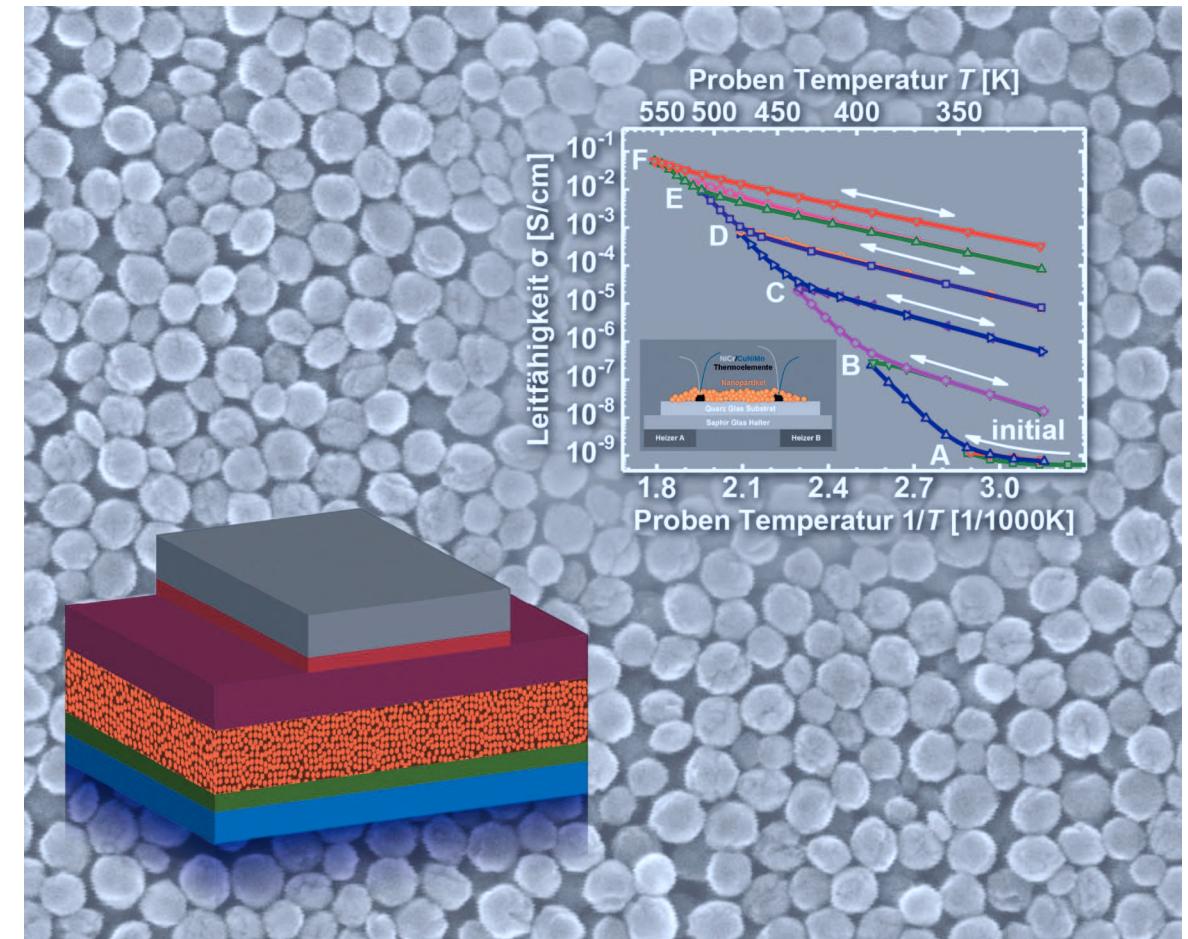




415

## Fehlstellendotierung von Eisenoxid- und Bismutsulfid-Nanopartikeln

Jan Peter Mock

Energie & Umwelt / Energy & Environment  
Band / Volume 415  
ISBN 978-3-95806-309-9

Jan Peter Mock

Energie & Umwelt / Energy & Environment  
Band / Volume 415  
ISBN 978-3-95806-309-9





Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institut für Energie- und Klimaforschung  
IEK-5 Photovoltaik

## **Fehlstellendotierung von Eisenoxid- und Bismutsulfid-Nanopartikeln**

Jan Peter Mock

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 415

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-309-9

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten  
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber  
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH  
Zentralbibliothek, Verlag  
52425 Jülich  
Tel.: +49 2461 61-5368  
Fax: +49 2461 61-6103  
[zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)  
[www.fz-juelich.de/zb](http://www.fz-juelich.de/zb)

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2018

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 415

D 82 (Diss., RWTH Aachen University, 2018)

ISSN 1866-1793  
ISBN 978-3-95806-309-9

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)  
unter [www.fz-juelich.de/zb/openaccess](http://www.fz-juelich.de/zb/openaccess).



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/),  
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

---

## Kurzfassung

In dieser Arbeit werden halbleitende Eisenoxid- und Bismutsulfid-Nanopartikel charakterisiert und modifiziert, welche durch ein innovatives Solarzellenkonzept als aktive Absorbermaterialien zum Beispiel in Kombination mit organischen Polymeren verwendet werden sollen. Der Vorteil dieses Konzepts liegt darin, dass der Herstellungsprozess und die Optimierung der Absorbermaterialien von der Modulproduktion getrennt werden können.

Das erreichte Ziel der vorliegenden Arbeit war die Verbesserung der elektrischen Transporteigenschaften von Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) und Bismutsulfid ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) in Form von Nanopartikel-Schichten. Hierbei stand das Konzept der Dotierung mittels nativen Punktdefekten im Vordergrund. Es wurde gezeigt, dass die Einführung von Fehlstellen und die damit verbundene Dotierung der halbleitenden Nanopartikel-Schichten ein vielversprechender Ansatz ist, um deren elektrische Transporteigenschaften gezielt einzustellen.

Es wurde erstmals demonstriert, wie sich die elektrische Leitfähigkeit von Hämatit durch eine schrittweise Temperaturbehandlung (300 - 620 K) kontinuierlich über fünf Größenordnungen hinweg steigern lässt. Diese einfache Methode kann auf Hämatit sowohl in Form von Nanopartikel-Schichten als auch in Form von Dünn-Schichten angewendet werden. Durch Messung der thermoelektrischen Kraft wurde eine Steigerung der Ladungsträgerkonzentration von rund drei Größenordnungen ermittelt. Diese wurde auf eine zunehmende Bildung von dotierenden Sauerstofffehlstellen und somit auf eine zunehmende Abweichung der stöchiometrischen Zusammensetzung von Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_{3-x}$  mit steigendem  $x$ ) zurückgeführt. Des Weiteren wurde gezeigt, dass die Beweglichkeit der Ladungsträger ebenfalls infolge der Dotierung mittels Sauerstofffehlstellen gesteigert wird. Hierbei wurde erstmals die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit an Hämatit-Nanopartikel-Schichten bestimmt. Im Falle von Nanopartikel-Schichten wurde eine limitierende Potentialbarriere zwischen den jeweiligen Nanopartikeln identifiziert und ein Bild für diese Potentialbarriere vorgeschlagen. Die Höhe der Potentialbarriere des fundamentalen Transportmechanismus im Modell des kleinen Polaron-Hüpfens konnte auf unter 0,1 eV eingegrenzt werden. Diese Ergebnisse stellen eine wertvolle Ergänzung für das Verständnis des Ladungsträgertransports in Hämatit dar.

Des Weiteren wurde gezeigt, dass die Phasenumwandlung von Hämatit in Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) bei einem Vakuum-Basisdruck von unter  $10^{-6}$  mbar in einem Temperaturbereich zwischen 597 K und 620 K stattfindet. Dieses Ergebnis ist im Widerspruch mit dem bisherigen Stabilitätsdiagramm von Eisenoxid, in welchem diese Phasenumwandlung erst bei einer Temperatur von rund 1000 K erwartet wird. Insofern wird durch die Ergebnisse dieser Arbeit das bisherige Verständnis über die Temperatur der Phasenumwandlung von

---

Hämatit in Magnetit in Frage gestellt.

Die für Hämatit entwickelte Fehlstellendotierung wurde auf Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichten übertragen. Hierbei wurde neben der Einführung von dotierenden Schwefelfehlstellen, welche eine Steigerung der Ladungsträgerkonzentration von mehr als zwei Größenordnungen verursacht, eine irreversible Steigerung der Beweglichkeit der Ladungsträger um rund zwei Größenordnungen festgestellt. Anhand von Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen wurde diese irreversible Steigerung der Beweglichkeit auf eine Verschmelzung der Nanopartikel-Schicht zurückgeführt. Ebenfalls wurde erstmals die thermische Aktivierungsenergie der Beweglichkeit der Ladungsträger für Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichten ermittelt. Anhand dieser wurde das Bild der limitierenden Potentialbarriere der Hämatit-Nanopartikel-Schicht auf die Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht übertragen.

Anhand von Plausibilitätsbetrachtungen wurde die energetische Lage der dotierenden Schwefelfehlstellen diskutiert. Es wurde hierbei die Schlussfolgerung gezogen, dass sich die bisherigen theoretischen Berechnungen der energetischen Lage der Schwefelfehlstellen für Bismutsulfid als Volumenmaterial nicht auf die hier untersuchten Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichten übertragen lassen.

Im letzten Teil der Arbeit wurde der Einfluss der Schwefelfehlstellendotierung auf Hybrid-Solarzellen aus Bismutsulfid-Nanopartikeln in Kombination mit dem organischen Polymer P3HT untersucht. Hierbei wurde in Bezug auf die Kurzschlussstromdichte eine optimale Behandlungstemperatur der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht von 383 K festgestellt. Es wurde jedoch ebenfalls eine erheblich reduzierte Leerlaufspannung mit zunehmender Fehlstellendotierung beobachtet. Diese Reduzierung wurde auf eine steigende Konzentration von Defektzuständen innerhalb der Bandlücke der Bismutsulfid-Nanopartikel zurückgeführt. Die aus den Untersuchungen der einzelnen Nanopartikel-Schicht gewonnenen Erkenntnisse über die Konzentration von Schwefelfehlstellen konnten anhand der Auswertung der Dunkelkennlinien der Solarzellen und der daraus abgeleiteten Dunkelstromdichte in bemerkenswert gute Übereinstimmung mit den Eigenschaften der Solarzellen gebracht werden.

