. 3b gezeigten Solarzelle Langzeitmessungen zur Photostabilität der Polymerbeschichtung durchgeführt. Dazu wurde die Zelle mit einer Tageslichtlampe kontinuierlich beleuchtet und der induzierte Photostrom gemessen. Das Spektrum der Lampe und eine Zusammenfassung erster Messungen für einen Zeitraum von 6 Stunden sind in der Abb. 5 zusammengefasst. Es wird eine konstante Photospannung beobachtet.

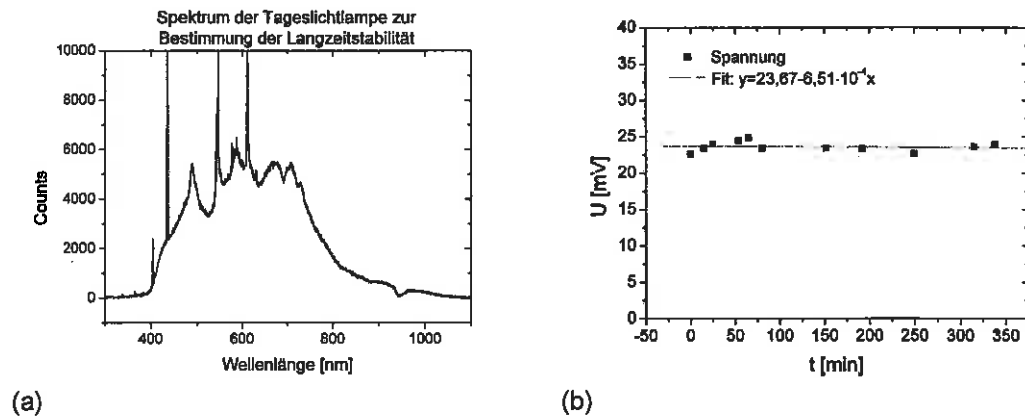


Abbildung 5: (a) Emissionsspektrum der Tageslichtlampe. (b) Ergebnisse zur Langzeitstabilität der emittierten Photospannung bei Belichtung mit einer Tageslichtlampe.

### **3. Planung und Ablauf des Vorhabens**

Das gesamte Teil-Projekt gliederte sich in folgende Arbeitspakete:

#### **AP1 ZnO-Nanodraht-Arrays**

Nach der Bestellung und Inbetriebnahme des Elektrodepositions-Aufbaus werden erste Testläufe mit dem Potentiostat unternommen, und mit der Parameterstudie zur Synthese von ZnO Nanodraht Arrays begonnen. Parallel sollte deren Charakterisierung erfolgen.

#### **AP2 ZnO-Nanodraht/Polymer-Komposite**

Es sollten verschiedene Methoden zur Beschichtung von Nanodraht Arrays mit p-leitenden Polymeren erarbeitet, ungeeignete ausgeschlossen und das Komposite optimiert werden.

#### **AP3 Spektrale Charakteristik/Stabilität**

Die Analyse der verwendeten Materialien hinsichtlich ihrer Absorptionseigenschaften bei kürzerer oder andauernder Bestrahlung gibt Hinweise auf die zu erwartenden Ergebnisse der Solarzellen unter Sonneneinstrahlung. Denn „Ausbleichen“ von Farbstoffen und Polymeren bei längerer Bestrahlung ist ein bekanntes Phänomen.

#### **AP4 Energietransferprozesse**

Da in diesem Solarzellen-Konzept viele verschiedene Grenzflächen auftreten, sollten diese getrennt betrachtet werden: Charakterisierung der ZnO-Polymergrenzflächen und der verwendeten metallischen Kontaktmaterialien

#### **AP5 Optisch transparente Kontaktierungen**

Da verschiedene transparente und gleichzeitig leitfähige Materialien kommerziell verfügbar sind, sollte ein Test verschiedener Substrate Aufschluss über die Vor- und Nachteile für eine Verwendung in Hybrid-Solarzellen auf der Basis von ZnO-Nanodrähten bringen. Dies ist bei Solarzellen dieses Typs besonders interessant, da nicht nur Transparenz und Leitfähigkeit beachtet werden müssen, sondern auch die Eigenschaften (wie z.B. Rauigkeit und Benetzbarkeit), die ein Wachstum der Nanodrähte auf dieser Schicht ermöglichen.

#### **AP6 Systemzusammenführung**

Nach den ersten Tests in AP1 und AP2 sollte bereits mit der Herstellung von Solarzellen begonnen werden. Das ermöglicht eine frühzeitige Überprüfung der verfolgten Ansätze und zeigt Problemstellungen auf, die bei der Einzelbetrachtung der Komponenten vielleicht noch nicht deutlich werden.

#### **AP7 Messung am Device**

In direktem Zusammenhang zu AP6 steht die intensive Charakterisierung der hergestellten Solarzellen. Dazu sollten Messstände zur Aufnahme von IV-Kennlinien unter simuliertem Sonnenlicht, Impedanzspektren, spektraler Photospannung aufgebaut und mit geeigneter Auswerte-Software bestückt werden.

#### **AP8 Dokumentation**

Die Zusammenfassung und Dokumentation der Ergebnisse ist ein wesentlicher Teil der Projektarbeit. In regelmäßigen Projekttreffen und Berichten sollte über die Fortschritte informiert und die wissenschaftlichen Erkenntnisse in Veröffentlichungen und Tagungsbeiträgen verbreitet werden.

#### **4. Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Das Projekt wurde in Zusammenarbeit mit PD Tobias Voss am Institut für Festkörperphysik (IFP) der Universität Bremen und Prof. Waldvogel am Institut für Organische Chemie, Johannes Gutenberg Universität Mainz (vormals: Arbeitskreis Prof. Waldvogel, Organische Chemie, Universität Bonn) durchgeführt.

Darüber hinaus ergaben sich weitere Kooperationen: Messungen zu Ladungsträgerlebensdauern in den Hybrid-Solarzellen konnten am „Intitute of advanced energy“ der Kyoto Universität, Japan in der Arbeitsgruppe von Prof. Takashi Sagawa durchgeführt werden.

## II. Eingehende Darstellung

### 1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

Als Ziel des Projektes gilt die Herstellung von Solarzellen auf der Basis von ZnO-Nanodrähten und einem p-leitenden Polymer, so genannten Hybrid-Solarzellen, in denen anorganische und organische Elemente vereinigt werden.

Dieser ausführliche Teil des Berichtes orientiert sich grob am zeitlichen Verlauf der durchgeführten Arbeiten und Experimente. Da in verschiedenen Entwicklungsstadien Hybrid-Solarzellen hergestellt wurden, erfolgt im Folgenden, um eine möglichst übersichtliche und nachvollziehbare Darstellung zu gewährleisten, die Vorstellung der verschiedenen Solarzellenergebnisse an entsprechender Position im Text und nicht in einem einzigen Abschnitt.

Die Darstellung der erzielten Ergebnisse gliedert sich in folgende Abschnitte:

1. Startphase des Projektes und Anschluss an die Vorarbeiten
2. Herstellung der ZnO-Nanodraht Arrays
3. Erste Systemzusammenführung:  
Herstellung einer ZnO-Nanodraht / Polystyrol / Polymer Solarzelle
4. Herstellung von ZnO-Schichten
5. Vereinfachtes System: Solarzelle auf ZnO-Schichten und neues Polymer
  - 5.1 Variation der TCO-Materialien mit ZnO-Solgel-Schichten und PEDOT:PSS
  - 5.2 Impedanzmessungen zur Identifizierung von Schottky-Barrieren
  - 5.3 Einführung eines neuen Polymers: P3HT
  - 5.4 Messungen der spektralen Photospannung
6. Wachstum von ZnO-Nanodrähten auf verschiedenen ZnO-Schichten
7. Hybrid-Solarzellen: Optimierung der Schichtstruktur
  - 7.1 Messung der Ladungsträger-Lebensdauer
8. Korrosion von ZnO durch PEDOT:PSS
  - 8.1 Untersuchungen mit dem Rasterelektronen Mikroskop
  - 8.2 AAS-Spektroskopie
  - 8.3 Bestimmung der Ätzrate
  - 8.4 SIMS-Messungen
9. Zusammenfassung und Fazit



## 1. Startphase des Projektes und Anschluss an die Vorarbeiten

Zu Beginn des Projektes standen die Bestellung, der Aufbau und die Inbetriebnahme der im Projekt bewilligten Geräte im Vordergrund. Insbesondere:

a) Aufbau des Potentiostats zum elektrochemischen Wachstum der ZnO Nanodrähte,

- Entwicklung eines geeigneten, nicht korrosiven Probenhalters für die ITO-Substrate
- Test verschiedene Wasserquellen für deionisiertes Wasser und Chemikalienlieferanten
- Durchführung von Parameterstudien für die optimalen Wachstumsbedingungen

b) Aufbau der Solarsimulator und das Sourcemeter,

- Kalibration mit Referenz-Solarzelle
- Entwicklung einer Software zum Auslesen der Messdaten
- Erweiterung der Software zum Auswerten der daraus ableitbaren Solarzellenparameter „offene Klemmspannung  $V_{oc}$ “, „Kurzschlussstromdichte  $J_{sc}$ “, „Füllfaktor FF“ und der „Wirkungsgrad  $\eta$ “

Voruntersuchungen hatten gezeigt, dass bereits mit einer sehr einfachen Kontaktierung der ZnO-Nanodraht/PEDOT:PSS Solarzelle über Silberleitkleber Photo-Spannungen gemessen werden können. Da diese Zellen aber mechanisch und in Bezug auf den Strom-Output sehr instabil sind, war eine der wichtigsten Aufgaben während der gesamten Projektlaufzeit geeignete Materialien und Applikationsmethoden zu finden, die die Eigenschaften der Solarzellen optimieren und zugleich robust genug sind, einer Klemmkontaktierung zum Messen der Solarzellenparameter Stand zu halten.

Dabei wurden im Verlauf des Projektes verschiedene Konzepte und Designs getestet, darunter:

- a) verschiedene Drähte mit Silberleitlack aufgeklebt
- b) die Verwendung von leitfähigem ITO-Substraten als Boden- und Deckkontakt
- c) unterschiedliche Kontaktmaterialien (wie Silber, Gold und Platin) per Sputtern oder Aufdampfen aufgebracht

Bereits zu Beginn des Projektes zeigte sich, dass die lichtabsorbierenden Eigenschaften von PEDOT:PSS und den ZnO-Nanodrähten nicht ausreichen, um im sichtbaren Spektralbereich einen Photostrom zu generieren. Daher wurde der Einsatz von verschiedenen Farbstoffen zwischen ZnO-Nanodrähten und Polymer getestet und die besten Ergebnisse unter Verwendung von N719, eines Ruthenium-Farbstoffes, der für den Einsatz in Grätzel-Solarzellen entwickelt wurde [1, 2], erzielt.

Alle im Folgenden mit PEDOT:PSS hergestellten Solarzellen enthalten auch diesen Farbstoff.

## 2. Herstellung der ZnO-Nanodraht-Arrays

Die bei den Vorversuchen verwendete Methode der Nanodraht Herstellung nennt sich VLS (*Vapor-Liquid-Solid*) Methode und basiert auf dem Hochtemperaturverdampfen von ZnO und dem gezielten Kondensieren dieses Gases auf mit Gold beschichteten Saphir- oder Quarzsubstraten.

Die in diesem Projekt angestrebte Wachstumsmethode der Elektrodeposition hat mehrere Vorteile:

- es werden Temperaturen  $<100^{\circ}\text{C}$  verwendet, was den Energiebedarf für die Herstellung reduziert
- die niedrigen Temperaturen ermöglichen ein Wachstum direkt auf leitfähigen, transparenten Substraten (TCO *transparent conducting oxide*) wie z.B. ITO (Indiumzinnoxid) oder FTO (Zinnoxid mit Fluor dotiert)

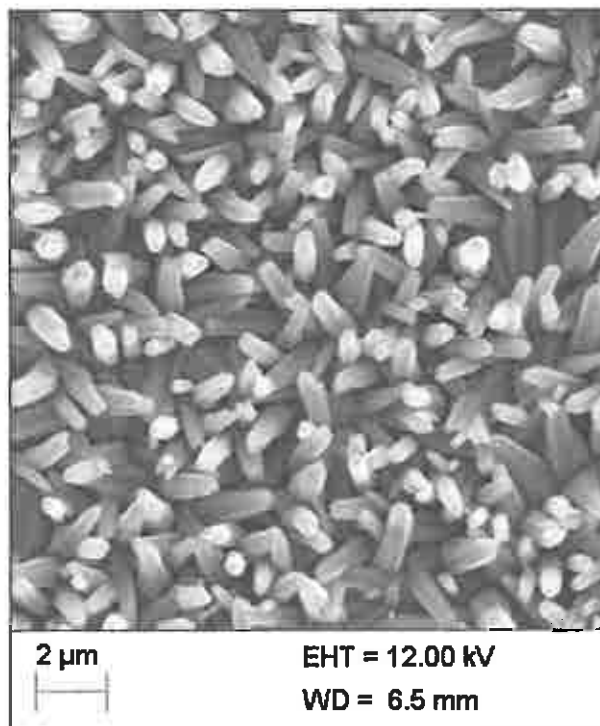
- die hergestellten Nanodrähte enthalten durch die niedrigen Wachstumstemperaturen eine höhere Defektdichte, was eine bessere Leitfähigkeit zur Folge hat

Die elektrochemische Herstellung von ZnO-Nanodraht-Arrays wurde auf verschiedenen leitfähigen Gläsern getestet: SnO<sub>2</sub>:F (Solaronix), ITO (**EuropTec GmbH**, Goslar) und ZnO:Al (IST, Braunschweig). Mittlerweile wird die Synthese ausschließlich auf den ITO-Gläsern durchgeführt, die unser Projektpartner, die **EuropTec GmbH**, in sehr guter Qualität und für unsere Bedürfnisse zugeschnitten zur Verfügung gestellt hat.