Abschließend lässt sich festhalten, wie sensitiv durch Messungen der Transporteigenschaften minimale stöchiometrische Abweichungen detektiert werden können. Es wurde ebenfalls gezeigt, dass diese Veränderungen anhand der in dieser Arbeit angewendeten optischen Messverfahren nur geringfügig oder gar nicht nachweisbar sind.

---

# Abstract

In this work semiconducting iron oxide and bismuth sulfide nanoparticles are characterized and modified, which should be applied by an innovative solar cell concept as active absorber materials, for example in combination with organic polymers. The advantage of this concept is that the manufacturing process and the optimization of the absorber materials can be separated from the module production.

The aim of the present work was to improve the electrical transport properties of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and bismuth sulfide (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) as nanoparticle layers. The focus was on the concept of doping via native point defects. It has been shown that the introduction of defects and the associated doping of the semiconducting nanoparticle layers is a promising approach to tune their electrical transport properties.

It was demonstrated for the first time how the electrical conductivity of hematite can be continuously increased by five orders of magnitude through a stepwise temperature treatment (300 - 620 K). This simple method can be applied to hematite in the form of nanoparticle layers as well as in the form of thin layers. By measuring the thermoelectric power, an increase in the charge carrier concentration of about three orders of magnitude was determined. This was attributed to an increasing formation of doping oxygen vacancies and thus to an increasing deviation of the stoichiometric composition of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub> with increasing x). Furthermore, it has been shown that the mobility of the charge carriers is also increased as a result of doping by oxygen vacancies. For the first time, the activation energy of mobility of hematite nanoparticle layers was determined. In the case of nanoparticle layers, a limiting potential barrier between the respective nanoparticles was identified and a picture is proposed for this potential barrier. The height of the potential barrier of the fundamental transport mechanism in the model of the small polaron hopping could be below 0.1 eV. These results are a valuable supplement to the understanding of the charge carrier transport mechanism in hematite.

Furthermore, it has been shown that the phase transformation of hematite into magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) occurs at a vacuum base pressure below 10<sup>-6</sup> mbar in a temperature range between 597 K and 620 K. This result is in contradiction with the previous stability diagram of iron oxide, in which this phase transformation is expected at a temperature of about 1000 K. In this respect, the results of this work call into question the previous understanding of the temperature of the phase transformation of hematite into magnetite.

The native defect doping developed for hematite was transferred to bismuth sulfide nanoparticle layers. In this case, in addition to the introduction of doping sulfur defects,

---

which causes an increase in the charge carrier concentration of more than two orders of magnitude, an irreversible increase by about two orders of magnitude in the mobility of the charge carriers was determined. On the basis of scanning electron microscopy, this irreversible increase in mobility was attributed to a sintering of the nanoparticle layer. Likewise, the thermal activation energy of the mobility of the charge carriers for bismuth sulfide nanoparticle layers was determined for the first time. On the basis of this, the picture of the limiting potential barrier of the hematite nanoparticle layer was transferred to the bismuth sulfide nanoparticle layer.

On the basis of plausibility considerations, the energetic position of the doping sulfur vacancies was discussed. It was concluded that the previous theoretical calculations of the energetic position of the sulfur vacancies for bismuth sulfide as bulk material can not be transferred to the bismuth sulfide nanoparticle layers investigated here.

In the final part of the work, the influence of sulfur vacancy doping on hybrid solar cells made of bismuth sulfide nanoparticles in combination with the organic polymer P3HT was investigated. An optimum treatment temperature of the bismuth sulfide nanoparticle layer of 383 K was determined with regard to the short-circuit current density. However, a significantly reduced open-circuit voltage with increasing defect doping was also observed. This reduction was attributed to an increasing concentration of defect states within the band gap of bismuth sulfide nanoparticles. The findings on the concentration of sulfur vacancies gained from the investigations of the individual nanoparticle layer could be brought into a remarkably good agreement with the properties of the solar cells on the basis of the evaluation of the dark J-V-curve and the dark current density.

Finally, it can be stated how sensitive stoichiometric deviations can be detected by measurements of the transport properties. It has also been shown that these changes are only marginally or not detectable on the basis of the optical measurement methods used in this work.

# Inhaltsverzeichnis

|                                                                              |           |
|------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Einleitung</b>                                                         | <b>1</b>  |
| 1.1. Gliederung der Arbeit . . . . .                                         | 9         |
| <b>2. Grundlagen und Charakterisierungsmethoden</b>                          | <b>11</b> |
| 2.1. Grundlagen . . . . .                                                    | 11        |
| 2.1.1. Bandmodell und Zustandsdichte . . . . .                               | 11        |
| 2.1.2. Ladungsträgertransport in kristallinen Halbleitern . . . . .          | 12        |
| 2.1.3. Ladungsträgerkonzentration . . . . .                                  | 12        |
| 2.1.4. Seebeck-Effekt . . . . .                                              | 13        |
| 2.1.5. Thermoelektrische Kraft . . . . .                                     | 15        |
| 2.1.6. Defekte und Fehlstellen in Halbleitern . . . . .                      | 16        |
| 2.1.7. Potentialbarrieren . . . . .                                          | 16        |
| 2.1.8. Ladungstranport durch Polaronen . . . . .                             | 18        |
| 2.2. Charakterisierungsmethoden . . . . .                                    | 20        |
| 2.2.1. Thermokraft und Leitfähigkeit . . . . .                               | 20        |
| 2.2.2. Photothermische Deflektionsspektroskopie . . . . .                    | 23        |
| 2.2.3. Raman-Spektroskopie . . . . .                                         | 23        |
| 2.2.4. Rasterelektronenmikroskopie . . . . .                                 | 23        |
| 2.2.5. Kennlinien-Messplatz . . . . .                                        | 24        |
| 2.2.6. Fouriertransformierte Photostrom-Spektroskopie . . . . .              | 25        |
| <b>3. Materialeigenschaften</b>                                              | <b>27</b> |
| 3.1. Eisenoxid . . . . .                                                     | 27        |
| 3.1.1. Phasendiagramm und Kristallstruktur . . . . .                         | 27        |
| 3.1.2. Elektrische Transporteigenschaften . . . . .                          | 30        |
| 3.1.3. Beweglichkeit von Ladungsträgern . . . . .                            | 32        |
| 3.2. Bismutsulfid . . . . .                                                  | 35        |
| 3.2.1. Elektrische Transporteigenschaften . . . . .                          | 36        |
| 3.2.2. Photovoltaische Anwendung von Bismutsulfid . . . . .                  | 38        |
| <b>4. Untersuchung von Eisenoxid-Nanopartikeln</b>                           | <b>41</b> |
| 4.1. Probenherstellung . . . . .                                             | 41        |
| 4.1.1. Nanopartikel-Schichten . . . . .                                      | 41        |
| 4.1.2. PECVD-Dünn-Schichten . . . . .                                        | 42        |
| 4.2. Elektrische Transporteigenschaften unter Temperaturbehandlung . . . . . | 43        |
| 4.2.1. Elektrische Leitfähigkeit . . . . .                                   | 43        |
| 4.2.2. Thermische Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit . . . . .            | 44        |

|                                                                                                     |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.2.3. Thermoelektrische Kraft . . . . .                                                            | 45         |
| 4.2.4. Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit . . . . .                                       | 46         |
| 4.2.5. Thermische Aktivierungsenergie der Ladungsträgerkonzentration<br>und Beweglichkeit . . . . . | 49         |
| 4.2.6. Einfluss der Atmosphäre auf die Leitfähigkeit . . . . .                                      | 58         |
| 4.3. Optische Charakterisierung von temperaturbehandelten Eisenoxid-<br>Nanopartikeln . . . . .     | 62         |
| 4.3.1. Raman-Spektroskopie . . . . .                                                                | 62         |
| 4.3.2. Photothermische Deflektionsspektroskopie . . . . .                                           | 64         |
| 4.4. Zusammenfassung der elektrischen Transporteigenschaften von Hämatit . .                        | 66         |
| 4.5. Überprüfung des Konzepts einer Nanopartikel-Solarzelle . . . . .                               | 68         |
| <b>5. Untersuchung von Bismutsulfid-Nanopartikeln</b>                                               | <b>73</b>  |
| 5.1. Probenherstellung . . . . .                                                                    | 73         |
| 5.1.1. Nanopartikel-Synthese . . . . .                                                              | 73         |
| 5.1.2. Schichtherstellung mit Ligandenaustausch . . . . .                                           | 74         |
| 5.2. Elektrische Transporteigenschaften . . . . .                                                   | 76         |
| 5.2.1. Initialer Probenwiderstand . . . . .                                                         | 76         |
| 5.2.2. Leitfähigkeit und Thermokraft . . . . .                                                      | 77         |
| 5.2.3. Ligandenaustausch . . . . .                                                                  | 79         |
| 5.2.4. Atmosphärischer Einfluss . . . . .                                                           | 80         |
| 5.2.5. Thermische Aktivierungsenergien . . . . .                                                    | 85         |
| 5.2.6. Fehlstellendotierung . . . . .                                                               | 92         |
| 5.3. Optische Charakterisierung von temperaturbehandelten Bismutsulfid-<br>Nanopartikeln . . . . .  | 95         |
| 5.3.1. Raman-Spektroskopie . . . . .                                                                | 95         |
| 5.3.2. Photothermische Deflektionsspektroskopie . . . . .                                           | 96         |
| 5.4. Hybrid-Solarzellen mit Bismutsulfid-Nanopartikeln . . . . .                                    | 99         |
| 5.4.1. Architektur und Herstellung . . . . .                                                        | 99         |
| 5.4.2. Optimierung der Herstellungsparameter . . . . .                                              | 102        |
| 5.4.3. Beitrag der Bismutsulfid-Nanopartikel zur spektralen Quantenaus-<br>beute . . . . .          | 108        |
| 5.4.4. Temperaturbehandlung der Bismutsulfid-Nanopartikel . . . . .                                 | 112        |
| 5.5. Zusammenfassung der Untersuchung von Bismutsulfid-Nanopartikeln . . .                          | 127        |
| <b>6. Zusammenfassung der Arbeit</b>                                                                | <b>129</b> |

|                                                                                                                                   |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>A. Anhang</b>                                                                                                                  | <b>133</b> |
| A.1. Vergleich der Boltzmann-Näherung mit der Fermi-Dirac-Statistik . . . . .                                                     | 133        |
| A.2. Kontaktierungsmaske . . . . .                                                                                                | 134        |
| A.3. Aktivierungsenergie der Beweglichkeit von Hämatit . . . . .                                                                  | 135        |
| A.4. SEM-Aufnahmen des Querschnitts von Hämatit-Dünn-Schichten . . . . .                                                          | 136        |
| A.5. Bestimmung der Mindesttemperatur der Leitfähigkeitssteigerung einer<br>Hämatit-Nanopartikel-Schicht . . . . .                | 137        |
| A.6. Absorption von Hämatit und Magnetit . . . . .                                                                                | 138        |
| A.7. Thermokraftmessungen einer Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht . . . . .                                                       | 139        |
| A.8. Aktivierungsenergien der Transporteigenschaften einer Bismutsulfid-<br>Nanopartikel-Schicht . . . . .                        | 140        |
| A.9. Referenzwerte der Aktivierungsenergie der Beweglichkeit von Bismutsulfid                                                     | 143        |
| A.10. Absorption von temperaturbehandelten Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichten                                                    | 144        |
| A.11. Solarzellenlayout . . . . .                                                                                                 | 146        |
| A.12. Dunkelkennlinien von Bismutsulfid-Nanopartikel-Solarzellen (DLE-Serie) .                                                    | 147        |
| A.13. Quantenausbeute einer Bismutsulfid-Nanopartikel-Solarzelle . . . . .                                                        | 148        |
| A.14. Absorbanz von undotiertem Zinkoxid . . . . .                                                                                | 150        |
| A.15. Quantenausbeute einer Bismutsulfid-Nanopartikel-Solarzellenserie . . . . .                                                  | 151        |
| A.16. Dunkelkennlinien von Bismutsulfid-Nanopartikel-Solarzellen (Temperatur-<br>Serie) . . . . .                                 | 154        |
| A.17. Dunkelstromdichte und Fehlstellenkonzentration für die neutrale Zone der<br>Bismutsulfid-Nanopartikel-Solarzellen . . . . . | 155        |
| A.18. Idealitätsfaktor der temperaturbehandelten Bismutsulfid-Nanopartikel-<br>Solarzellen . . . . .                              | 158        |
| A.19. Dominante Streumechanismen . . . . .                                                                                        | 161        |
| <b>B. Publikationsliste</b>                                                                                                       | <b>166</b> |
| <b>C. Curriculum Vitae</b>                                                                                                        | <b>167</b> |
| <b>D. Danksagung</b>                                                                                                              | <b>168</b> |
| <b>Literaturverzeichnis</b>                                                                                                       | <b>171</b> |



---

# 1. Einleitung

## Die Notwendigkeit der regenerativen Energieversorgung

Spätestens als am Abend des 12. Dezember 2015 Delegierte aus 195 Ländern zum Abschluss der Weltklimakonferenz in Paris verkündeten, die globale Erwärmung auf deutlich unter 2 °C (möglichst auf 1,5 °C) zu begrenzen [1], stellte sich die Frage: *Wie?* [2, 3] Die möglichen Antworten auf diese Frage sind jedoch ebenso facettenreich wie die Interessen, welche hinter diesen Antworten stehen [4, 5]. Die Antwort auf die Frage *Warum?* ist dabei jedoch weitestgehend unumstritten: Der Klimawandel und dessen zugrundeliegender Ausstoß von Treibhausgasen [6]. Der anzustrebende vollständige Verzicht auf die Verbrennung von fossilen Energieträgern, die sogenannte *dekarbonisierte Gesellschaft*, hat aus heutiger Sicht den Anschein einer Utopie. Sie ist jedoch zur Einhaltung des 1,5 °C-Ziels unabdingbar [7, 8]. Die größte Herausforderung der Dekarbonisierung birgt jedoch nicht die Abdeckung des aktuellen Energiebedarfs an Elektrizität durch regenerative Energieformen, sondern die Dekarbonisierung des Primärenergiebedarfs. Soll der Primärenergiebedarf sowohl des Transportsektors (zum Beispiel durch die Elektrifizierung des Personen- und Güterverkehrs), als auch des Wärmesektors, ebenfalls durch regenerative Energien abgedeckt werden, so entsteht zwangsläufig ein erheblicher Zuwachs im Sektor der elektrischen Energie - die sogenannte Sektorkopplung [7]. Somit wiederholt sich die Frage:

**Wie kann das zu schaffen sein?**

## Ausgangssituation

Ein typischer Begriff ist der sogenannte Energiemix. Er beschreibt das Zusammenspiel aus den angewendeten Technologien der elektrischen Energieversorgung. Laut BMWi<sup>1</sup> [9] bestand 2015 der Energiemix (der Bruttostromerzeugung) in Deutschland aus rund 30 % erneuerbaren Energien, wobei rund 12 % aus Windkraftanlagen und rund 6 % aus Photovoltaikanlagen stammen. Der Hauptteil des Energiemixes basiert auf der Verbrennung von Braun- und Steinkohle (40 %) sowie von Erdgas (12 %). International betrug der Anteil der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien rund 23 %, wobei davon rund 16 % aus Wasserkraft und lediglich 1,2 % aus Solarenergie erzeugt wurden [9]. Aufgrund dieser relativen Anteile können die technologischen Herausforderungen einer vollständigen Umstellung auf erneuerbare Energieerzeugung jedoch nur erahnt werden. Um die Dimension genauer zu betrachten, bedarf es zum einen absoluter Werte, zum anderen muss aufgrund der beschriebenen Sektorkopplung der gesamte Primärenergiebedarf berücksichtigt werden.

---

<sup>1</sup>BMWi: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie

---

### Die Größenordnung Terawatt

Der mittlere weltweite Primärenergiebedarf beträgt aktuell rund 16 Terawatt<sup>1</sup> und wird schätzungsweise auf über 30 Terawatt (TW) im Jahre 2050 steigen [10–12]. Die zum Ende des Jahres 2015 weltweit installierte Leistung erneuerbarer Energien betrug rund 0,23 TW aus Photovoltaikanlagen, rund 0,4 TW aus Windkraftanlagen und rund 1 TW aus Wasserkraft [9]. Der jährliche Zubau an erneuerbaren Energien betrug im selben Jahr rund 0,15 TW. Soll jedoch bis 2050 nicht nur der zusätzliche Energiebedarf, sondern auch der aktuelle Energiebedarf durch erneuerbare Energieformen gedeckt werden, so ist die Steigerung des Ausbaus in den kommenden 30 Jahren um mindestens eine Größenordnung zu erhöhen.<sup>2</sup> Da jedoch diese Leistungsangaben lediglich die maximale Kapazität der Stromproduktion widerspiegeln (also bei permanentem Wind und einer optimalen Sonneneinstrahlung von 24 Stunden am Tag) ist abzusehen, dass der jährliche Ausbau weit über eine Größenordnung gesteigert werden muss. Daher verfeinert sich die eigentliche Fragestellung:

- Welche Technologieform kann derart skaliert werden?
- Welche und wie viel der natürlichen Rohstoffe sind dafür notwendig?

Die erste Frage wurde von R. Smalley (2005) als *The Terawatt Challenge* bezeichnet und beschreibt die Relevanz der Größenordnung [13]. Die Nutzung von Wasserkraft ist aufgrund der topographischen Anforderungen nicht beliebig skalierbar und kann durchaus auch negative Auswirkungen auf das umgebende Ökosystem aufweisen.

Die Umwandlung von Biomasse in Treibstoff (zum Beispiel Mais zu Ethanol) kann prinzipiell landwirtschaftlich skaliert werden und wird aktuell zum Beispiel als Benzinzusatz verwendet. Die Bereitstellung von einem Terawatt Leistung würde jedoch einer landwirtschaftlichen Mais-Monokultur auf einer Fläche von rund 35 % der Fläche der vereinigten Staaten von Amerika entsprechen [12]. Zusätzlich ist es höchst fragwürdig und umstritten, ob Lebensmittel zur Energieerzeugung genutzt werden sollten.

Bei der Herstellung von Windkraftanlagen sind die Rohstoffe für die im Generator verwendeten Permanentmagnete der limitierende Faktor. Um ein Terawatt mittlere Leistung mit modernen Windkraftanlagen zu erzeugen, bedarf es zum Beispiel rund 40 Jahren um die dafür benötigte Menge Neodym zu produzieren (bei gleichbleibender Fördermenge) [12]. Dementsprechend ist (auf Basis des aktuellen Herstellungsverfahrens) auch der Zubau von Windkraftanlagen in der Terawatt Größenordnung limitiert. Es bleibt die Energiegewinnung aus solarer Einstrahlung.

### Abundanz von Rohstoffen

Die solare Einstrahlungsleistung auf der gesamten Erdoberfläche beträgt rund 165.000 TW [13]. Würde es uns gelingen davon lediglich 0,01 % in nutzbare Energie umzuwandeln wäre der weltweite Energiebedarf abgedeckt [14]. Stehen dafür ausreichend Rohstoffe zur Verfügung? Je nachdem auf welchem Materialsystem die Solarzellen basieren. Der aktuell

---

<sup>1</sup>16 Terawatt =  $16 \times 10^{12}$  Watt

<sup>2</sup>Als Abschätzung: 2020-2030 0,5 TW/a; 2030-2040 1 TW/a; 2040-2050 1,5 TW/a entspricht einem absoluten Zuwachs von 20 TW bis 2050

größte Anteil von produzierten Solarzellen (93 % der hergestellten Module in 2015 [15]) basiert auf kristallinem Silizium (c-Si) als Absorbermaterial, dessen Ausgangsmaterial sprichwörtlich wie Sand am Meer zur Verfügung steht. Für eine Skalierung der Produktion von c-Si Solarzellen in der Terawatt Größenordnung sind die aktuell limitierenden Faktoren die Herstellung von flachem Glas als Substratmaterial und die Verwendung von Silber [12, 14]. Um Solarzellen mit einer Nennleistung von 25 TW zu produzieren, bedarf es einer Produktion von rund 1,2 Milliarden Tonnen flachem Glas, was rund 20 Jahre der aktuellen Produktionskapazität entspricht [14]. Daher ist die Herstellung von Solarzellen auf alternativem Substratmaterial (wie z.B. Plastik-Folie) von besonderem Interesse. Kritischer ist die Produktion von Silber, welches aktuell als Material für die elektrische Kontaktierung der Solarzelle verwendet wird. Angenommen, dass die Menge des benötigten Silbers reduziert oder durch andere Metalle (z.B. durch Aluminium) ersetzt werden kann, ist die Skalierung der Produktion auf die Größenordnung Terawatt mit c-Si Solarzellen realisierbar [12, 14]. **Also, warum noch weiter forschen?**

Hauptsächlich um die Kosten zu reduzieren, was maßgeblich durch die folgenden drei Ansätze erreicht werden kann.