Die standardmäßige Charakterisierung und Qualitätsüberprüfung der Nanodraht-Arrays erfolgt durch rasterelektronische Aufnahmen, die während des ersten Projektjahres vom Projektpartner **Grillo ZnO GmbH** durchgeführt, bis am EFZN ein eigenes Gerät zur Verfügung stand.

Dadurch konnten die Prozessparameter ermittelt werden, die zu einem gleichmäßigen Nanodrahtwachstum führen.

Abbildung 6 zeigt eine Rasterelektronenmikroskop-(REM)-Aufnahme eines mittels Elektrodeposition hergestelltes Nanodraht-Arrays.

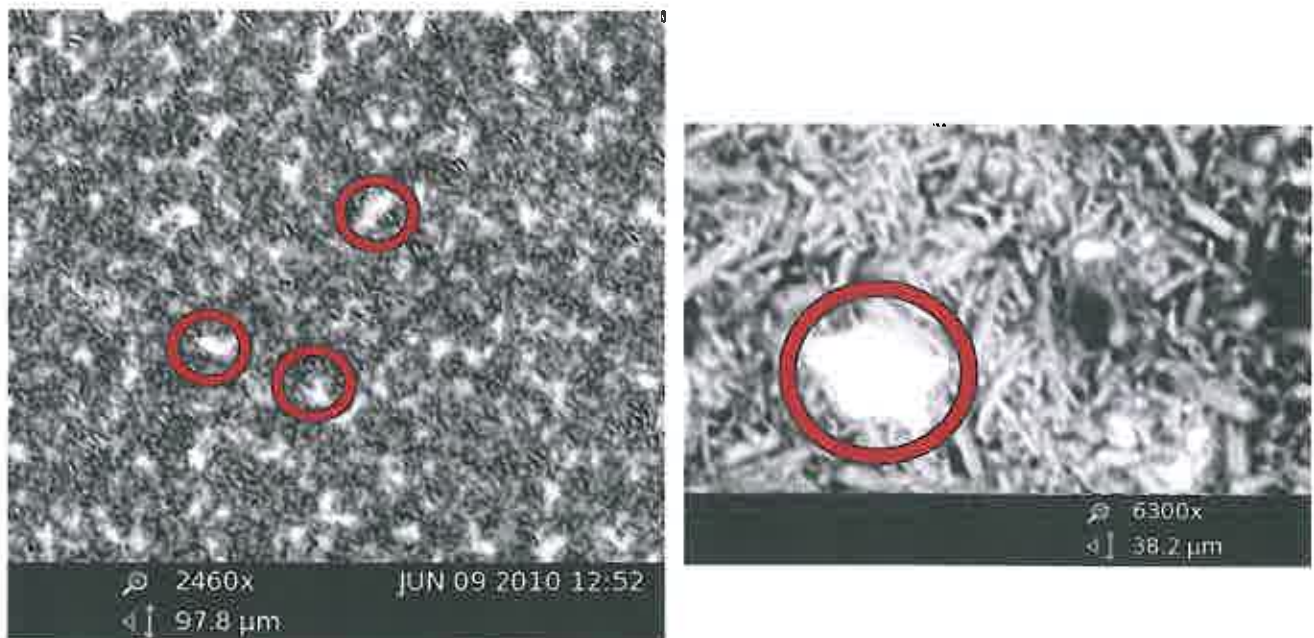


*Abbildung 6: Elektronenmikroskopische Aufnahme am EFZN synthetisierter Nanodraht-Arrays (gemessen am EFZN).*

In Zusammenarbeit mit dem Projektpartner Waldvogel der Uni Bonn (mittlerweile Mainz) wurden die elektrochemisch hergestellten ZnO-Nanodraht-Arrays neben der standardmäßigen Charakterisierung durch das am EFZN zur Verfügung stehende Rasterelektronenmikroskop, das einen Sekundärelektronen-

Detektor enthält, auch noch am REM der Arbeitsgruppe Waldvogel in Bonn untersucht, das einen sogenannten Rückstreu-Detektor besitzt.

Im Gegensatz zum Sekundärelektronen-Detektor, der die vom Elektronenstrahl herausgeschlagenen Sekundär-Elektronen einfängt, kann ein Rückstreu-Detektor direkt die zurückgestreuten Elektronen des Rasterstrahls einsammeln. Da die Anzahl der zurückkommenden Elektronen stark von der Kernmasse der an einer Stelle befindlichen Atomsorten abhängt, erhält man einen guten Materialkontrast. Für die auf ITO gewachsenen ZnO-Nanodraht-Arrays bedeutet das, dass sehr gut zwischen dem Untergrund (In + Sn) und den Drähten (Zn) unterschieden werden kann. Wie die Abbildungen 7 und 8 zeigen, weisen selbst unter einem Sekundärelektronen-Detektor dicht erscheinende Nanodraht-Arrays viele weiß leuchtende Stellen von durchscheinendem ITO auf.



*Abbildung 7 und 8: REM-Aufnahmen der am EFZN synthetisierter Nanodraht-Arrays mittels eines Rückstreu-Detektors, in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Waldvogel erstellt. Die roten Kreise zeigen einige Stellen, in denen das darunter liegende ITO zu sehen ist.*

Diese Beobachtung zeigt, dass die ZnO-Bedeckung nicht vollständig ist. Ein auf ein solches Nanodraht-Array aufgetragenes leitfähiges Polymer würde in die LÖcher eindringen können und Kurzschlüsse verursachen.

Daher ist kurzzeitig die Verwendung einer Polystyrolschicht zwischen den ZnO-Nanodrähten und dem Polymer bei der Herstellung der Solarzellen getestet worden, wie es auch beim Projektpartner Voss an der Uni Bremen erfolgreich für die Herstellung der LEDs gezeigt wurde.

### 3. Erste Systemzusammenführung:

#### Herstellung einer ZnO-Nanodraht / Polystyrol / Polymer Solarzelle

Solarzellen mit der oben schon erwähnten Struktur ZnO/Polystyrol/N719/PEDOT:PSS wurden am EFZN hergestellt, mit Silberleitlack kontaktiert und elektrisch charakterisiert. Vor der Verwendung des Polymers wurde es mit Methanol und DMSO im Verhältnis 1:1:1 verdünnt. Dies führte zu einer besseren Benetzung der Nanodrähte (Methanol), einer Erhöhung der Polymerleitfähigkeit (DMSO [22]) und besonders auch einer geringeren Wahrscheinlichkeit für Kurzschlüsse (vgl. Abschnitt: 8 Korrosion von ZnO durch PEDOT:PSS).

Abbildung 9 zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinie einer solchen Solarzelle mit einer Fläche von ca. 2-4 Quadratmillimetern. Deutlich ist in der Dunkelkennlinie der dioden-typische Verlauf zu erkennen: in einer Richtung fließt nur ein sehr geringer Strom, in der anderen steigt der Stromfluss stark an. Das für (konventionelle) Solarzellen eher untypische Verhalten, dass die Hell-Kennlinie oberhalb von  $V_{oc}$  steiler ist, lässt sich durch eine verbesserte Leitfähigkeit des Polymers bei Erhöhung der Temperatur durch Beleuchtung erklären.

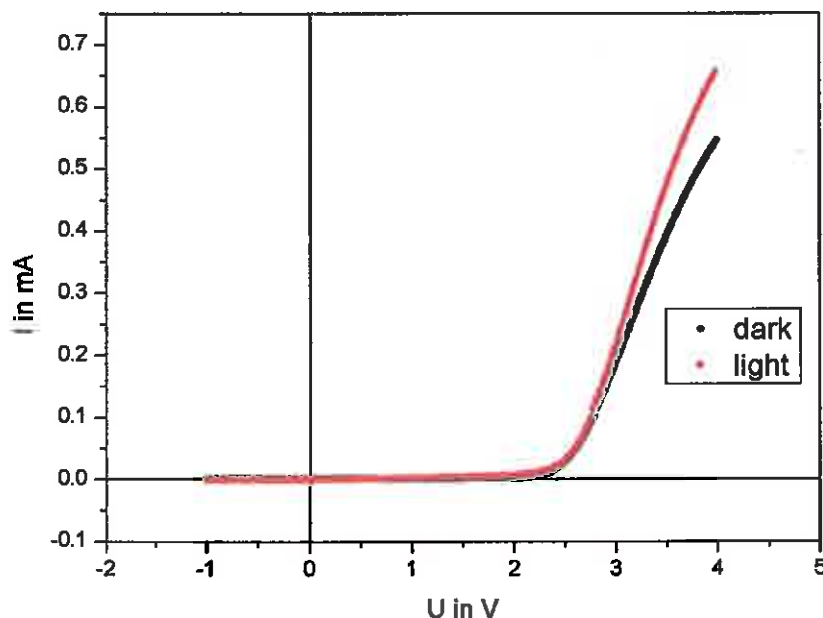


Abbildung 9: Strom-Spannungs-Kennlinie einer ZnO-Nanodraht-Farbstoff-Polymer-Kompositstruktur.

Der für die Charakterisierung einer Solarzelle interessante 4. Quadrant des Graphen ist in Abbildung 10 noch einmal vergrößert dargestellt. Deutlich ist der Unterschied zwischen beleuchteter und unbeleuchteter Kennlinie zu sehen.

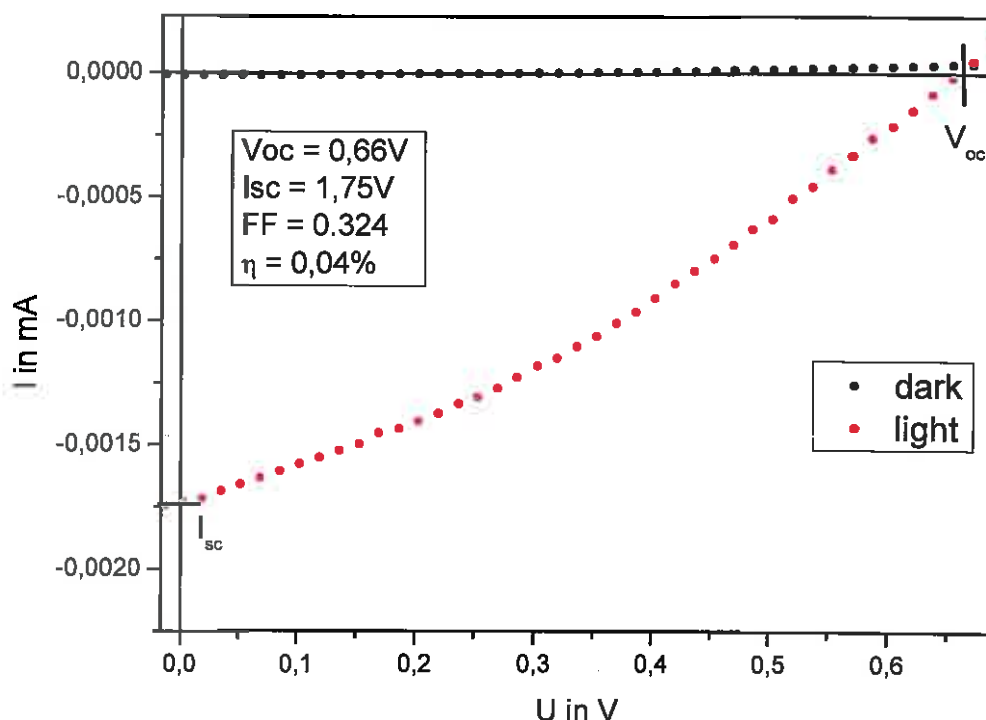


Abbildung 10: Strom-Spannungs-Kennlinie einer ZnO-Nanodraht-Farbstoff-Polymer-Kompositstruktur, Solarzellenparameter sind in der Grafik angegeben, Fläche ca.  $1\text{mm}^2$  (Vergrößerte Darstellung der Abb.2)

Durch die Einführung der Polystyrol-Schicht konnten in den Solarzellen die Gefahr von Kurzschlüssen vermindert werden, allerdings wurde durch diese isolierende Schicht auch die aktive Fläche (also die für eine Ladungstrennung zur Verfügung stehende ZnO-Oberfläche) stark verringert, was zu einem minimalem Stromfluss der Solarzelle unter Beleuchtung führte.