- Die benötigte Menge des Ausgangsmaterials, um ein Solarmodul herzustellen, kann reduziert werden.
- Das Solarmodul kann durch günstigere Prozesstechniken hergestellt werden.
- Der Wirkungsgrad des hergestellten Solarmoduls kann gesteigert werden.

Der Energieverbrauch während der Produktion von c-Si Solarzellen ist vergleichsweise hoch. Der Energieverbrauch während der Herstellung von c-Si Solarzellen ist zum Großteil auf die Hochtemperaturbehandlung des Siliziums zurückzuführen. Zusätzlich werden, aufgrund des niedrigen Absorptionskoeffizienten, dicke Absorberschichten benötigt. Daher existiert seit mehreren Jahrzehnten die Motivation besser absorbierendes Material, welches Flächenmäßig hochskalierbar ist, auf eine andere Weise herzustellen, um die Energie-Rückzahlzeit<sup>1</sup> zu verringern: Die Dünn-Schicht Solarzellen, welche auch als zweite Generation der Solarzellen Technologie bezeichnet werden. Kommerziell relevante Materialsysteme sind zum Beispiel Cadmiumtellurid (CdTe), oder CIGS, welches aus Kupfer, Indium, Gallium, Schwefel und Selen besteht. Beide Materialsysteme sind jedoch aufgrund der zu geringen Fördermengen von Tellur, Gallium und Indium nicht auf die Terawatt Größenordnung skalierbar [14]. Zur weiteren Reduzierung der (energetischen) Herstellungskosten sind daher andere Materialsysteme und Prozesstechniken in Betracht zu ziehen.

Alternativ bietet die facettenreiche Familie der organischen Halbleiter (PCBM, P3HT, PEDOTT:PSS, ...) die Möglichkeit, sehr günstige Solarzellen herzustellen. Dies liegt daran, dass organische Materialien zum Beispiel durch Vermeidung von Hochtemperatur- und von Vakuum-Prozessen hergestellt werden können. Die Grundlage der Solarzellenherstellung basiert dabei auf der Verwendung von nass-chemischen Prozessen, was eine

---

<sup>1</sup>Als Energie-Rückzahlzeit wird die Dauer bezeichnet, welche ein Solarmodul Strom produzieren muss, um die während der Herstellung verbrauchte Energiemenge zu kompensieren. Sie beträgt aktuell für c-Si Solarzellen rund zwei Jahre und für Dünn-Schicht Solarzellen rund ein Jahr [15].

---

kostengünstige Schichtherstellung ermöglicht (z.B. mittels Rotationslagenabscheidung).

Vergleichsweise kostengünstige anorganische Materialsysteme aus abundanten Rohstoffen sind zum Beispiel Bleisulfid (PbS), Cadmiumsulfid (CdS), Eisenoxid und -sulfid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeS}_2$ ) sowie Kupferoxid und -sulfid ( $\text{Cu}_x\text{O}$  und  $\text{Cu}_x\text{S}$ ). Diese Materialien weisen im Vergleich zum Silizium einen höheren Absorptionskoeffizienten auf, wodurch dünnere Absorberschichten möglich sind. Um zum Beispiel auf Bleisulfid-Nanopartikeln basierte Solarzellen zu produzieren, welche ein Terawatt Leistung erbringen würden, bedarf es lediglich 22 Tage der globalen Blei-Produktion und sechs Stunden der globalen Schwefel-Produktion [14]. Dies verdeutlicht, dass durch eine Fokussierung auf Materialien, welche sowohl ein hohes Vorkommen (Abundanz) als auch einen hohen Absorptionskoeffizienten aufweisen, eine erhebliche Kostenreduktion erreicht werden kann. Um die oben genannten Materialien aber in ausreichend guter Qualität für Solarzellen herzustellen, sind oft epitaktisch gewachsene Schichten notwendig, wodurch auf teure Prozesse zurückgegriffen werden muss. Zusätzlich darf die toxische Wirkung einiger Elemente nicht vernachlässigt werden. So stellt zum Beispiel die toxische Wirkung von Blei auf den menschlichen Organismus ein gewisses Risiko bei der Verwendung von Bleisulfid basierten Solarzellen dar. Daher werden in dieser Arbeit ausschließlich nicht-toxische Materialien untersucht.

#### **Nanopartikel aus der Flüssigphase**

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, können durch nass-chemische Herstellungsverfahren kostenintensive Prozessschritte (Hochtemperaturbehandlung, Vakuumprozesse, ...) vermieden werden. Ein alternativer Ansatz zur Herstellung von dünnen Schichten aus anorganischem Material ist zunächst die Synthese von Nanopartikeln und die anschließende Beschichtung eines Substrats mit diesen Nanopartikeln (z.B. mittels Rotationslagenabscheidung oder ähnlichen Verfahren). Dabei stellt die Synthese der Nanopartikel gewisse Freiheitsgrade zur Verfügung. Zum Beispiel kann die Größe und Form der Nanopartikel angepasst werden, wodurch auch Materialien mit einer für photovoltaische Anwendungen zunächst ungeeigneten optischen Bandlücke (z.B. PbS) durch quantenmechanische Effekte infolge einer reduzierten Nanopartikel Größe (*Quantenconfinement*) verwendet werden können. Auch eine Nachbehandlung der Nanopartikel ist denkbar. So kann zum Beispiel in chemisch reaktiver Umgebung gearbeitet werden, bevor die Nanopartikel als Absorberschicht aufgebracht werden.

Des Weiteren können die anorganischen Nanopartikel mit organischen, halbleitenden Polymeren kombiniert werden: Die sogenannten Hybrid-Solarzellen [16–23]. Organisch-anorganische Hybrid-Solarzellen kombinieren die Vorteile beider Materialgruppen, wobei weiterhin kostengünstige Herstellungs- und Abscheideverfahren verwendet werden können [19]. Anorganische Akzeptoren (n-Typ Halbleiter) weisen eine höhere Stabilität gegenüber Umwelteinflüssen im Vergleich zu organischen Akzeptoren (i.d.R. PCBM) auf, wodurch die Langzeitstabilität im Vergleich zu vollständig organischen Solarzellen verbessert werden kann [19, 24]. Ebenso können die anorganischen Akzeptoren durch einen höheren Absorptionskoeffizienten mehr photogenerierte Ladungsträger erzeugen.

*„Innovations in nanotechnology and other advances in materials science would make it possible to transform our vision of plentiful, low-cost energy into a reality.“* Richard E. Smalley (*The Terawatt Challenge*, 2005) [13]

Im Vorfeld der vorliegenden Arbeit sind unter anderen zwei Doktorarbeiten von Maurice Nuys [25] und Jan Flohre [26] in der Forschungsgruppe von Herrn Prof. Dr. Reinhard Carius am Institut für Energie und Klimaforschung (IEK-5) des Forschungszentrums Jülich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Uwe Rau angefertigt worden. In diesen Arbeiten wurden die opto-elektronischen Eigenschaften von Eisenoxid-, Kupferoxid- und Kupfersulfid-Nanopartikel-Schichten untersucht. Es wurde dabei festgestellt, dass die opto-elektronische Qualität der Nanopartikel maßgeblich mit der Phasenreinheit des untersuchten Materials zusammenhängt. Die Kontrolle eines Materialsystems, welches in mehreren Phasen vorliegen kann (wie z.B.  $\text{Cu}_x\text{S}$ ), ist daher von zentraler Bedeutung und gleichzeitig eine große Herausforderung. Daraus wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass durch die Wahl eines Materialsystems, welches bei üblichen Prozessbedingungen lediglich in einer Phase vorliegt, die schwierige Kontrolle der Phasenreinheit umgangen werden kann.

**Bismutsulfid** ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) ist ein Material, welches diese Anforderungen weitestgehend erfüllt. Zunächst weist Bismutsulfid sowohl eine für photovoltaische Anwendungen geeignete optische Bandlücke von ca. 1,4 eV als auch einen hohen Absorptionskoeffizienten auf. Des Weiteren lässt sich Bismutsulfid in Form von Nanopartikeln nass-chemisch synthetisieren. Bismut ist, obwohl es zu den Schwermetallen zählt, nicht toxisch [27]. Es wird aktuell jedoch hauptsächlich als Nebenprodukt bei der Förderung von anderen Metallen (z.B. Blei und Wolfram) gewonnen [28]. Aufgrund der vergleichsweise geringen industriellen Nachfrage nach Bismut, beträgt die aktuelle Produktionsmenge rund 6000 Tonnen pro Jahr [12]. Um Solarmodule mit einer Nennleistung von einem Terawatt herzustellen, würden daher rund 700 Jahre der aktuellen Produktionsmenge von Bismut nötig sein.<sup>1</sup> Die Abundanz von Bismut in der Erdkruste (0,2 ppm [28]) ist vergleichbar mit Cadmium, wovon aktuell rund 21.000 Tonnen pro Jahr gefördert werden [14], und erheblich höher als Tellur (0,001 ppm, 525 Tonnen/Jahr [29]). Demnach wäre bei steigender Nachfrage eine höhere Produktionsmenge von Bismut möglich, was die Skalierung in der Terawatt Größenordnung von Bismutsulfid basierten Solarzellen zumindest denkbar macht. Bevor jedoch eine industrielle Produktion von Solarzellen auf der Basis von Bismutsulfid-Nanopartikeln in Erwägung gezogen werden kann, müssen zunächst die grundlegenden Materialeigenschaften erforscht, etwaige Herausforderungen bei der Solarzellen-Herstellung identifiziert und geeignete Lösungsansätze gefunden werden.

---

<sup>1</sup>Für diese Abschätzung wird ein Wirkungsgrad von 10 % und eine Bismutsulfid-Schichtdicke von 50 nm angenommen. Eine Fläche von einem Quadratkilometer ließe sich mit rund 400 Kg Bismutsulfid beschichten.

---

### Speicherung der regenerativen Energie

Neben der Weiterentwicklung von Technologieformen zur regenerativen Energiegewinnung existiert noch eine weitere Fragestellung: Wie kann die produzierte Energie gespeichert werden? Da die Energiegewinnung durch Windkraft und solare Einstrahlung sowohl tagesweise als auch saisonal fluktuiert, muss eine Speicherung der elektrischen Energie erfolgen. Um ein Terawatt Leistung für 24 Stunden mittels elektrochemischen Batteriesystemen auf der Basis von Blei oder Lithium zu speichern, ist jedoch rund 100 Jahre der aktuellen Fördermenge an Blei oder rund 160 Jahre der aktuellen Fördermenge an Lithium notwendig [12]. Wenn daher keine signifikante Reduktion der benötigten Rohstoffe zur Herstellung von Batteriesystemen erfolgt, ist in der Terawatt Größenordnung eine mittel- und langfristige Speicherung der elektrischen Energie auf dieser Basis unmöglich. Somit sind alternative Speichertechnologien von besonderem Interesse.

Ein Beispiel einer alternativen Speicherform ist die photo-elektrochemische (PEC) Wasserspaltung, bei der die elektrische Energie der Solarzelle direkt in chemische Energie umgewandelt wird. Das Produkt ist elementarer Wasserstoff, welcher sich zum Beispiel in Tanks speichern lässt und anschließend mittels Brennstoffzellen als elektrische Energie genutzt werden kann. Um Wasser mittels PEC-Solarzellen in elementaren Wasserstoff und Sauerstoff zu spalten, ist mindestens eine Schicht der Solarzelle im direkten Kontakt mit dem Wasser. Die dafür verwendete Schicht muss gewisse Anforderungen erfüllen. Unter anderem ist sowohl eine hohe chemische Stabilität gegenüber dem Wasser als auch eine geeignete Lage der energetischen Niveaus (Austrittsarbeit, Leitungsband- und Valenzbandkante) des Materials nötig, was zum Beispiel von Eisenoxid (genauer Hämatit,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) weitestgehend erfüllt wird. Des Weiteren dient Hämatit hierbei zur Absorption der solaren Einstrahlung und wird daher als vielversprechendes Material für die PEC-Wasserspaltung eingestuft [30, 31].

Hämatit weist jedoch auch Nachteile gegenüber anderen Materialien auf, welche maßgeblich auf einen schlechten Ladungsträgertransport des Materials zurückzuführen sind. Um die elektrischen Transporteigenschaften von Hämatit gezielt zu verbessern, ist jedoch zunächst ein genaueres Verständnis der zugrundeliegenden fundamentalen Transporteigenschaften von Nöten. Daher wird in der ersten Hälfte dieser Arbeit die elektrischen Transporteigenschaften von Hämatit, sowohl in Form von Nanopartikel-Schichten als auch in Form von Dünn-Schichten, untersucht.

*„Conductivity measurements are extremely sensitive to the formation of the highly conducting magnetite as a second phase, and to the growth of the amount of magnetite. Our observations strongly suggested that magnetite was formed as a separate phase when a very small stoichiometric proportion of oxygen had been removed from the ferric oxide.“* D. J. M. Bevan (1948) [32]

**Charakterisierung der elektrischen Transporteigenschaften**

Ein wesentlicher Aspekt bei der Charakterisierung von Materialien für die Verwendung in Solarzellen stellt der Ladungsträgertransport durch die unterschiedlichen Schichten dar. Die photogenerierten Ladungsträger müssen durch die Absorberschicht geleitet und zu den Kontaktschichten abgeführt werden. Die zentrale Kenngröße des Ladungsträgertransports ist die elektrische Leitfähigkeit, welche experimentell in der Regel leicht zugänglich ist. Da sich die elektrische Leitfähigkeit jedoch aus zwei weiteren Kenngrößen zusammensetzt, nämlich der Ladungsträgerkonzentration und der Beweglichkeit der Ladungsträger, muss der Beitrag dieser Kenngrößen ermittelt werden, um die Transporteigenschaften genauer verstehen zu können. In der Regel wird die Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit experimentell anhand des Hall-Effekts und des Seebeck-Effekts ermittelt. Beim Hall-Effekt wird die Reaktion der Ladungsträger auf ein Magnetfeld und beim Seebeck-Effekt die Reaktion der Ladungsträger auf einen Temperaturgradienten untersucht. Die Reaktion der Ladungsträger kann bei beiden Methoden sehr schwach ausgeprägt sein und birgt daher experimentelle Herausforderungen.

Ein simpler Ansatz, um Verluste innerhalb der Solarzelle (d.h. Rekombination von photogenerierten Ladungsträgern) zu minimieren, ist die elektrische Leitfähigkeit zu steigern. Dies kann prinzipiell durch eine Steigerung der Beweglichkeit der Ladungsträger oder durch eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration (Dotierung des Materials) erfolgen. Die Beweglichkeit der Ladungsträger kann jedoch nur indirekt beeinflusst werden, wohingegen durch Dotierung die Ladungsträgerkonzentration gezielt eingestellt werden kann. Klassischerweise erfolgt die Dotierung eines Halbleiters durch den Einbau von Fremdatomen in das Kristallgitter (z.B. Phosphor oder Bor in Silizium). Es existiert jedoch noch eine weitere Möglichkeit die Ladungsträgerkonzentration zu steigern: Die Dotierung mittels *nativen Punktdefekten*. Besteht ein Halbleiter zum Beispiel aus zwei Elementen ( $A_X B_Y$ ), so kann die stöchiometrische Zusammensetzung (das Verhältnis von X zu Y) variiert und somit Defekte im Kristallgitter erzeugt werden. Diese Punktdefekte können freie Ladungsträger zur Verfügung stellen und somit die Ladungsträgerkonzentration erhöhen.

Eine zu hohe Dotierung kann jedoch auch negativen Einfluss auf die Verlustprozesse und auf die Ladungsträgerdynamik innerhalb der Solarzelle nehmen. Hierbei können mehrere Effekte eine wichtige Rolle spielen, welche unter Umständen im Einzelnen schwierig zu identifizieren sind. Zum Beispiel kann eine hohe Dichte von (nativen) Punktdefekten dazu führen, dass die Lebensdauer der photogenerierten Ladungsträger verkürzt wird und somit die Rekombinationsverluste erhöht werden. Des Weiteren kann die Ladungsträgerkonzentration die Beweglichkeit der Ladungsträger sowohl positiv als auch negativ beeinflussen. Durch die Dotierung kann sich ebenso die Zone verändern, in welcher die photogenerierten Ladungsträger gewonnen und extrahiert werden, sodass die Ladungsträgerdynamik innerhalb der Solarzelle verschlechtert wird. Dieses Zusammenspiels ist für die klassischen Halbleitermaterialien (z.B. Silizium, Germanium und Galliumarsenid) weitestgehend verstanden. Für die in dieser Arbeit untersuchten Halbleiter wie zum Beispiel Hämatit sind jedoch die fundamentalen Eigenschaften (wie z.B. die Phasenumwandlung in Magnetit oder der Ladungstransport im Modell des kleinen Polaron-Hüpfens) trotz einer jahrzehntelangen Forschungsarbeit weiterhin unverstanden oder nicht zutreffend beschrieben.

---

### Ladungsträgertransport in Nanopartikel-Schichten

Neben dem Verständnis der elektrischen Transporteigenschaften im Volumenbereich (engl. *bulk*) eines Halbleiters stellt der Ladungsträgertransport in Nanopartikel-Schichten eine weitere Herausforderung dar. Wie gelangen die Elektronen und Löcher von einem Nanopartikel zum nächsten? Um diese Frage zu beantworten, braucht es zum einen (zeitintensive) Messungen der Transporteigenschaften von Nanopartikel-Schichten, zum anderen ist ein Vergleich zwischen Nanopartikel-Schichten und Dünn-Schichten hilfreich, um eventuelle Unterschiede zu identifizieren. Hier können die Erkenntnisse über den Ladungsträgertransport in polykristallinen Dünn-Schichten mit Nanopartikel-Schichten verglichen und gegebenenfalls übertragen werden.

Da sich die Eigenschaften eines Halbleiters an dessen Oberfläche oder in oberflächennahen Bereichen erheblich von den Eigenschaften innerhalb des Volumens unterscheiden können, stellt die Charakterisierung von Oberflächen (z.B. mittels hochauflösender mikroskopischer Verfahren) durchaus ein ganz eigenes Forschungsfeld dar [33]. Aufgrund der sehr großen Oberfläche von Nanopartikel-Schichten ist zu erwarten, dass Oberflächeneffekte von zentraler Bedeutung für diese Schichten sind. Das Verständnis und die Kontrolle der Oberflächen wird daher auch als Schlüsselaufgabe für die erfolgreiche Funktionalisierung von Nanopartikeln in opto-elektronischen Bauelementen angesehen [34]. Es lässt sich jedoch noch keine Schlussfolgerung ziehen, ob diese schwierige Kontrolle der Oberflächeneffekte ausschließlich von nachteiliger Wirkung bei der Verwendung von Nanopartikeln in Solarzellen ist. So ist es zum Beispiel denkbar, dass Verunreinigungen oder ähnliche Defekte aus dem Inneren eines Nanopartikels an die Oberfläche diffundieren und dort passiviert werden können. Somit stellt das große Oberflächen-Volumenverhältnis von Nanopartikeln facettenreiche Möglichkeiten für die gezielte Modifikation deren Eigenschaften bereit.

Damit die Nanopartikel während oder nach der nass-chemischen Synthese nicht verklumpen (agglomerieren), werden zum Teil organische Molekülketten (Liganden) an die Oberfläche der Nanopartikel gebunden. Diese Liganden stabilisieren zunächst die Dispersion der Nanopartikel, sie können jedoch nach der Abscheidung der Nanopartikel-Schicht ein Hindernis für den Ladungsträgertransport darstellen. Daher ist unter Umständen ein Austausch der langkettigen Liganden gegen kurzkettige Liganden notwendig. Des Weiteren kann durch die gezielte Verwendung von ausgewählten Liganden eine Passivierung von Oberflächenzuständen vorgenommen und somit der Wirkungsgrad einer Nanopartikel-Solarzelle erheblich gesteigert werden [35].

Oft werden diese Ansätze jedoch an (kompletten) Nanopartikel-Solarzellen untersucht und anschließend auf die modifizierten Eigenschaften der Nanopartikel zurückgeführt. Hierbei kann jedoch das komplexe Zusammenspiel unterschiedlicher Effekte innerhalb der Solarzelle die Interpretation des Verhaltens fehlleiten oder zumindest erschweren. Die Charakterisierung einzelner Nanopartikel-Schichten ohne den Einfluss der umgebenden (Matrix-)Schichten kann daher eine wertvolle Ergänzung für die Identifizierung der einzelnen Effekte darstellen.