Die Verwendung der Polystyrol-Schicht wurde aber nicht weiter geführt, da es große Schwierigkeiten bei der gezielten Applikation des Polystyrols nur in die Zwischenräume der Nanodrähte gab. Auch alle bis dahin unternommenen Versuche das isolierende Material erst flächig aufzubringen und hinterher die Spitzen der Nanodrähte wieder freizulegen, schlugen fehl. Wenn auch an anderer Stellen [23] (u.a. beim Projektpartner Voss [24]) mit Kombinationen von ZnO Nanodrähten, Polystyrol und PEDOT:PSS für den Einsatz in LEDs gearbeitet wurde, erschien der erreichbare Nutzen für Solarzellen als zu gering für weitere zeitaufwendige Bemühungen und so wurde stattdessen ein anderer Ansatz verfolgt.

#### 4. Herstellung von ZnO-Schichten

Es wurden intensiv die Möglichkeiten der Herstellung von ZnO-Schichten untersucht, die als erste dichte Schicht auf das Substrat aufgebracht werden sollten. Auf dieser Schicht sollten dann erneut ZnO-Nanodraht-Arrays gewachsen werden, um die Oberfläche für die Farbstoff-Adsorption wieder zu vergrößern.

Insgesamt wurden drei verschiedene Methoden zur Herstellung von ZnO-Schichten getestet:

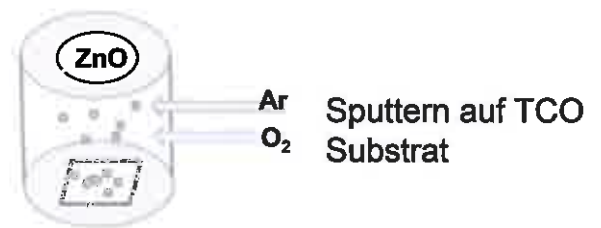
- ein nasschemisches Sol-Gel Verfahren (nach [25]):

eine Lösung aus Zinkacetat, Ethylenglykol, Glycerol, Triethylamin in Ethanol wird durch spincoaten auf dem ITO-Substrat aufgebracht, bei 100°C getrocknet und im Ofen bei 500°C ausgebacken



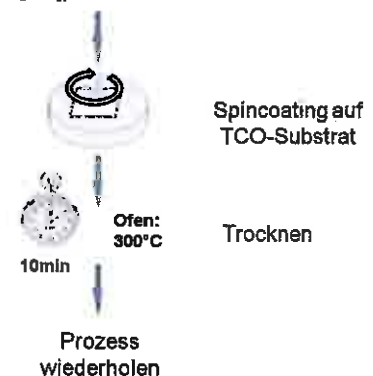
- (reaktives) Sputtern von einem ZnO-Target

in einem kommerziell erhältlichen Magnetron Sputter wird ein ZnO Target eingebaut und unter Hinzufügen von Sauerstoff ein reaktives Argon-Plasma erzeugt, dass ZnO-Partikel auf dem Substrat abscheidet



- (etwas später) eine aus ZnO-Nanopartikeln hergestellte Schicht (nach [26]):

eine Lösung aus Monoethanolamin, 2-Methoxyethanol und Zinkacetat wird durch spincoaten auf dem ITO-Substrat aufgebracht und auf einer Heizplatte bei 300°C getrocknet, bevor der Beschichtungs-Prozess ein zweites Mal wiederholt wird



#### Vorteile der Verwendung einer ZnO-Schicht:

- einfachere Herstellung einer geschlossenen Schicht
  - Kurzschlüsse können besser verhindert werden
- Wirkt bei Nanodrahtwachstum als Keimschicht

- Sollte Wachstum erleichtern
- Schicht kann auch ohne Nanodrähte als Solarzelle arbeiten
  - Vereinfachung des Aufbaus zur besseren Kontrolle der Parameter

Nachteile der Verwendung einer ZnO-Schicht:

- Schlechte Leitfähigkeit, durch geringe kristalline Qualität
  - Schicht darf daher nur sehr dünn sein, damit noch Photostrom gewonnen werden kann
- Zusätzlicher Arbeitsschritt
  - Weitere möglicher Variationsparameter und ggf. auch Fehlerquelle
- Im Falle der Sol-Gel Beschichtung wird eine Temperatur von 500°C benötigt
  - Erhöht stark den Schichtwiderstand von TCO-Substraten, was sich nachteilig auf den Solarzellenwirkungsgrad auswirkt.

Abbildung 11 zeigt eine am EFZN gemachte REM-Aufnahme einer Sol-Gel ZnO-Schicht, auf der eine deutliche Körnung zu sehen ist. Dies deutet auf eine kristalline Struktur der Schicht hin, was der Leitfähigkeit durch die Schicht und ihrer Funktion als Keimschicht für das Nanodrahtwachstum zugutekommt. Allerdings sind auch Risse und (im Falle der Verwendung von FTO-Substraten) aufgesprungene Erhebungen zu erkennen. Wegen ihrer höheren temperaturstabilen Leitfähigkeit waren aber nur FTO als TCO-Material für die Herstellung von Solarzellen mit dieser ZnO-Schicht geeignet (vgl. Untersuchungen in Abschnitt: 5 Vereinfachtes System: Solarzellen auf ZnO-Schichten). Aber diese REM-Aufnahmen zeigen, dass die Anforderung einer geschlossenen Schicht mit diesem Verfahren nur schwer bis gar nicht zu gewährleisten ist.



Abbildung 11: REM-Aufnahmen der am EFZN mittels Sol-Gel Verfahren.



Abbildung 12 zeigt REM-Aufnahmen einer gesputterten Schicht und einer aus Nanopartikeln hergestellten Schicht. Diese beiden auf ITO abgeschiedenen Schichten zeigen auch in diesen hohen Auflösungen keine Risse oder Brüche. Den Grad der Oberflächenrauigkeit und Korngröße kann in diesen Bildern nur schwer verglichen werden, denn auch bei gleicher Vergrößerung kann der optische Eindruck täuschen, da die Oberflächen nur wenig Kontraste bieten und sich die Strukturgröße an der Grenze der Auflösung unseres Gerätes bewegen.

In den meisten Bildern erscheint die gesputterte Schicht etwas glatter als die aus Nanopartikeln hergestellte, was sich später auch in unterschiedlichem Verhalten beim nasschemischen Wachsen der Nanodrähte zeigte (vgl. Abschnitt: 6 Wachstum von ZnO-Nanodrähten auf verschiedenen ZnO-Schichten).

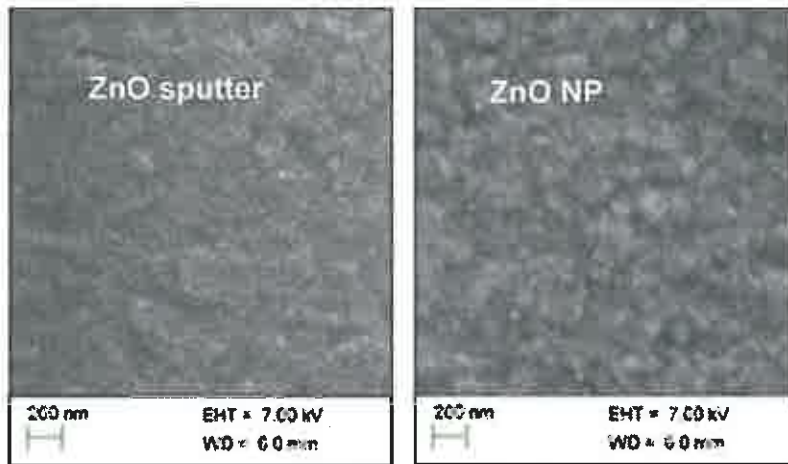


Abbildung 12: REM-Aufnahmen der am EFZN hergestellten ZnO-Schichten: ZnO-Nanopartikel (rechts) und gesputtertes ZnO (links)

Diese Bilder geben noch keinen endgültigen Aufschluss über die Geschlossenheit der Schichten, was eine der wichtigsten Anforderungen für die Verwendung in den Hybrid-Solarzellen darstellt.

Daher wurden in Mainz bei der Gruppe von Prof. Waldvogel noch einmal Aufnahmen mit dem REM-Rückstreudetektor an sehr dünnen ZnO-Schichten durchgeführt. Sie zeigen, wie in Abbildung 13 zu sehen ist, dass bei einer Schichtdicke unter 10nm noch vereinzelt Löcher in den gesputterten Schichten auftreten können. Bei einer Schichtdicke >10nm nicht mehr beobachtet wurden.

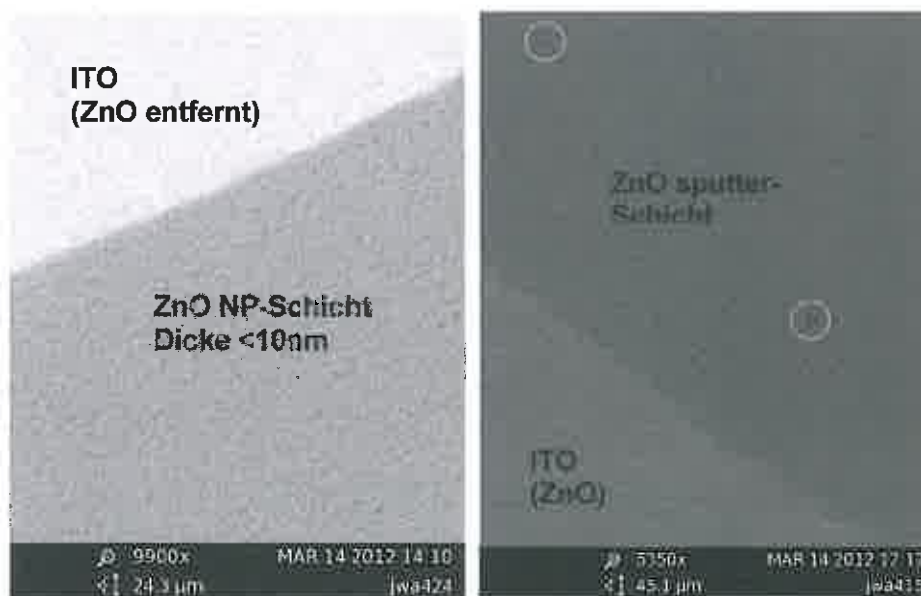


Abbildung 13: REM-Rückstreudetektor-Aufnahmen (Mainz) an sehr dünnen ZnO-Schichten auf ITO.



Daher kann davon ausgegangen werden, dass bei einer Schichtdicke  $> 10\text{nm}$  sowohl die ZnO NP-, als auch die gesputterte Schichten als geschlossen angesehen werden kann und Kurzschlüsse durch direkten Kontakt des Polymers mit dem ITO-Kontakt vermieden werden.

## 5. Vereinfachtes System: Solarzelle auf ZnO-Schichten

Im Verlauf des Projektes als Solgel-Schichten produziert werden konnten, wurden zunächst Solarzellen nur mit diesen ZnO-Schichten, ohne Nanodrähte, hergestellt. Da es sich bei der Solgel-Schicht genauso um das Material ZnO handelt, zeigt auch das einfache Schichtsystem: TCO/ZnO-Schicht/Farbstoff/Polymer Photoaktivität, denn die Ladungstrennung kann wie zuvor an der Grenzfläche zum Polymer stattfinden.

Es eignet sich daher gut für verschiedene Parameterstudien, um einzelne Komponenten zu optimieren. Abbildung 14 zeigt schematisch den verwendeten Aufbau.

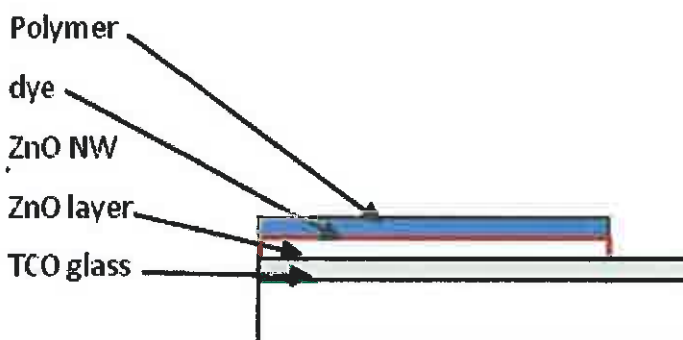


Abbildung 14: vereinfachte Darstellung einer ZnO-Schicht/Polymer-Solarzelle

### 5.1 Variation der TCO-Materialien mit ZnO-Solgel-Schichten und PEDOT:PSS

Um den Einfluss verschiedener TCO-Substrate unabhängig vom Nanodraht-Wachstum bestimmen zu können, wurden ITO, FTO und ZnO:Al ( $\Rightarrow$  AZO) beschichtete Gläser mit einer ZnO-Sol-Gel-Schicht versehen und mit jeweils PEDOT:PSS beschichtet. Das Polymer wurde erneut vor dem Auftragen mit Methanol und DMSO im Verhältnis 1:1:1 verdünnt (vgl. Abschnitte 3 und 8).