## 1.1. Gliederung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit ist in **sechs Kapitel** gegliedert. Im Anschluss an diese Einleitung werden **im zweiten Kapitel** sowohl die für diese Arbeit relevanten physikalischen Grundlagen, als auch die verwendeten experimentellen Methoden beschrieben. Der Schwerpunkt der Arbeit liegt in der Untersuchung der elektrischen Transporteigenschaften von Nanopartikel-Schichten und deren Reaktion auf eine Dotierung mittels Fehlstellen. Diese werden durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der thermoelektrischen Kraft bestimmt. Des Weiteren werden Charakterisierungsmethoden, welche zur Identifizierung der Phase des untersuchten Materials (Raman-Spektroskopie) sowie zur Bestimmung der optischen Absorption (photothermische Deflektionsspektroskopie) und zur Untersuchung der morphologischen Eigenschaften der Nanopartikel-Schichten (Rasterelektronenmikroskopie) genutzt werden, dargestellt. Die in der vorliegenden Arbeit hergestellten Solarzellen werden anhand der Strom-Spannungs-Kennlinie (I-V-Messplatz) und des spektral aufgelösten Photostroms (fouriertransformierte Photostrom-Spektroskopie) charakterisiert.

**Im dritten Kapitel** werden die Materialeigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Materialien, Eisenoxid und Bismutsulfid, dargestellt. Dabei wird ein besonderer Schwerpunkt bei der Historie der Untersuchung von Eisenoxid (Hämatit) in Bezug auf die elektrischen Transporteigenschaften gelegt.

**Im vierten Kapitel** werden die Untersuchungen an Eisenoxid-Nanopartikel-Schichten beschrieben. Insbesondere wird die Veränderung der elektrischen Transporteigenschaften (Leitfähigkeit, Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit), infolge einer schrittweisen Temperaturbehandlung unter reduzierenden Bedingungen, untersucht. Eine solche schrittweise Temperaturbehandlung wurde nach bisheriger Kenntnis nicht veröffentlicht und ist geeignet, um die Ladungsträgerkonzentration und somit die elektrische Leitfähigkeit von Hämatit gezielt über mehrere Größenordnungen einzustellen. Um die speziellen Eigenschaften des Ladungsträgertransports innerhalb einer Nanopartikel-Schicht zu identifizieren, werden ebenfalls die elektrischen Transporteigenschaften von unterschiedlichen Hämatit-Dünn-Schichten infolge einer schrittweisen Temperaturbehandlung untersucht. Durch diesen Vergleich wird eine Potentialbarriere am Ort der Nanopartikel-Grenzschicht identifiziert, welche den Ladungstransport limitiert. Des Weiteren werden die bisherigen Erkenntnisse aus der veröffentlichten Fachliteratur in Bezug auf die Potentialbarriere des fundamentalen Transportmechanismus im Modell des kleinen Polaronen-Hüpfens mittels Bestimmungen der thermischen Aktivierungsenergie der Beweglichkeit der Ladungsträger kritisch hinterfragt.

Zum Schluss des vierten Kapitels wird ein Konzept einer Solarzelle auf der Basis von Hämatit-Nanopartikeln untersucht.

**Das fünfte Kapitel** besteht aus zwei Teilen. Zum Beginn des ersten Teils wird zunächst die nass-chemische Synthese von Bismutsulfid-Nanopartikeln beschrieben. Anschließend wird das Verfahren geschildert, welches zur Herstellung von homogenen Nanopartikel-Schichten mit gleichzeitigem Ligandenaustausch verwendet wird. Des Weiteren wird im ersten Teil des Kapitels die Veränderung der elektrischen Transporteigenschaften von

Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichten infolge einer schrittweisen Temperaturbehandlung (vergleichbar zum vierten Kapitel) untersucht.

Im zweiten Teil des fünften Kapitels werden Solarzellen mit Bismutsulfid-Nanopartikeln in der Kombination mit dem organischen Polymer P3HT untersucht. Zunächst wird eine Auswahl von Herstellungsparametern variiert und die daraus folgenden Ergebnisse dargestellt. Abschließend wird die Auswirkung einer Temperaturbehandlung der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht auf die Eigenschaften der hergestellten Solarzellen untersucht. Hierbei wird insbesondere Bezug auf die im ersten Teil des Kapitels gewonnen Erkenntnisse über die elektrischen Transporteigenschaften der temperaturbehandelten Nanopartikel-Schichten genommen.

**Im sechsten Kapitel** werden die Ergebnisse dieser Arbeit kurz zusammengefasst.

---

## 2. Grundlagen und Charakterisierungsmethoden

Dieses Kapitel besteht aus zwei Teilen. Im ersten Teil werden die für die vorliegende Arbeit benötigten physikalischen Modelle beschrieben. Im zweiten Teil werden die verwendeten Charakterisierungsmethoden dargestellt.

### 2.1. Grundlagen

Dieser Abschnitt gibt zum Teil einen Auszug der Dissertation von Dr. Christian Sellmer wider [36]. Die im Folgenden beschriebenen physikalischen Modelle sind größtenteils in der erwähnten Arbeit detailliert beschrieben und werden hier in verkürzter Form dargestellt.

#### 2.1.1. Bandmodell und Zustandsdichte

In der Festkörperphysik erfolgt die Beschreibung elektrischer Eigenschaften kondensierter Materie über das Bändermodell. Dabei wird die Schrödingergleichung für die Wellenfunktion eines einzelnen Elektrons im periodischen Gitterpotenzial des Festkörpers gelöst [37, 38]. Das Ergebnis sind mögliche Energiezustände, die das Elektron einnehmen kann, welche als Energiebänder zusammengefasst werden. Die Energiezustände unterhalb der Vakuumenergie, die durch die Lösung der Schrödingergleichung nicht durch ein Elektron besetzt werden können, werden als Bandlücke zusammengefasst. Die energetische Breite (Höhe) der Bandlücke dient der prinzipiellen Unterscheidung zwischen den Materialklassen Isolator, Halbleiter und Metall. Das Energieband oberhalb der Bandlücke wird als Leitungsband bezeichnet.

Im Bild der klassischen Newtonschen Bewegungsgleichung wird die Bewegung von Elektronen innerhalb eines periodischen Gitterpotentials des Halbleiters in guter Näherung durch eine effektive Elektronenmasse  $m_{\text{eff}}^*$  analog zur Bewegung eines freien Elektrons beschrieben. Dem liegt zugrunde, dass die Energie des Elektrons proportional zum Quadrat des Quasi-Impulses des Elektrons ist. Daher folgt die effektive Masse aus der Ableitung der Dispersionsrelation der Wellenfunktion des Elektrons [36, 39]. Durch die Integration der Energie des Elektrons über den Quasi-Impuls folgt dann die Zustandsdichte  $D_C$ . Sie beschreibt die Energiezustände  $E$ , welche durch das Elektron oberhalb der Energie der Leitungsbandkante  $E_C$  eingenommen werden können und lautet:

$$D_C(E) = 4\pi \left( \frac{2m_{\text{eff}}^*}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_C} , \quad (2.1)$$

wobei  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum darstellt.

### 2.1.2. Ladungsträgertransport in kristallinen Halbleitern

Im Drude-Modell werden Ladungsträger in metallischen Leitern als freie Teilchen, wie klassische Teilchen eines idealen Gases, angesehen. Ein wesentlicher Zusammenhang, welcher im Drude-Modell hergeleitet werden kann, ist der Ausdruck der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  durch die Ladungsträgerkonzentration  $n$  und die Beweglichkeit  $\mu$  der Ladungsträger:

$$\sigma(T) = e n(T) \mu(T) , \quad (2.2)$$

wobei  $e$  die Elementarladung und  $T$  die Temperatur darstellt. Um den fermionischen Charakter der Ladungsträger zur realistischen Beschreibung der elektrischen Eigenschaften von Halbleitern zu berücksichtigen, ist das Drude-Modell jedoch ungenügend. Dafür muss die Boltzmannsche Transportgleichung gelöst werden, welche die zeitliche Entwicklung der Verteilungsfunktion von Ladungsträgern beschreibt. Die Verteilungsfunktion wird dabei durch die Störung des Gleichgewichtes durch externe Kräfte, wie zum Beispiel ein elektrisches Feld oder einen Temperaturgradient, bestimmt. Die Lösung der Transportgleichung ist in [36] dargestellt.

### 2.1.3. Ladungsträgerkonzentration

Die Ladungsträgerkonzentration im thermodynamischen Gleichgewicht kann durch die partielle Integration der Zustandsdichte (Gleichung 2.1) multipliziert mit der Besetzungswahrscheinlichkeit (Fermi-Funktion)  $f(E, T)$  beschrieben werden:

$$\begin{aligned} n &= \int_{E_C}^{\infty} D_C(E) f(E, T) dE \\ &= \int_{E_C}^{\infty} \frac{4\pi \left( \frac{2m_{\text{eff}}^*}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_C}}{1 + e^{\frac{E - E_F}{k_B T}}} dE , \end{aligned} \quad (2.3)$$

wobei  $E_F$  die Fermi-Energie,  $E_C$  die Energie der Leitungsbandkante und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante darstellt. Weil die Fermi-Funktion bei Energien oberhalb der Leitungsbandkante schnell gegen null geht, reicht eine Annäherung des Integrals durch eine effektive Zustandsdichte  $N_C(T)$  aus. Diese lautet

$$N_C(T) = 2 \left( \frac{2\pi m_{\text{eff}}^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.4)$$

und ist lediglich abhängig von der Temperatur. Um den Ausdruck der Ladungsträgerkonzentration weiter zu vereinfachen, wird die reduzierte Fermi-Energie  $\mu^*(T)$  eingeführt

$$\mu^*(T) = \frac{E_F - E_C}{k_B T} . \quad (2.5)$$

Durch die Verwendung des halbzahligen Fermi-Dirac-Integrals

$$F_{1/2}(x) = \frac{1}{\Gamma(3/2)} \int_0^\infty \frac{u^{3/2}}{1 + e^{u-x}} du \quad (2.6)$$

mit der Gammafunktion

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt \quad (2.7)$$

kann die Ladungsträgerkonzentration stark vereinfacht als Produkt der effektiven Zustandsdichte und dem halbzahligen Fermi-Dirac-Integral dargestellt werden:

$$n(T) = N_C(T) F_{1/2}(\mu^*(T)) . \quad (2.8)$$

Dieser Ausdruck kann für nicht entartete Halbleiter durch die Boltzmann-Statistik angenähert werden und lautet

$$n(T) = N_C(T) e^{\mu^*(T)} . \quad (2.9)$$

Um die Ladungsträgerkonzentration experimentell zu ermitteln, muss folglich zum einen eine effektive Elektronenmasse angenommen und zum anderen die reduzierte Fermi-Energie bestimmt werden. Die Bestimmung der reduzierten Fermi-Energie erfolgt in der vorliegenden Arbeit durch Messung der thermoelektrischen Kraft, welche auf dem Seebeck-Effekt beruht.

#### 2.1.4. Seebeck-Effekt

Der thermoelektrische Effekt wurde 1821 von Thomas Johann Seebeck entdeckt [40]. Er berichtete, dass ein Temperaturgradient über einem Ring aus zwei unterschiedlichen metallischen Leitern zu einer magnetischen Wechselwirkung mit einer Kompassnadel führt. Das Magnetfeld führte er auf einen Stromfluss in dem metallischen Ring zurück, welcher wiederum durch eine thermisch generierte Spannung verursacht wird. Diese Spannung wird als Thermospannung bezeichnet. Grundsätzlich kann eine Thermospannung sowohl an einer Kontaktstelle von Materialien mit unterschiedlicher Austrittsarbeit als auch durch einen Temperaturgradienten über ein einzelnes Material entstehen.

In der vorliegenden Arbeit ist die Charakterisierung von halbleitenden Materialien von zentralem Interesse. Daher soll in diesem Abschnitt eine kurze anschauliche Beschreibung

**Abbildung 2.1.:** Vereinfachte Darstellung des Banddiagramms unter Einwirkung eines lateralen Temperaturgradienten (a) in einem hypothetischen Zwischenzustand und (b) im thermodynamischen Gleichgewicht.

des Seebeck-Effektes anhand des Verhaltens der Elektronen in einem Halbleiter erfolgen. In Abbildung 2.1 ist ein stark vereinfachtes Banddiagramms eines Halbleiters als Funktion einer Raumkoordinate gegeben, über welche ein Temperaturgradient erzeugt wird. Wie bereits beschrieben, ist die Ladungsträgerkonzentration das (Integral aus dem) Produkt aus Fermi-Funktion und Zustandsdichte. Die Fermi-Funktion für zwei unterschiedliche Temperaturen ist in der eingesetzten Grafik in Abbildung 2.1(a) dargestellt. Es ist zu entnehmen, dass bei einer höheren Temperatur die Fermi-Funktion abflacht. Dadurch werden mehr Zustände oberhalb der Fermi-Energie mit Elektronen besetzt. Zusammengefasst befinden sich bei höherer Temperatur (roter Pfeil) mehr Elektronen im Leitungsband, welche in der Abbildung durch orangefarbene Kreise dargestellt sind. Es entsteht somit ein räumliches Konzentrationsgefälle der Elektronen, welches durch eine Diffusion der Elektronen ausgeglichen wird. Weil die Diffusion der Elektronen eine Raumladung im Halbleiter erzeugt, wird ein elektrisches Feld aufgebaut, welches der Diffusion entgegenwirkt. (b) Das elektrische Feld im thermodynamischen Gleichgewicht entspricht der Thermospannung, welche experimentell zugänglich ist. Wird die Thermospannung über den Temperaturgradienten skaliert, so ergibt sich der Seebeck-Koeffizient  $S$ , welcher auch als thermoelektrische Kraft (kurz Thermokraft) bezeichnet wird. Besitzt ein Halbleiter eine höhere Ladungsträgerkonzentration (zum Beispiel infolge von Dotierung), so ist es leicht vorstellbar, dass der Temperaturgradient ein geringeres Konzentrationsgefälle und somit eine geringere Thermospannung erzeugt. Dementsprechend ist der Seebeck-Koeffizient ein Maß für die absolute Ladungsträgerkonzentration des Halbleiters. Des Weiteren ist davon auszugehen, dass die Diffusion der Ladungsträger durch Streumechanismen beeinflusst wird. Wie von dem Seebeck-Koeffizienten (der Thermokraft) auf die Ladungsträgerkonzentration geschlossen werden kann, wird im nächsten Abschnitt dargestellt.

### 2.1.5. Thermoelektrische Kraft

Der Ausdruck der Thermokraft  $S$  kann aus der Boltzmannschen Transportgleichung durch Einsetzen einer generalisierten Kraft, welche durch einen Temperaturgradienten verursacht wird, hergeleitet werden [36]. Um von der Thermokraft auf die Ladungsträgerkonzentration zu schließen, muss ein dominierender Streumechanismus angenommen werden, welcher die Diffusion der thermisch generierten Ladungsträger beeinflusst. Die typischen Streumechanismen sind:

- Streuung an ionisierten Störstellen
- Streuung an neutralen Störstellen
- Streuung an akustischen Phononen
- Streuung an optischen Phononen

In der vorliegenden Arbeit werden Halbleiter in Bezug auf die Dotierung durch ionisierte Störstellen (Fehlstellen) untersucht. Daher ist davon auszugehen, dass die Konzentration von ionisierten Störstellen entsprechend hoch ist und dementsprechend dieser Streumechanismus den Ladungsträgertransport dominiert.<sup>1</sup> Die Streuung an Phononen dominiert den Ladungsträgertransport für Temperaturen oberhalb der Debye-Temperatur. In der vorliegenden Arbeit wird die Thermokraft bei Temperaturen unterhalb der Debye-Temperatur bestimmt, weshalb die Annahme, dass die Streuung an ionisierten Störstellen dominiert, gerechtfertigt ist. Die Thermokraft kann unter dieser Annahme durch den folgenden Ausdruck dargestellt werden:

$$S(T) = -\frac{k_B}{e} \left( \frac{4F_3(\mu^*(T))}{3F_2(\mu^*(T))} - \mu^*(T) \right) , \quad (2.10)$$

wobei das ganzzahlige Fermi-Dirac-Integral

$$F_j(x) = \frac{1}{\Gamma(j+1)} \int_0^\infty \frac{u^j du}{1 + e^{u-x}} \quad (2.11)$$

mit der Gammafunktion aus Gleichung 2.7 verwendet wird. Um aus der experimentell bestimmten Thermokraft die Ladungsträgerkonzentration zu ermitteln, muss  $\mu^*(T)$  aus Gleichung A.5 bestimmt und in Gleichung 2.8 eingesetzt werden. Die dafür notwendige Invertierung der Fermi-Dirac-Integrale erfolgt hierbei durch die numerische Newton-Raphsonsche Methode [36, 41]. In zahlreichen Veröffentlichungen wird die sogenannte Pisarenko-Formel verwendet, in der sowohl die Fermi-Dirac-Integrale in der Klammer der Gleichung A.5 durch einen konstanten (temperaturunabhängigen) Streuterm  $A$  (engl. *heat of transport*) angenähert werden als auch die reduzierte Fermi-Energie durch die Boltzmann-Näherung (Gleichung 2.9) ersetzt wird:

$$S(T) = -\frac{k_B}{e} \left( A - \ln \left( \frac{N_C(T)}{n(T)} \right) \right) . \quad (2.12)$$

<sup>1</sup>Welchen Einfluss die Annahme des dominanten Streutерms auf die Berechnung der Ladungsträgerkonzentrationen hat, wird im Anhang A.19 detaillierter untersucht.

Für den Streuterm  $A$  wird dabei ein Wert von 2 für die Streuung an Phononen und ein Wert von 4 für die Streuung an ionisierten Störstellen verwendet. An dieser Stelle sei angemerkt, dass diese Näherung bei Halbleitern, dessen Ladungsträgerkonzentration im oder über dem Grenzbereich der Entartung ( $n \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) liegt, zu keiner exakten Lösung führt. Ein Vergleich der Boltzmann-Näherung mit der Fermi-Dirac-Statistik wurde unter anderen von Sellmer durchgeführt [36]. Des Weiteren ist im Anhang A.1 ein Vergleich der Boltzmann-Näherung mit der Fermi-Dirac-Statistik dargestellt. Insbesondere das in der vorliegende Arbeit untersuchte Eisenoxid weist Ladungsträgerkonzentrationen auch oberhalb der Grenze der Entartung auf, weswegen die Auswertung der Thermokraft ausschließlich durch Verwendung der Gleichung A.5 durchgeführt wird.

Ist neben der Thermokraft ebenfalls die Leitfähigkeit experimentell bestimmt worden, ergibt sich die Beweglichkeit der Ladungsträger durch den eingangs erwähnten Zusammenhang des Drude-Modells:

$$\mu(T) = \frac{\sigma(T)}{e n(T)} . \quad (2.13)$$

### 2.1.6. Defekte und Fehlstellen in Halbleitern

Wenn das periodische Kristallgitter eines Halbleiters eine Unregelmäßigkeit aufweist, wird diese als Gitterfehler bezeichnet. Ist dieser Gitterfehler auf die Ausdehnung eines einzelnen Atoms begrenzt, so wird er als nulldimensional oder als Punktdefekt bezeichnet. Punktdefekte können durch die folgenden drei Situationen verursacht werden. Ein unbesetzter Gitterplatz bildet eine Fehlstelle (Vakanz). Befindet sich ein Atom an einem Ort, welcher regulär kein Gitterplatz wäre, wird es als Zwischengitteratom bezeichnet. Ein Substitutionsatom befindet sich auf einem Gitterplatz, welcher regulär von einer anderen Atomart besetzt wäre. Diese Punktdefekte können zusätzliche Energiezustände im Bändermodell insbesondere innerhalb der Bandlücke verursachen. Je nach Art des erzeugten Energiezustandes (Defektniveau) kann ein zusätzlicher Ladungsträger delokalisiert oder ein zuvor vorhandener Ladungsträger lokalisiert (gefangen) werden. Ein zweidimensionaler Gitterfehler besitzt eine flächige Ausdehnung und tritt beispielsweise an der Grenzschicht von zwei Unterkristallen des gleichen Materials auf (Korngrenze). Durch diesen Gitterfehler können ebenfalls Energiezustände innerhalb der Bandlücke entstehen. Werden zuvor vorhandene Ladungsträger in diesen Energiezuständen lokalisiert, kann eine zusätzliche Potentialfluktuation entstehen, die gegebenenfalls eine Potentialbarriere für die laterale Bewegung eines anderen Ladungsträger darstellt.