Abbildung 15 zeigt die unter Beleuchtung gemessenen IV-Kennlinien und die nachfolgende Tabelle fasst die abgeleiteten Solarzellen-Parameter zusammen:

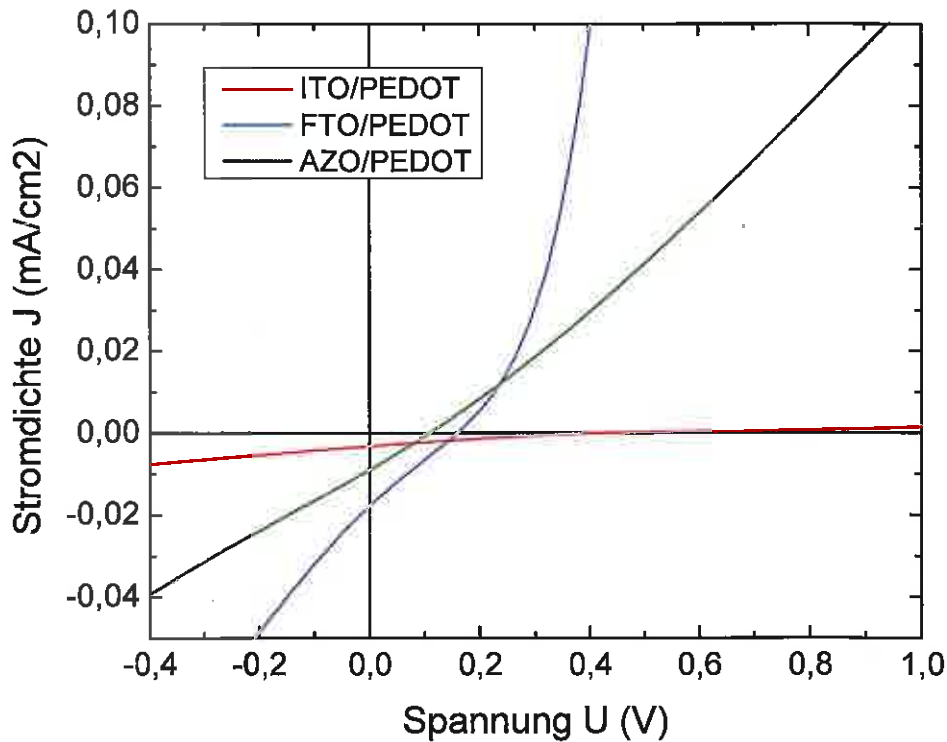


Abbildung 15: IV-Kennlinien der PEDOT:PSS-Solarzellen unter Standardbeleuchtung zum Vergleich verschiedener Substrat-Kontaktmaterialien

Tabelle 1: Variation der Substrat-Materialien in ZnO-Solgel/PEDOT:PSS Solarzellen

Hybrid-Solarzellen	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (10 <sup>-3</sup> %)	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{sh}$ (k $\Omega$ )
ITO/Solgel ZnO/N719/PEDOT:PSS	422	0.0032	0.27	94	338
FTO/Solgel ZnO/N719/PEDOT:PSS	159	0.0177	0.69	54	123
AZO/Solgel ZnO/N719/PEDOT:PSS	109	0.0090	0.25	81700	143

Betrachtet man die geringen Kurzschlussstromdichten (und damit Wirkungsgrade), ist natürlich zu beachten, dass sich hier im Vergleich zu dem angedachten Konzept die aktive Fläche durch das Weglassen der Nanodrähte stark verringert hat. Hinzu kommt, dass durch den Herstellungsprozess des Solgels auch die Substrate auf 500°C geheizt werden mussten und durch Diffusion und Oxidation der Dotieratome die TCO-Schichten einen Großteil ihrer Leitfähigkeit eingebüßt haben. Daher zeigt auch die Verwendung von FTO als Substrat die besten  $J_{sc}$ -Werte, da diese Materialkomposition die höchste Temperaturstabilität aufwies, auch wenn insgesamt die Qualität der FTO-Substrate (Gleichmäßigkeit und Rauigkeit) am schlechtesten war. Auch waren in allen Fällen die verwendeten ZnO-Schichtdicken (ca. 300nm) vermutlich zu groß, um eine effiziente Ableitung der Elektronen durch die nur schwach leitfähige Solgel-Schicht zu ermöglichen.

## 5.2 Impedanzmessungen zur Identifizierung von Schottky-Barrieren

Neben den IV-Messungen wurden auch Impedanz-Messungen an den oben beschriebenen Systemen durchgeführt, um unerwünschte Raumladungszonen, die auf sogenannte Schottky-Barrieren hindeuten, auszuschließen. Bei einer Schottky-Barriere oder einem Schottky-Kontakt handelt es sich um eine Grenzfläche, die für Elektronen oder Löcher eine energetische Barriere darstellt und somit den freien Ladungstransport behindert. In Abbildung 16 sind der Imaginär-Teil der Impedanz über der Frequenz für Proben mit PEDOT:PSS aufgetragen. Jede Raumladungszone kann über ein Maximum identifiziert werden.

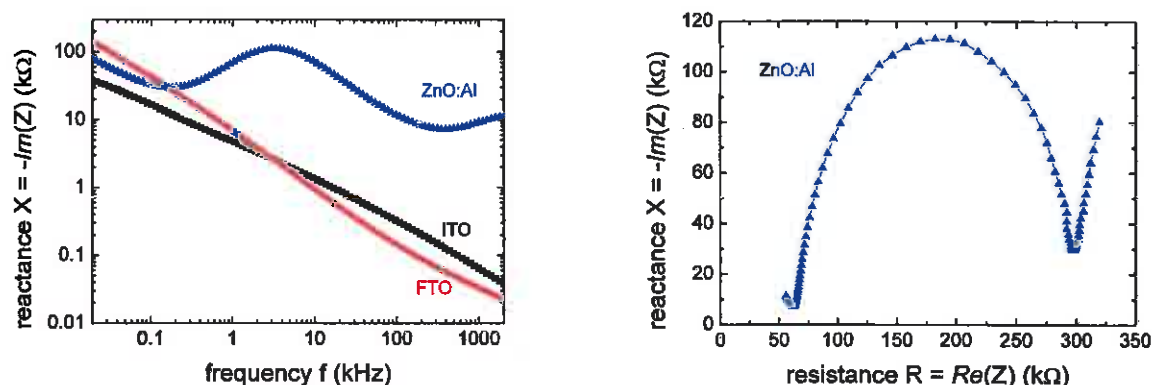


Abbildung 16: links: negative Imaginär-Teil über der Frequenz (Bode-Plot) für PEDOT:PSS Solarzellen auf verschiedenen Substraten, rechts: negativer Imaginär-Teil über dem Realteil (Nyquist-Plot) für eine Probe mit ZnO:Al als Substrat.

Die Auswertung wird durch einen Fit-Algorithmus unterstützt, der auch Maxima identifizieren kann, die außerhalb des Messbereichs unseres Gerätes liegen. So ergab sich für die Proben mit FTO und ITO Substraten ein Maximum (pn-Übergang) bei sehr kleinen Frequenzen (unterhalb von 10Hz, nicht im Graph gezeigt), während die Kurve zum ZnO:Al Substrat deutlich drei getrennt Maxima aufweist (eins im Messbereich, zwei außerhalb). Dies deutet auf wenigstens einen Schottky-Kontakt hin.

Damit sind die ZnO:Al Substrate zumindest in der Kombination mit einer Sol-Gel ZnO-Schicht nicht geeignet für die Verwendung in Solarzellen.

## 5.3 Einführung eines neuen Polymers: P3HT

Allerdings traten auch bei diesen Solarzellen gehäuft Kurzschlüsse auf, obwohl die ZnO-Schicht als dicht anzusehen war. PH-Wert-Messungen des Projektpartners Waldvogel ergaben einen PH-Wert von ungefähr 1 für PEDOT:PSS im unverdünnten Zustand, was einem stark sauren Medium entspricht. Es ist bekannt, dass auch schon verdünnte Säuren ZnO stark angreifen [27]. Bei unserem Aufbau führte dies dazu, dass auch eine vorher geschlossene ZnO-Schicht durch die Säureeinwirkung des PSS lückenhaft wurde und erneut das p-leitende Polymer direkt auf den n-Kontakt traf und so Kurzschlüsse verursachte.

Die Korrosion von ZnO durch PEDOT:PSS wird in der Literatur zwar erwähnt [24, 28, 29] aber ist noch nicht gezielt untersucht worden. Daher wurden die Auswirkungen von PEDOT:PSS auf ZnO im späteren Verlauf des Projekts genauer betrachtet, um einen Weg zu finden diese beiden Materialien, die für die Anwendung in Solarzellen und LEDs so interessant sind, dennoch zu kombinieren zu können (siehe Abschnitt: 8 Korrosion von ZnO durch PEDOT:PSS).

Für alle diese Versuche stellte der Projektpartner **H.C. Starck GmbH** PEDOT:PSS sowohl in seiner normalen (sauren) Form, als auch neutralisiert zur Verfügung.

Für die Weiterentwicklung der Hybridsolarzellen auf ZnO-Basis wurde ein weiteres Polymer erworben, das schon aus der Verwendung in rein organischen Solarzellen bekannt ist. P3HT (wie es in Abbildung 17 zu sehen ist) wird dort zusammen mit dem C<sub>60</sub>-Derivat PCBM in einer Mischschicht als p-leitendes Polymer und lichtabsorbierendes Medium verwendet.

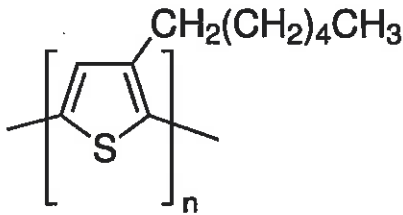


Abbildung 17: Chemische Formel von P3HT [30]

Vergleichbare Solarzellen mit P3HT auf Solgel-ZnO-Schichten wurden erneut auf verschiedenen TCO-Materialien hergestellt und ergaben stets höhere Wirkungsgrade als unter Verwendung von PEDOT:PSS.

Abbildung 18 zeigt die unter Beleuchtung gemessenen IV-Kennlinien und die nachfolgende Tabelle fasst die abgeleiteten Solarzellen-Parameter zusammen:

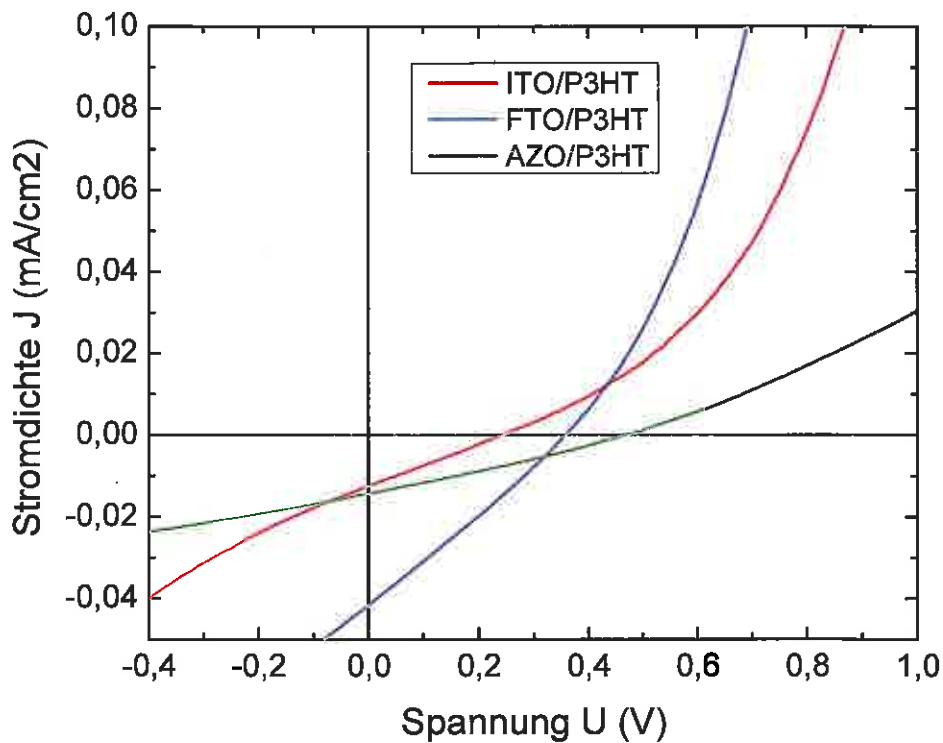


Abbildung 18: IV-Kennlinien der P3HT-Solarzellen unter Standardbeleuchtung zum Vergleich verschiedener Substrat-Kontaktmaterialien

Tabelle 2: Variation der Substrat-Materialien in ZnO-Solgel/P3HT Solarzellen

Hybrid-Solarzellen	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (10 <sup>-3</sup> %)	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{sh}$ (k $\Omega$ )
ITO/Solgel ZnO/N719/P3HT	245	0.0126	0.79	1320	278000
FTO/Solgel ZnO/N719/P3HT	360	0.0417	4.02	980	138
AZO/Solgel ZnO/N719/P3HT	471	0.0144	1.88	148000	513

Die Erhöhung des Wirkungsgrades ist erstens auf das Ausbleiben von Kurzschlüssen auf Grund von Korrosion des ZnOs und zweitens auf die zusätzliche Fähigkeit von P3HT zurückzuführen Sonnenlicht zu absorbieren und Elektron-Lochpaare zu generieren. Denn die p-Leitfähigkeit von PEDOT:PSS ist um einiges höher als die von P3HT, was den Ladungstransport und damit die Effizienz in PEDOT:PSS Solarzellen erhöht.

Trotzdem bleiben die Kurzschlussstromdichten  $J_{sc}$  auch bei diesen Proben sehr gering, da auch bei diesen Proben die aktive Fläche (ohne Nanodrähte) sehr gering war und die Verringerung der Leitfähigkeit des Substrats durch das Ausheizen auch hier stattgefunden hatte.

#### 5.4 Messungen der spektralen Photospannung

Um zu untersuchen, in wieweit die Absorptionseigenschaften des P3HT zur Verbesserung beigetragen haben, wurde  $V_{oc}$  – Messungen in der Abhängigkeit der Wellenlänge mit dem im Projekt angeschafften EQE-Messplatz durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 19 zu sehen.

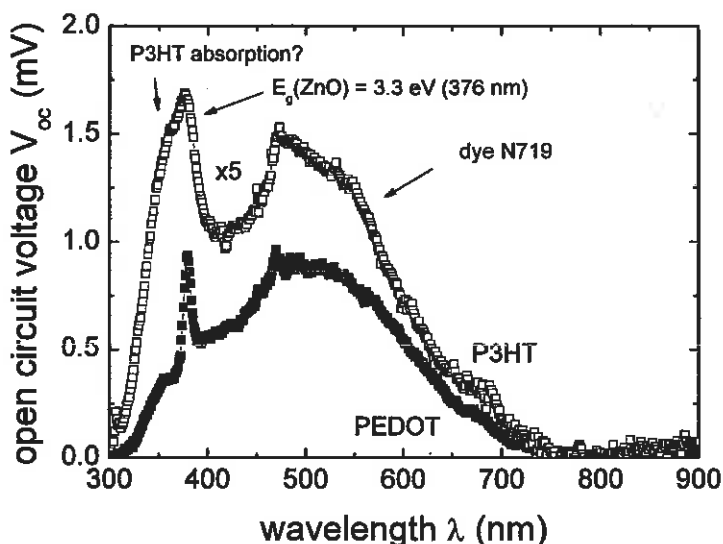


Abbildung 19: Spektrale Photospannungsmessungen für zwei Standard-Solarzellen ITO/ZnO-NW/N719/PEDOT:PSS (gefüllte Quadrate) und FTO/sol-gel-ZnO/N719/P3HT (offene Quadrate)

Zwei Prozesse sind hier an der Bildung von  $V_{oc}$  beteiligt. Erstens fällt eine breite Absorption zwischen  $\lambda = 380$  nm und  $\lambda = 700$  nm auf, die der Ladungsträgergeneration, die im Farbstoff und Polymer abläuft, zugeordnet werden kann. Darüber hinaus ist auch noch ein starker Anstieg bei  $\lambda = 379$  nm zu beobachten, der durch Absorption im Zinkoxid verursacht wird. Denn ZnO besitzt eine Bandlücke von  $E_g = 3.3$  eV, was einer Wellenlänge von  $\lambda = 376$  nm entspricht.

Ein Vergleich zwischen den beiden Polymeren zeigt, dass P3HT eine stärkere UV-Absorption auch oberhalb der Bandlücke des ZnO besitzt, was zeigt, dass die erhöhte Absorption im P3HT auch zu einer Erhöhung von  $V_{oc}$  und zur Verbesserung der Solarzellen führt.

Der nächste Schritt war folglich die Wiedereinführung des ZnO-Nanodraht-Arrays in das Bauteil, um die aktive Fläche zu vergrößern.

## 6. Wachstum von ZnO-Nanodrähten auf verschiedenen ZnO-Schichten

In Abbildung 20 sind REM-Aufnahmen von ZnO-Nanodrähten in zwei verschiedenen Vergrößerungen zu sehen, die auf einer Sol-Gel-Schicht elektrochemisch gewachsen wurden.

Die einzelnen Drähte erscheinen sehr dicht und senkrecht zum Substrat, was bestätigt, dass die ZnO-Schicht als Keimschicht fungieren kann.

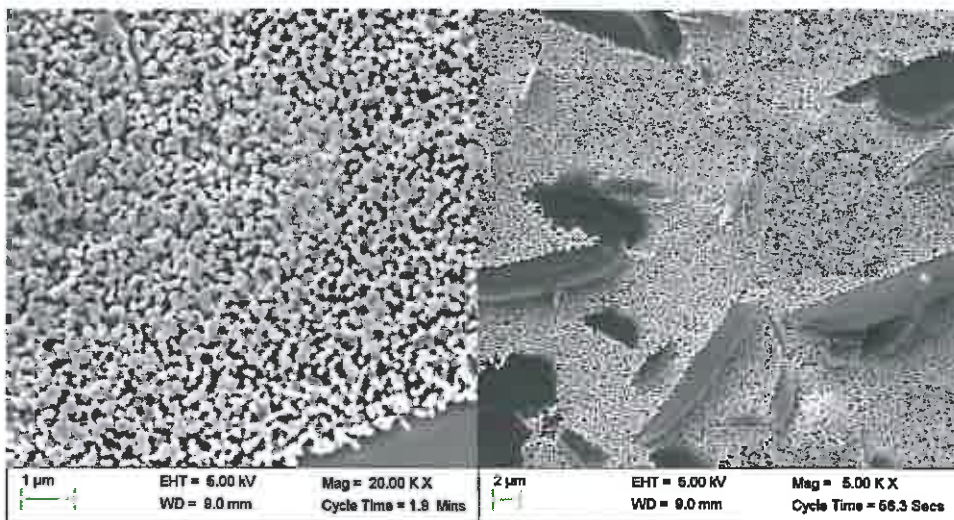


Abbildung 20: REM-Aufnahmen von ZnO-Nanodrähten auf einer Sol-Gel-Schicht elektrochemisch gewachsen in zwei verschiedenen Vergrößerungen.

Allerdings sind auch viel größere Strukturen zu erkennen, die das Nanodraht-Array weit überragen und das Polymer durchstoßen und ihrerseits zu Kurzschlüssen führen würden.

Diese Methode des Wachstums ist für die Herstellung von Solarzellen nicht geeignet, da auch lange Wachstumszeiten (>8h) nur zu einer ungleichmäßigen Bedeckung mit Nanodrähten führen. Dies ist wahrscheinlich einer sehr schlechten Leitfähigkeit der ZnO-Schicht und einer etwas ungleichmäßigen Schichtdicke zuzuschreiben, die beim Anlegen der Reaktions-Spannung während der Elektrodeposition einen sehr großen Einfluss hat.

Also musste nach weiteren Möglichkeiten des ZnO-Nanodrahtwachstums gesucht werden. Nasschemisches Wachstum beruht auf der chemischen Reaktion einer wässrigen Lösung bei einer Temperatur von 95°C. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 21 dargestellt.

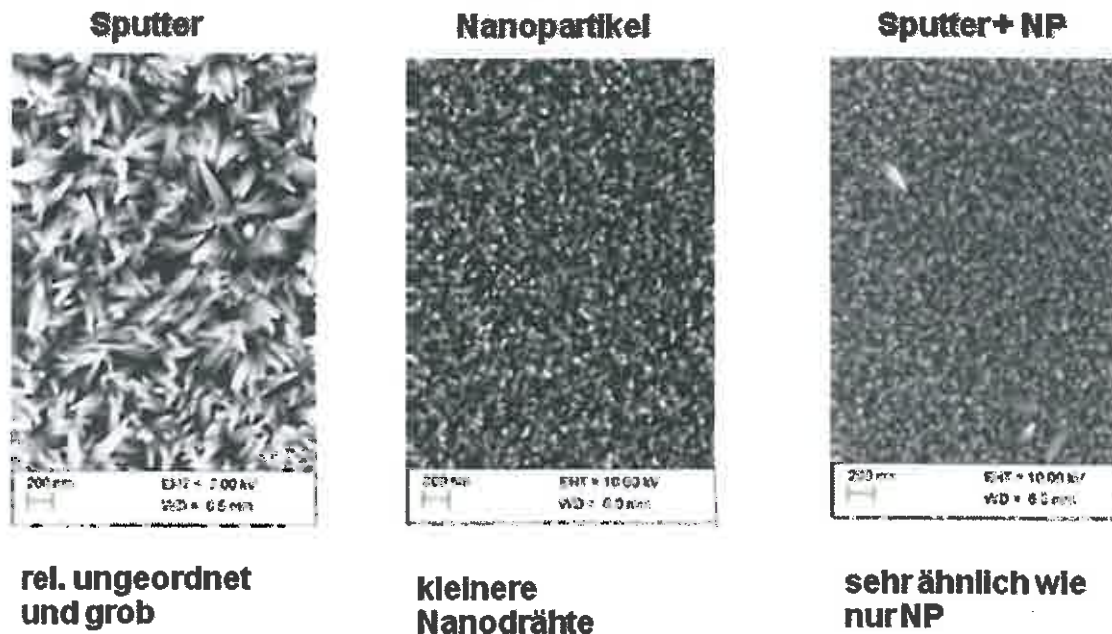


Nanopartikelösung: Zinkacetat und Lithiumhydroxid  
 Wachstumsösung: Zinknitrat und Hexamin



Abbildung 21: Nasschemisches ZnO-Nanodrahtwachstum.

Es folgten Untersuchungen zum nasschemischen Nanodrahtwachstum auf verschiedenen ZnO-Schichten (vgl. Abbildung 22). Die mit der Solgel-Schichten wurden hier wegen der hohen Ausheiztemperaturen während der Herstellung und den Auswirkungen auf die TCO-Substrate nicht mehr berücksichtigt.



rel. ungeordnet  
und grob

kleinere  
Nanodrähte

sehr ähnlich wie  
nur NP

Abbildung 22: REM-Aufnahmen von nasschemisch gewachsenen Nanodrähten auf Sputter-, Nanopartikel-ZnO-Schichten und einer Kombination aus beiden.

Direkt auf gesputterten Schichten sind die ZnO-Nanodrähte sehr grob und ungeordnet, während das Wachstum auf der Nanopartikel-Schicht feine senkrechte Nanodrähte mit einer großen Oberfläche hervorbringt. Eine Kombination aus Sputtern und anschließender NP-Beschichtung führt zu ähnlichen Ergebnissen wie reine Nanopartikel.

## 7. Hybrid-Solarzellen: Optimierung der Schichtstruktur

Um eine verbesserte und vereinfachte Kontaktierung zu erreichen, wurde die Schichtstruktur optimiert: jetzt kann mit einfachen Metallklammern kontaktiert werden, ohne die eigentlich photoaktive Fläche zu beanspruchen. Die nachfolgende Skizze (Abbildung 23) zeigt: bisherige Struktur des Device (links), neue Struktur (rechts).

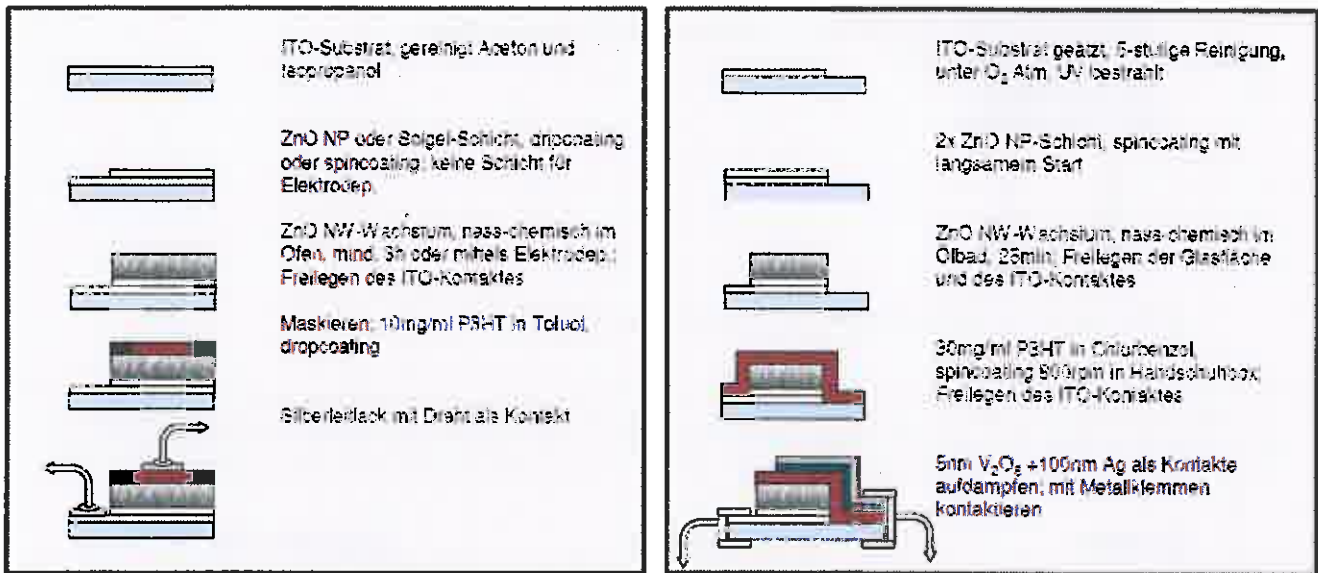


Abbildung 23: Entwicklung der Solarzellen Schichtstruktur

Nach dem Nachweis der Korrosion der ZnO-Strukturen durch PEDOT:PSS, wurden Solarzellen ausschließlich mit dem ebenfalls p-leitenden Polymer P3HT hergestellt.

Ein Vergleich mit anderen P3HT-Solarzellen zeigt, dass sehr häufig zwischen P3HT und dem Metallkontakt noch eine dünne Schicht PEDOT:PSS aufgetragen wird, um die Löcherleitung zu verbessern und gleichzeitig die Elektronen daran zu hindern den Metallkontakt zu erreichen [31]. CELIV-Messungen (s.u.), die in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Takashi Sagawa, an der Kyoto University durchgeführt werden konnten, ergaben, dass dieser Effekt auch durch die Einführung einer sehr dünnen  $V_2O_5$ -Schicht erreicht werden konnte. Mit dieser Elektronen-blockenden Schicht zwischen P3HT und dem Silber-Kontakt wird die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination der generierten Ladungsträger stark verringert.

Mit diesen Weiterentwicklungen, der Verwendung einer ZnO-Nanopartikel-Schicht und nasschemisch gewachsenen Nanodrähten konnte sowohl der Füllfaktor (Wert der so etwas wie die Idealität der Solarzelle angibt) und die extrahierte Stromdichte  $J_{sc}$  drastisch erhöht werden.

Die Bestimmung der Solarzellen-Parameter aus den IV-Charakteristiken (siehe z.B. Abbildung 24) zeigt einen deutlich erhöhten Füllfaktor und insgesamt einen um fast zwei Größenordnungen erhöhten Wirkungsgrad von  $\eta = 0,11\%$



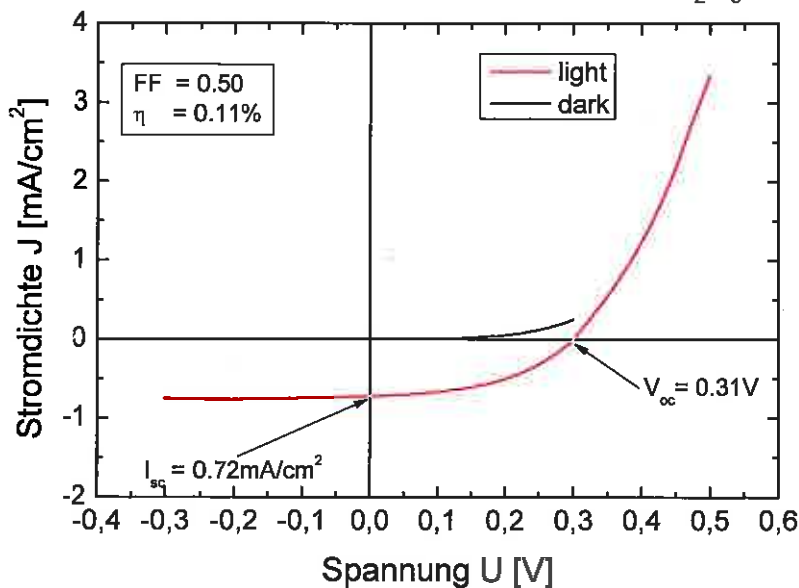
Solarzelle: jwa397 (ITO/ZnO-Np/NW/P3HT/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ag)

Abbildung 24:  
IV-Kennlinie (dunkel und hell)  
einer Solarzelle bestehend aus  
einem ITO-Substrat, mit einer  
ZnO-NP Schicht und  
Nanodrähten, P3HT und einem  
V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Silber Kontakt.

Während sich der Kurzschlussstrom  $I_{sc}$  bei der Verwendung der ZnO-NP Schicht erhöht hat, was maßgeblich zu der Erhöhung des Wirkungsgrades beigetragen hat, ist die Leerlaufspannung  $V_{oc}$  deutlich niedriger als schon an anderen am EFZN hergestellten Solarzellen beobachtet wurde (vgl. Abschnitt 3 und 5). Weitere Experimente und Variationen an diesem Aufbau zeigten, dass durch Verwendung einer gesputterten ZnO-Schicht  $V_{oc}$  erhöht werden kann.

Messungen an baugleichen Solarzellen, die eine gesputterten ZnO-Schicht enthielten, sind in Abbildung 25 und der nachfolgenden Tabelle dargestellt. Bei der Verwendung einer reinen gesputterten ZnO-Schicht ist  $V_{oc}$  am größten, allerdings nimmt parallel der Kurzschlussstrom ab, was über eine weitere Optimierung der Schichtdicken und Parameter in der Nanodraht-Herstellung verringert werden kann.

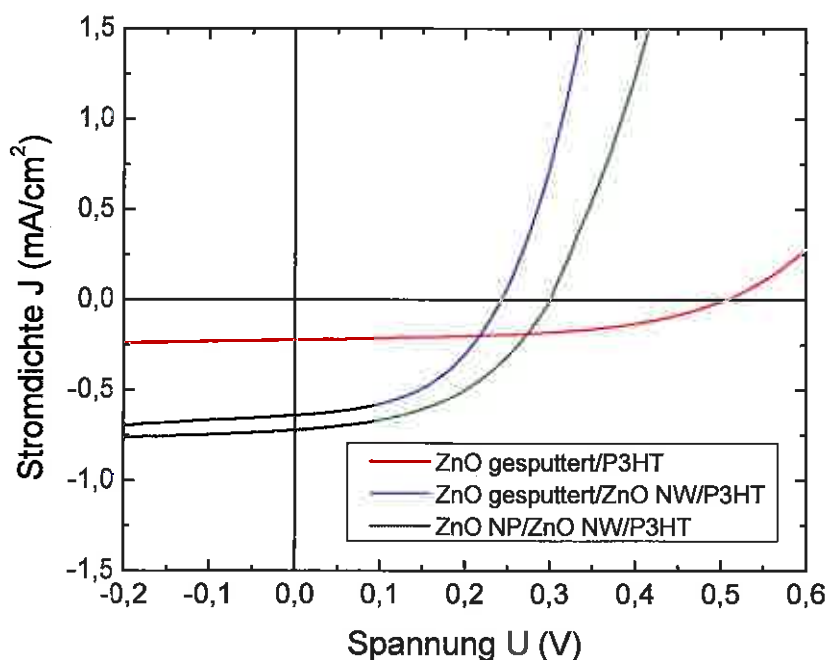


Abbildung 25: IV-Kennlinie (hell)  
verschiedener Solarzellen mit  
sputterter ZnO-Schicht, sputterter  
ZnO-Schicht mit Nanodrähten und  
ZnO-NP Schicht und Nanodrähten

Tabelle 3: Vergleich von gesputterten ZnO-Schichten zu einer ZnO-NP-Schicht in ZnO/P3HT Solarzellen

Hybrid-Solarzellen	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)	FF
ITO/gesp. ZnO/P3HT	510	0,23	0,059	0,51
ITO/gesp. ZnO/ZnO NW/P3HT	240	0,64	0,074	0,47
ITO/NP ZnO/ZnO NW/P3HT	310	0,72	0,11	0,50

### 7.1 Messung der Ladungsträger-Lebensdauer

An diesen auch mechanisch stabileren Solarzellen konnten auch Messungen zur Ladungsträger-Lebensdauer über Photo-CELIV-(Carrier Extraction by Linear Increased Voltage) Messungen in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Sagawa durchgeführt werden. Diese zeigten, dass diese auf ZnO basierenden Solarzellen eine deutlich höhere Ladungsträgerlebensdauer (und damit geringere Rekombinationswahrscheinlichkeit) zeigten (Abbildung 17, links) als z.B. rein organische Solarzellen (Abbildung 26, rechts), wenn als Elektronen-blockendes Medium  $V_2O_5$  auf das Polymer aufgebracht wird.

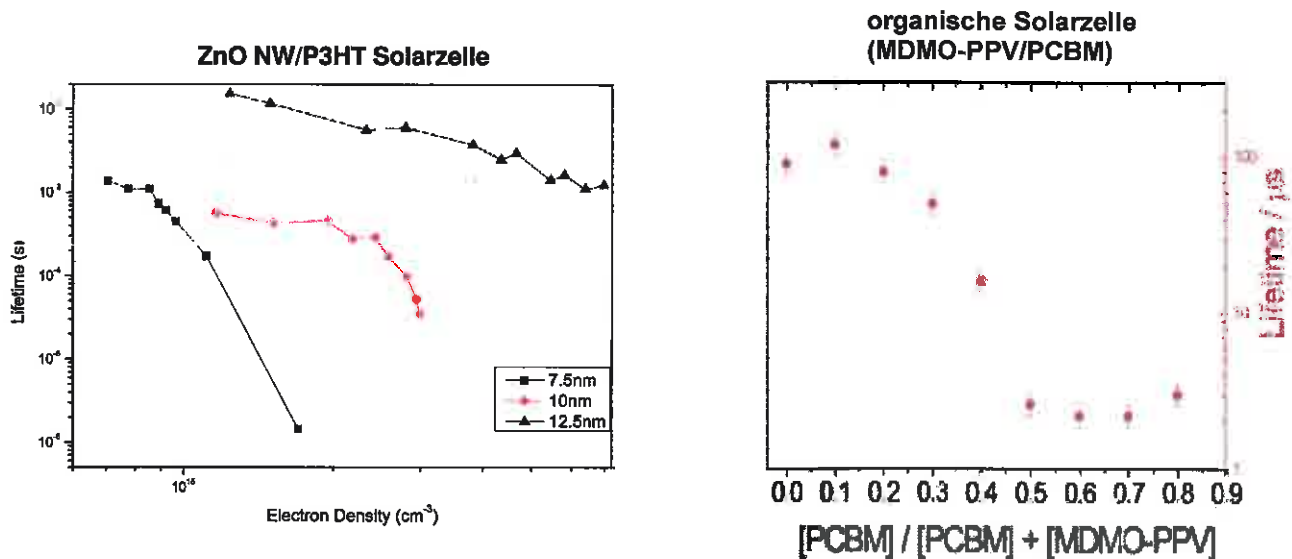


Abbildung 26: Vergleich der Lebensdauerwerte für eine ZnO-Nanodraht Solarzelle mit verschiedenen Schichtdicken von  $V_2O_5$  mit denen einer organischen Solarzelle (aus [32]) bei verschiedenen Mischungsverhältnissen der Komponenten.

Dies Ergebnis zeigt, dass ZnO nach wie vor ein sehr interessantes Material für die Herstellung von Solarzellen ist, wenn die Probleme mit der Verarbeitung des Polymers (wie z.B. die Korrosion und die unvollständige Bedeckung der Nanodrähte durch das Polymer) gelöst werden und die Kontaktierung weiter optimiert wird.

## 8. Korrosion von ZnO durch PEDOT:PSS

### 8.1. Untersuchungen mit dem Rasterelektronen Mikroskop

Wie schon erwähnt wurde gegen Ende des Projektes in enger Zusammenarbeit mit dem Projektpartner in Mainz die Korrosionswirkung von PEDOT:PSS auf die ZnO-Nanodrähte, bzw. die Schichten untersucht, da während der Projektlaufzeit neue Möglichkeiten der Analyse an den beiden Standorten etabliert wurden. Abbildung 27 und 28 zeigen erste REM-Aufnahmen, die mit dem Rückstreudetektor in Bonn bzw. dem Sekundärelektronendetektor am EFZN durchgeführt wurden.

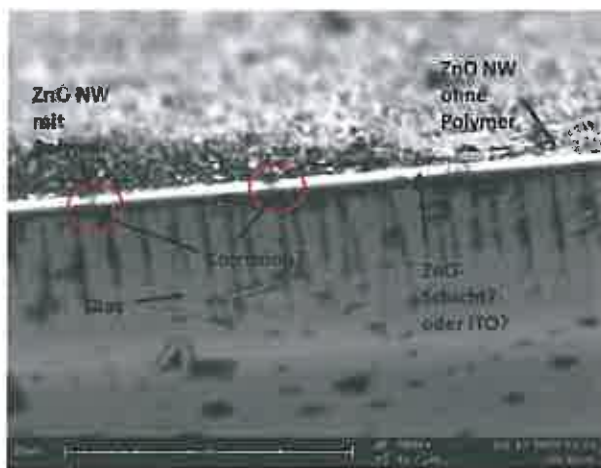
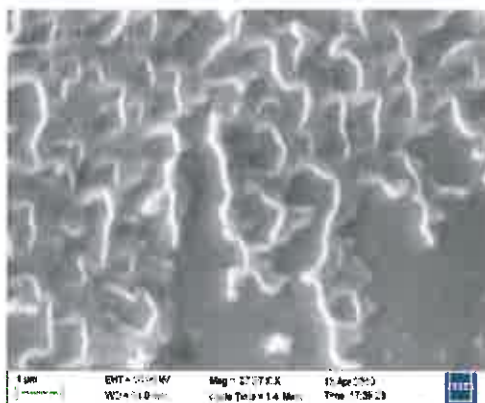


Abbildung 27: Hinweise auf Korrosion  
Querschnitt durch eine mit PEDOT:PSS  
beschichtete ZnO-Nanodrahtprobe

REM-Aufnahme von ZnO NW/Polymer  
Schicht mit Rückstreudetektor in Bonn  
(Waidvogel)



REM-Aufnahme eines  
makroskopischen ZnO-  
Kristalls vor dem Ätzen



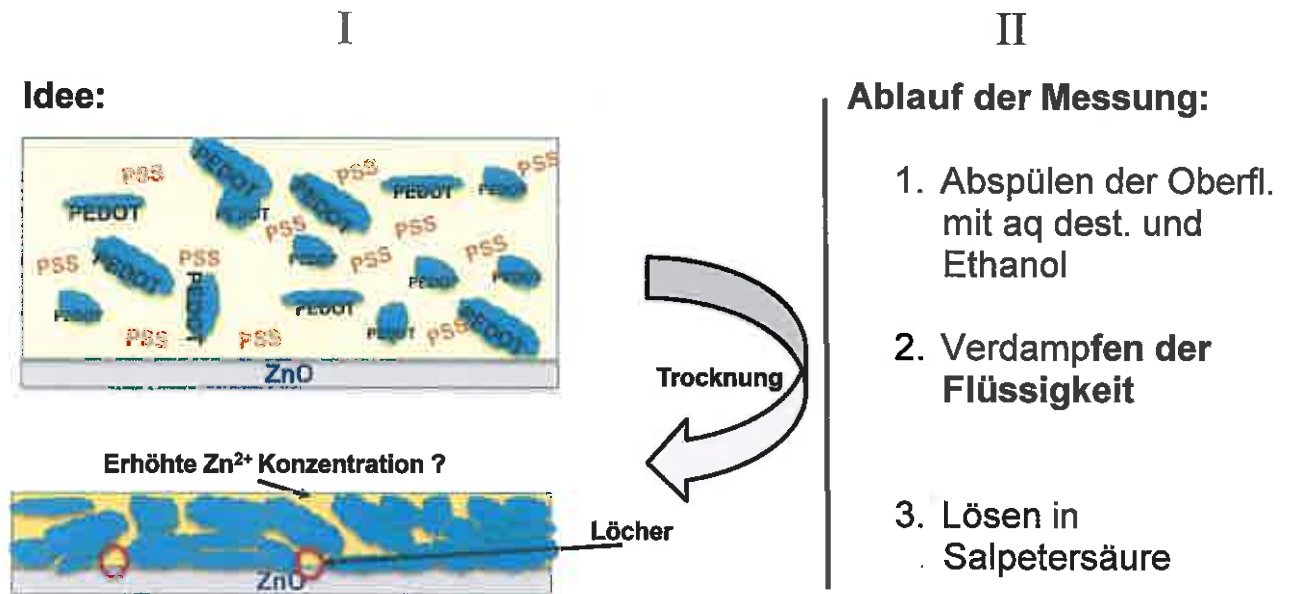
REM-Aufnahme eines  
makroskopischen ZnO-  
Kristalls nach dem Entfernen  
der PEDOT:PSS-Schicht

Abbildung 28: Untersuchung des Ätzverhaltens von PEDOT:PSS auf einem makroskopischen ZnO-Kristall

## 8.2. AAS-Spektroskopie

An der Uni Mainz stand der Gruppe Waldvogel ein AAS (Atom Absorptions-Spektrometer)-Aufbau zur Verfügung und es entstand die Idee, ob damit durch Abwaschen der PEDOT:PSS-Oberfläche Zn-Ionen nachweisen zu können, wenn in der Tat ZnO gelöst wird und sich PSS-Kanäle zu Oberfläche ausbilden, wie sie auch schon in der Literatur beschrieben wurden [33].

Abbildung 29 zeigt ein Schema des vermuteten Prozesses (I) und den Ablauf der Messung (II).



**Frage: Wird durch die PSS-Kanäle Zn an die Oberfläche transportiert?**

*Abbildung 29: PSS-Kanäle könnten Zn-Ionen an die Oberfläche transportieren und könnten nach Abwaschen der Oberfläche und Untersuchung der Lösung mittels ASS nachgewiesen werden*

Die Ergebnisse der gesamten Studie sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt. Alle Proben (außer die Polymer-Referenzen) enthielten mittels Elektrodeposition hergestellte ZnO Nanodrähte, z.T. den auch in den Solarzellen verwendeten Farbstoff N719 und eine PEDOT:PSS-Schicht (außer die ZnO-Referenz) in verschiedenen Verdünnungen mit Lösungsmitteln.

## Messungen (AG Waldvogel):

Sample	JWA 202r	JWA 202	JWA 203	JWA 204r	JWA 204	JWA 205	JWA 206r	JWA 207	JWA 208	JWA 209
Nanowire	--	ZnO	ZnO	--	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO
Clevios P (PEDOT) mixed with	1:1 H <sub>2</sub> O	1:1 H <sub>2</sub> O	1:1 H <sub>2</sub> O	1:1:1 MeOH DMSO	1:1:1 MeOH DMSO	1:1:1 MeOH DMSO	--	1:1 H <sub>2</sub> O	1:1 H <sub>2</sub> O	1:1:1 MeOH DMSO
Treatment (drying)	60 min 60 °C	60 min 60 °C	60 min 60 °C	75 min 60 °C	90 min 60 °C	90 min 60 °C	--	60 min 60 °C	60 min 60 °C	90 min 60 °C
Precoating N719	--	--	--	--	--	--	--	60 min 60 °C	60 min 60 °C	60 min 60 °C
relative intensity for Zn	0 ±122	7730 ±791	8927 ±1585	86 ±107	4989 ±675	5433 ±397	141 ±119	2129 ±258	1586 ±381	1032 ±304

rein wässriges  
Medium sehr  
problematisch

Einige Verbesserung  
durch zusätzliches  
org. Lösungsmittel

Beschichtung  
schützt die  
Nanodrähte

Die Messungen zeigen, dass eine Verdünnung des Polymers mit Wasser eine stärkere Ätzwirkung hat als wenn mit organischen Lösungsmitteln Methanol und DMSO verdünnt wird.

Auch der Farbstoff zwischen Polymer und ZnO bringt eine deutliche Reduktion der nachweisbaren Zn-Ionen an der Oberfläche. Dies ist wahrscheinlich der Grund, warum bei den mit PEDOT:PSS hergestellten Solarzellen überhaupt Mess-Ergebnisse erzielt werden konnten, denn es wurde in den besten Zellen sowohl eine 1:1:1 Mischung mit Methanol und DMSO (um die Benetzbarkeit und Leitfähigkeit des Polymers zu verbessern) als auch eine Farbstoffschicht unter der Polymerschicht verwendet.

## 8.3. Bestimmung der Ätzrate

In einem anderen Versuch sind die Ätzrate verschiedener PEDOT:PSS Lösungen und zum Vergleich Essig- und Salzsäure auf gesputterten ZnO-Schichten bestimmt worden.

Abbildung 30 zeigt die erzeugte Ätztiefe nach einer bestimmten Einwirkzeit.

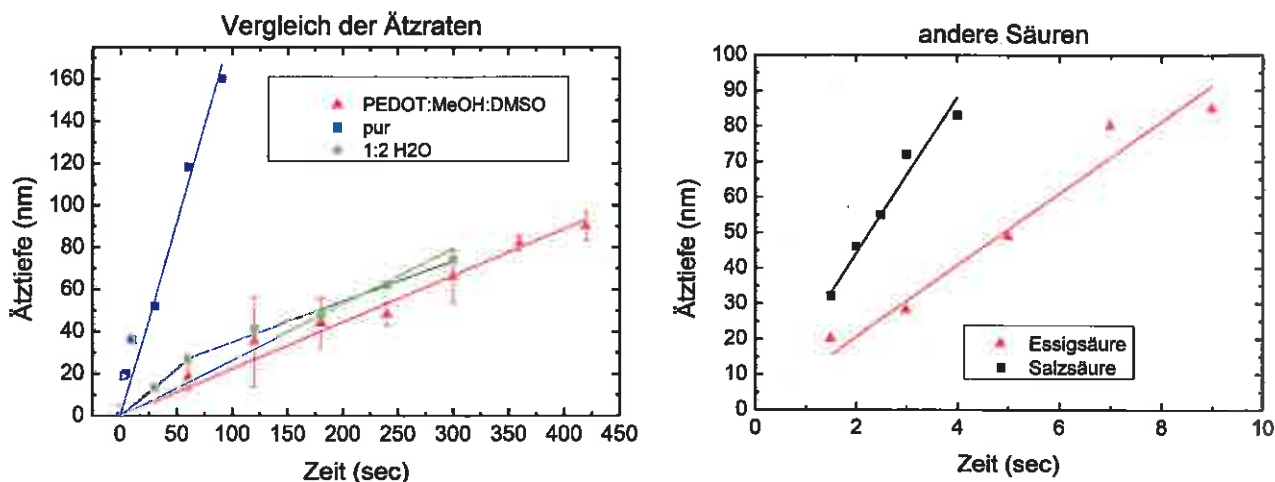


Abbildung 30: (links) Ätzraten von PEDOT:PSS pur, 1:1:1 mit Methanol und 1:2 mit Wasser gemischt auf gesputterten ZnO-Schichten, (rechts) Ätzraten von Salzsäure und Essigsäure

Die verschiedenen Lösungen von PEDOT:PSS zeigen schon eine deutlich unterschiedliche Ätzgeschwindigkeit. So ist nach einer Minute des puren (wie erworbenen) Polymers schon eine 150nm Dicke ZnO-Schicht vollständig aufgelöst, während die Verwendung von organischen Lösungsmitteln auch nach 7min noch keine 100nm weggeätzt wurden.

Auffallend ist noch ein Knick in der Ätzrate, der jeweils beim Ätzen mit dem Polymer in der ersten Phase auftritt und bei den „normalen“ Säuren nicht zu beobachten ist. Wir vermuten, dass die eigentliche Ätzrate des PSS noch wesentlich höher liegt und nur durch die Ausbildung einer PEDOT-Schicht auf der Oberfläche während der ersten Sekunden auf die im späteren Verlauf zu sehende Ätzrate reduziert wird.

#### 8.4. SIMS-Messungen

Am Energie-Forschungszentrum wurde während der Projektlaufzeit eine SIMS (Sekundär Ionen Massen Spektrometer) Anlage angeschafft und in Betrieb genommen. Mit Hilfe von auf eine Oberfläche geschossenen Cs-Ionen wird es damit möglich die vorhandenen Elemente zu analysieren und auch deren Prozentualen Anteil anzugeben. Durch den fortwährenden Beschuss mit Ionen, trägt sich das Probenmaterial ab, so dass im Laufe der Zeit auch ein Tiefenprofil entsteht.

Um zu analysieren, was mit der ZnO-Schicht durch den Ätzprozess geschieht, wurde eine Probe vor und nach dem Ätzen und Reinigen mit der SIMS-Methode untersucht, um die Zink- zu Sauerstoff-Verhältnisse an der Oberfläche und im Inneren der Schicht zu bestimmen. Abbildung 31 zeigt die gemessene (und korrigierte) Zählrate für Zink und Sauerstoff über der Sputtertiefe.

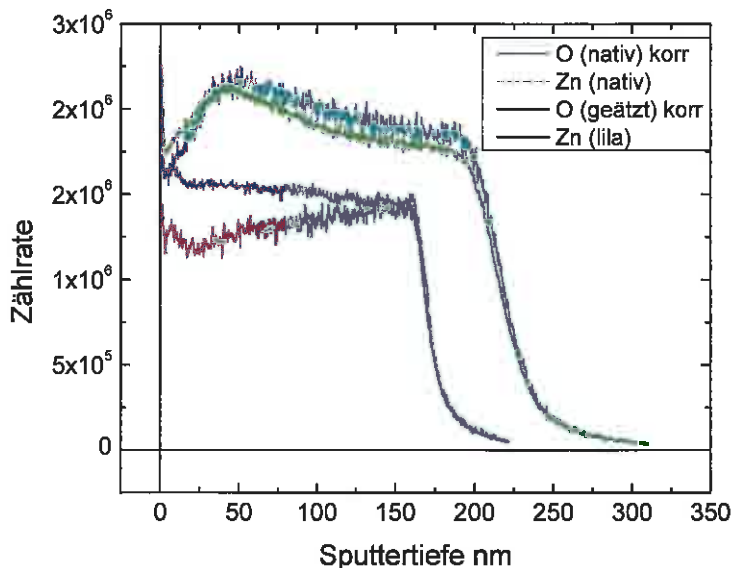


Abbildung 31: Darstellung einer SIMS-Messung. Die korrigierten Zählraten zeigen für die ungeätzte Probe eine nahezu ausgeglichenes Zn/O-Verhältnis (grüne Kurven), während nach dem Ätzprozess mit PEDOT:PSS eine deutlich reduzierte Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche (bei geringen Sputtertiefen) zu erkennen ist, die sich erst nach 150nm in die Tiefe wieder ausgeglichen hat (lila Kurven).

Diese Messungen zeigen eindrucksvoll, dass nicht nur Material von der Oberfläche der ZnO-Schicht abgetragen und an die Oberfläche der Polymerschicht transportiert wird, sondern auch dass die optischen und elektrischen Eigenschaften der Schicht bis in eine Tiefe von 150nm beeinflusst werden. Denn ein reduzierter Sauerstoffgehalt in einem ZnO-Kristall bedeutet eine erhöhte Störstellendichte, die u.a. auch mit einer erhöhten Ladungsträgerdichte einhergeht.

Weitere Untersuchungen zu diesem Thema sind in Planung.

## 9. Zusammenfassung und Fazit

Es konnten erfolgreich Hybrid-Solarzellen auf der Basis von ZnO-Nanodrähten und p-leitenden Polymeren hergestellt werden und im Verlauf des Projektes deren Wirkungsgrad um 93% auf 0,1% gesteigert werden durch Optimierung des Designs, der Einführung einer geschlossenen ZnO-Nanopartikel-Schicht, Verwendung der nass-chemischen Herstellungsmethode der Nanodrähte, der Verwendung des Polymers P3HT und geeignete Wahl der Kontaktmaterialien: ITO und  $V_2O_5/Ag$ .

Desweiteren wurde gezeigt, dass durch Verwendung von durch sputtern hergestellte ZnO-Schichtent das  $V_{oc}$  verdoppelt werden kann, wenn auch dieser Ansatz während der Projektlaufzeit nicht ausreichend optimiert werden konnte, da der Erhöhung von  $V_{oc}$  eine Reduktion von  $J_{sc}$  gegenüber stand, das den Wirkungsgrad reduzierte.

Darüber hinaus wurden sehr wichtige Erkenntnisse über das Zusammenwirken von ZnO mit PEDOT:PSS erlangt: die Korrosionswirkung von PEDOT:PSS auf ZnO, die starke Beeinflussung der darunter liegenden ZnO-Schicht und das Transportverhalten von Zn-Ionen durch die PEDOT:PSS-Schicht, die somit auch zu einer Veränderung der Eigenschaften an der Polymeroberfläche führen, konnten nachgewiesen werden.

Da die Kombination von ZnO mit PEDOT:PSS international für verschiedene Anwendungen erforscht wird (u.a. für die Herstellung von Schottky-Kontakten auf ZnO [28,29], LEDs [23,24], Ersetzen von ITO durch ZnO:Al in organischen Solarzellen oder als Zwischenkontakt in organischen Tandem-Solarzellen [34]), werden diese Ergebnisse zeitnah in der renommierten Zeitschrift Applied Physics Letters veröffentlicht werden.

Es wurden alle Meilensteine und Projektziele erreicht und zudem noch ein Beitrag für die internationale Materialforschung geleistet, indem die beschriebenen Untersuchungen zur Korrosion durchgeführt wurden.



## **2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises**

Abgerechnete Personalkosten: 216.498,00 EUR

Ein wissenschaftlicher Mitarbeiter (36 MM; TVL-13) bearbeitete die Koordinierung des Projektes sowie die im Projektantrag vorgesehenen Arbeitspakete. Zusätzlich bearbeiteten wissenschaftliche Hilfskräfte Herstellungs- und Messprozesse.

Abgerechnete Investitionen: 161.330,70 EUR

Eine genaue Auflistung der im Projekt angeschafften Geräte ist dem zahlenmäßigen Nachweis und der beigefügten Inventarisierungsliste zu entnehmen.

Abgerechnete sonstige Vorhabenkosten: 30.000,00 EUR

An die feinmechanische Werkstatt am Institut für Energieforschung und Physikalische Technologien gingen kleinere und größere Auftragsarbeiten.

Abgerechnete Materialkosten: 23.709,30 EUR

Materialkosten wurden z.B. für Chemikalien, Gase, Schutzkleidung und Verbrauchsmaterial verwendet.

Abgerechnete Reisekosten: 5.500 EUR

Reisekosten entstanden für Projekttreffen, Tagungen und längere Aufenthalte bei Projektpartnern zu Messkampagnen.

## **3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Durch die Kürzung der Projektmittel von Seiten des Projektträgers zu Beginn des Projektes konnten nicht wie zuerst im Projektantrag angedacht zwei wissenschaftliche Mitarbeiter auf diesem Projekt beschäftigt werden. Da aber wie aus der Arbeitszeitbewertung der Arbeitspakete ersichtlich ist, es durchaus gerechtfertigt gewesen wäre die doppelte Arbeitszeit in diese komplexe Aufgabenstellung zu investieren, konnten an vielen Punkten während des Projektes nur ein Weg weiterverfolgt werden, auch wenn ein anderer Ansatz noch nicht vollständig ausgeleuchtet oder alle Parameter getestet werden konnten.

Zu jedem Zeitpunkt im Verlauf des Projektes wurde stets versucht im Rahmen der zur Verfügung stehenden Möglichkeiten einen angemessenen Mittelweg zwischen Zeitaufwand und Nutzen notwendiger Messungen oder Parameterstudien zu gehen.

## **4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans**

Der Nutzen dieses Projektes ist insbesondere in den Grundlagenuntersuchungen der verwendeten Materialien und deren Kombination in Hinblick auf ihre Verwendung in Hybrid-Solarzellen zu sehen. Diese wurden unter Nennung des Projektträgers und Projektnummer über Zeitschriftenbeiträge und Teilnahme an Konferenzen und Tagungen (s.u.) der nationalen und internationalen Öffentlichkeit und durch die Teilnahme an der Hannover Messe und den auf dem EnergieCampus jährlich durchgeführten Energie Messen auch der breiten Öffentlichkeit vorgestellt.

Patentanmeldungen gab es bisher nicht.

## **5. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen**

Auch an anderen Stellen wurde weiter an Hybrid-Solarzellen mit ZnO-Nanodrähten und der Verwendung verschiedener Polymere geforscht. Die Arbeitsgruppe von Prof. Takashi Sagawa im „Institute of Advanced Energy“, der Universität Kyoto hat weiter an der Optimierung der Schichtstruktur der Hybrid-Solarzellen gearbeitet und konnte durch die Einführung von Farbstoffen, die ein ausgeprägtes Dipolmoment aufweisen, einen Wirkungsgrad von mehr als 1% erreichen [35]. Dies zeigt, wie viel Entwicklungspotential dieses Materialsystem besitzt.



## 6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 6

Die Ergebnisse des Projekts wurden oder werden in folgenden Veröffentlichungen vorgestellt:

J. Waltermann:

*Neue Konzepte für Solarzellen und Weißlichtquellen: Komposition von Polymeren mit Zinkoxid-Nanodrähten*; Hannover Messe vom 20. bis zum 24. April auf dem Gemeinschaftsstand „Energie aus Niedersachsen“ in Halle 13, Stand E 30

H. El-Shaer, A. Dev, J.-P. Richters, S. R. Waldvogel, J. Waltermann, W. Schade, T. Voss:

*Hybrid LEDs based on ZnO-nanowire array*; *physica status solidi (b)* Volume 247, Issue 6, pages 1564–1567, June 2010

J. Waltermann, K.-M. Günther, S. Kontermann, S. R. Waldvogel and W. Schade:

*Electrical and photoelectrical measurements on ZnO-Nanowires coated with PEDOT:PSS for Dye Sensitized Solar Cells*; Proceedings MRS Fall Meeting in Boston, U.S.A. 2010

(Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1303 © 2011 Materials Research Society DOI: 10.1557/opl.2011.499)

J. Waltermann, K.-M. Günther, S. Kontermann and W. Schade:

*Investigation of ZnO interlayer and different substrates for dye-sensitized ZnO/polymer hybrid solar cells*; DPG Frühjahrstagung in Dresden, Germany (2011)

J. Waltermann, H.-M. Körber, K.-M. Günther, S. Kontermann and W. Schade:

*TLM measurements of sheet and contact resistance of different ZnO layers produced by sputtering methods*; DPG Frühjahrstagung in Berlin, Germany (2012)

geplant:

J. Waltermann, S. Kontermann, S. R. Waldvogel, S. Bley, T. Voss, W. Schade:

*Corrosion of ZnO by PEDOT:PSS*; Applied Physics Letters (2012)

## 7. Literatur

- [ 1 ] M. Grätzel, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 4, 145-153 (2003)
- [ 2 ] M. Grätzel, *Nature (London)* 414, 338 (2001)
- [ 3 ] N. Kopidakis, K. D. Benkstein, J. van de Lagemaat and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B* 107, (2003)
- [ 4 ] Y. Zhu and Y. Zhou, *Appl. Phys. A* 92, 275–278 (2008)
- [ 5 ] R. Tena-Zaera, J. Elias, G. Wang and C. Lévy-Clément, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007)
- [ 6 ] I. Mora-Seró, F. Fabregat-Santiago, B. Denier, J. Bisquert, R. Tena-Zaera, J. Elias and C. Lévy-Clément, *Appl. Phys. Lett.* 89, 203117 (2006)
- [ 7 ] C. Klingshirn, *Chemphyschem* 8 (2007) 782
- [ 8 ] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Strassburg, M. Dworzak, U. Haboeck, and A. V. Rodina, *phys. stat. sol. (b)* 241 (2004) 231
- [ 9 ] J. M. Bao, M. A. Zimmler, F. Capasso, X. W. Wang, and Z. F. Ren, *Nano Letters* 6 (2006) 1719
- [10] C. Y. Chang, F. C. Tsao, C. J. Pan, G. C. Chi, H. T. Wang, J. J. Chen, F. Ren, D. P. Norton, S. J. Pearton, K. H. Chen, and L. C. Chen, *Applied Physics Letters* 88 (2006) 173503
- [11] M. A. Zimmler, D. Stichtenoth, C. Ronning, W. Yi, V. Narayanamurti, T. Voss, and F. Capasso, *Nano Letters* 8 (2008) 1695
- [12] P.J. Pauzauskie and P. Yang, *Materials Today* 9 (2006) 36
- [13] L. Wischmeier, T. Voss, S. Börner, and W. Schade, *Applied Physics A* 84 (2006) 111
- [14] L. Wischmeier, T. Voss, I. Rückmann, J. Gutowski, A. C. Mofor, A. Bakin, and A. Waag, *Physical Review B* 74 (2006) 195333
- [15] C. Klingshirn, *phys. stat. sol. (b)* 244 (2007) 3027
- [16] J.-P. Richters, T. Voss, L. Wischmeier, I. Rückmann, and J. Gutowski, *Applied Physics Letters* 92 (2008) 011103
- [17] J. Elias, R. Tena-Zaera, and C. Levy-Clement, *Thin Solid Films* 515 (2007)
- [18] C. Bekeny, T. Voss, H. Gafsi, J. Gutowski, B. Postels, M. Kreye, and A. Waag, *Journal of Applied Physics* 100 (2006)
- [19] C. Bekeny, T. Voss, B. Hilker, J. Gutowski, R. Hauschild, H. Kalt, B. Postels, A. Bakin, and A. Waag, *Journal of Applied Physics* 102 (2007)
- [20] L. E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J. C. Johnson, Y. Zhang, R. Saykally, and P. Yang, *Angew. Chem., Int. Ed.* 42 (2003)
- [21] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, and P. D. Yang, *Nature Materials* 4 (2005) 455.

- [22] J. Ouyang, Q. Xu, C.-W. Chu, Y. Yang, G. Li, J. Shinar, *Polymer* 45 (2004) 8443–8450
- [23] C.-Y. Chang, F.-C. Tsao, C.-J. Pan, G.-C. Chi, H.-T. Wang, J.-J. Chen, F. Ren, D. P. Norton, S. J. Pearton, K.-H. Chen and L.-C. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 88, 173503 (2006)
- [24] H. El-Shaer, A. Dev, J.-P. Richters, S. R. Waldvogel, J. Waltermann, W. Schade, T. Voss, *physica status solidi (b)* Volume 247, Issue 6, pages 1564–1567, June 2010
- [25] M.N. Kamalasanan, S. Chandra *Thin Solid Films* Volume 288, Issues 1–2, 15 November 1996
- [26] P. Ruankham, T. Sagawa, H. Sakaguchi and S. Yoshikawa, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 9710
- [27] H. Maki, T. Ikoma, I. Sakaguchi, N. Ohashi, H. Haneda, J. Tanaka, N. Ichinose, *Thin Solid Films*, 411 (2002) 91 – 95
- [28] M. Nakano, A. Tsukazaki, R. Y. Gunji, K. Ueno, A. Ohtomo, T. Fukumura, and M. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.* 91, 142113 (2007)
- [29] R. Y. Gunji, M. Nakano, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Fukumura, and M. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.* 93, 012104 (2008)
- [30] <http://www.sigmaaldrich.com>
- [31] D. Chirvase, Z. Chiguvare, M. Knipper, J. Parisi, V. Dyakonov, and J. C. Hummelen, *Journal of applied physics* Vol 93, NUMBER 6 15 MARCH 2003
- [32] A. Pivrikas, N. S. Sariciftci, G. Juska and R. Österbacka, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2007; 15:677–696
- [33] A. M. Nardes, M. Kemerink, R. A. J. Janssen, J. A. M. Bastiaansen, *Adv. Mater.* 2007, 19, 1196–1200
- [34] J. Gilot, M. M. Wienk, R.A.J. Janssen, *Applied Physics Letters* 90 (2007)
- [35] P. Ruankham, L. Macaraig, T. Sagawa, H. Nakazumi, S. Yoshikawa, *J. Phys. Chem. C* (2011), 115