### 2.1.7. Potentialbarrieren

Wie zuvor erwähnt können Ladungsträger an zweidimensionalen Gitterfehlern (Korngrenzen) in Defektzuständen lokalisiert werden, eine Raumladungszone ausbilden und dadurch eine Potentialbarriere verursachen. Diese Potentialbarriere stellt für den Ladungsträgertransport ein Hindernis (Streuzentrum) dar, welche die Beweglichkeit der Ladungsträger beispielsweise in polykristallinem Silizium limitieren kann [44]. Ein Modell für den Zu-

**Abbildung 2.2.:** Schematische Darstellung der Leitungsbandkante  $E_C$  für Potentialbarrieren an den Korngrenzen eines polykristallinen Halbleiters bei unterschiedlicher Dotierungskonzentration. Die Form der Potentialbarriere an einer Korngrenze basiert auf den für polykristallines Silizium entwickelten Modellen [42–46]. (b) Hierbei wird aufgrund steigender Dotierung (erhöhter Fermi-Energie) die Breite der Raumladungszone um eine Korngrenze verringert, was eine geringere Breite  $W_2$  der Potentialbarriere bewirkt. Die Höhe der Potentialbarriere  $E_B$  kann währenddessen bei ausreichend großem Abstand  $L$  der Korngrenzen zueinander als unverändert angesehen werden. Die Überwindung der Potentialbarriere findet durch quantenmechanisches Tunneln der Elektronen statt, dessen Wahrscheinlichkeit sich aufgrund einer reduzierten Breite der Potentialbarriere erhöht. Dementsprechend wird eine höhere Tunnelwahrscheinlichkeit einer reduzierten Aktivierungsenergie der Beweglichkeit zugeschrieben (siehe Text). Zur Vereinfachung dieses Zusammenhangs wird in der vorliegenden Arbeit die relative Höhe  $E_{\text{rel}}$  der Potentialbarriere in Bezug auf die Lage der Fermi-Energie als aussagekräftige Größe verwendet.

sammenhang zwischen der Beweglichkeit von Ladungsträgern und Potentialbarrieren an Korngrenzen wurde zunächst von Seto [42] aufgestellt und später von verschiedenen Autoren weiterentwickelt [43–46].

In Abbildung 2.2 ist der Verlauf der Leitungsbandkante  $E_C$  für einen negativ dotierten Halbleiter als symmetrische Schottky-Barriere schematisch dargestellt. Infolge von zunehmender Dotierung (b) wird die Ladungsträgerkonzentration erhöht und der Abstand der Fermi-Energie  $E_F$  zur Leitungsbandkante verringert. Infolgedessen wird die Breite der Raumladungszone um die Korngrenzen verringert, welche sich direkt in der Breite der Potentialbarriere  $W_2$  widerspiegelt. Die energetische Höhe der Potentialbarriere  $E_B$  bleibt jedoch bei ausreichend großem Abstand  $L$  der Korngrenzen unverändert. Elektronen können die Potentialbarriere durch quantenmechanisches Tunneln überwinden (durchdringen), wobei die Tunnelwahrscheinlichkeit maßgeblich von der Breite der Potentialbarriere

abhängt. Die Tunnelwahrscheinlichkeit spiegelt sich zunächst in der absoluten Beweglichkeit der Ladungsträger wider. Aufgrund der spitz zulaufenden Form der Potentialbarriere nimmt die Breite der Barriere bei einer höheren energetischen Lage ab. Findet demnach das Tunneln aus einem energetischen Zustand oberhalb der Bandkante statt, ergibt sich eine höhere Beweglichkeit des Ladungsträgers. Die dafür notwendige Energie kann durch Phononen bereitgestellt werden, welche mit dem Elektron wechselwirken. Da die Phonondichte mit zunehmender Temperatur steigt, kann sich dieser Zusammenhang in einer thermischen Aktivierungsenergie der Beweglichkeit  $E_p$  widerspiegeln.

Um diesen Zusammenhang zu vereinfachen, wird in der vorliegenden Arbeit die Höhe der Potentialbarriere relativ zur Fermi-Energie betrachtet. Neben dem Mechanismus des quantenmechanischen Tunnelns kann der Ladungsträger die Potentialbarriere ebenfalls durch eine ausreichende Wechselwirkung mit umgebenden Phononen *thermisch* überwinden. Welcher Mechanismus dabei unter welchen Umständen den Ladungstransport dominiert, wurde unter anderem von Ellmer *et al.* [47] und später von Sommer *et al.* [48] insbesondere für stark dotiertes polykristallines Zinkoxid untersucht.

Mit zunehmender Dotierung (steigender Fermi-Energie) kann die relative Höhe der Potentialbarriere  $E_{\text{rel}}$  demnach abnehmen und dadurch die Beweglichkeit von Ladungsträgern steigen. Wenn die logarithmische Auftragung der Beweglichkeit als Funktion der reziproken Temperatur einen linearen Verlauf darstellt, kann die Aktivierungsenergie  $E_p$  wie folgt aus der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit ermittelt werden:

$$\mu(T) \propto e^{\frac{-E_p}{k_B T}} \quad (2.14)$$

Bei Mischphasen aus amorphem und mikrokristallinem Silizium wurde eine Krümmung der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit beobachtet, welche von Bronger *et al.* durch eine Normalverteilung der Barrierenhöhe erklärt wird [49, 50].

Die Streuung an Korngrenzen ist jedoch nicht der einzige Prozess der eine thermisch aktivierte Beweglichkeit verursachen kann. Der Ladungsträgertransport innerhalb des kristallinen Bereiches des Halbleiters (Korn) kann ebenfalls eine thermisch aktivierte Beweglichkeit aufweisen, was im folgenden Abschnitt näher beschrieben wird.

### 2.1.8. Ladungstranport durch Polaronen

Ein Polaron ist ein Quasiteilchen, welches aus einem Ladungsträger und der durch den Ladungsträger verursachten Polarisierung des (ionischen) Kristallgitters gebildet wird. Dass Polaronen den Ladungsträgertransport dominieren können, wurde als erstes von Yamashita und Kurosawa 1958 für Nickeloxid vorgeschlagen und später bestätigt [51–53]. Van Daal und Bosman haben rund zehn Jahre danach die erfolgreiche Übertragung des Modells auf Eisenoxid zusammengefasst [54]. Je nachdem in welchem Radius die Polarisierung des Kristallgitter stattfindet, wird zwischen kleinen und großen Polaronen (d.h. Radius kleiner oder größer als die Gitterkonstante) unterschieden. Es wird davon ausgegangen,

dass die Elektron-Phonon-Wechselwirkung so stark sein kann, dass das Elektron von seinem eigenen Polarisierungsfeld (Ligandenfeld) beeinflusst und somit um eine bestimmte Stelle im Gitter (zum Beispiel um ein Eisen-Ion) gefangen wird. Dieser Zusammenhang spiegelt sich in einer großen effektiven Masse des Elektrons wider. Eine Bewegung des Ladungsträgers ist dennoch möglich.

**Abbildung 2.3.:** (a) Schematische Darstellung der lokalisierten Polaronenzustände (Startzustand  $q_A$ , Zwischenzustand  $q_C$  und Zielzustand  $q_B$ ) im Modell des symmetrischen Ladungstransfers und (b) das dazugehörige Konfigurationskoordinaten-Diagramm nach [55] (mit freundlicher Genehmigung vom *American Institute of Physics*, 2017).  $\Psi_A$  und  $\Psi_B$  stellen die diabatischen potentiellen Oberflächenenergien des Start- bzw. Zielzustands des Elektrons dar.  $\lambda_{\text{tot}}$  bezeichnet die Reorganisationsenergie,  $\Delta G^{*f}$  die Aktivierungsenergie und  $H_{AB}$  beschreibt die Aufspaltung zwischen den diabatischen Zuständen (siehe auch [56, 57]).

In Abbildung 2.3(a) sind schematisch der Startzustand eines Polarons  $q_A$  und der Zielzustand  $q_B$  gezeigt. Anzumerken ist die Verschiebung (Polarisierung) der umgebenden Gitteratome (weiße Kreise). Damit das Elektron von dem Start in den Endzustand gelangen kann, muss es einen Zwischenzustand  $q_C$  einnehmen. In (b) ist das Konfigurationskoordinaten-Diagramm für einen symmetrischen Elektronen-Transfer dargestellt. Das Elektron im Startzustand  $\Psi_A$  überwindet die Potentialbarriere an der Stelle  $q_C$  und nimmt anschließend den Endzustand  $\Psi_B$  ein. Für eine detailliertere Beschreibung sei auf Sherman *et al.* verwiesen [56]. Je nach Höhe, Ausdehnung und Form der Potentialbarriere wird diese vom Elektron thermisch (durch unterstützende Phononen) oder durch quantenmechanisches Tunneln überwunden, wobei die Überlappung der Start- und Endzustands-Elektronen-Wellenfunktionen von zentraler Bedeutung ist. Dementsprechend kann sich die Überwindung der Potentialbarriere in einer thermischen Aktivierungsenergie der Beweglichkeit der Ladungsträger widerspiegeln. Für Eisenoxid (Hämatit) wird der Ladungsträgertransport unter dem Modell des *kleinen Polaronen-Hüpfens* zusammengefasst (siehe Kapitel 3). Für die Bestimmung der Aktivierungsenergie der Beweglichkeit im Modell des kleinen Polaronen-Hüpfens ist nach Jonker *et al.* [58] eine weitere Temperaturabhängigkeit  $1/T$  aufgrund der Elektron-Phonon-Wechselwirkung zu berücksichtigen:

$$\mu(T) \propto \frac{1}{T} e^{\frac{-E_B}{k_B T}} \quad (2.15)$$

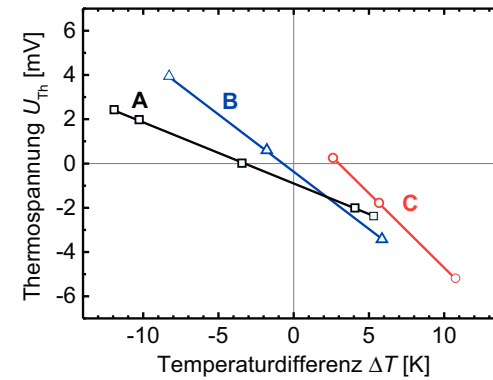
## 2.2. Charakterisierungsmethoden

Der Hauptteil der vorliegenden Arbeit basiert auf der Untersuchung von elektrischen Transporteigenschaften, welche durch Messungen der temperaturabhängigen elektrischen Leitfähigkeit und der temperaturabhängigen thermoelektrischen Kraft (kurz Thermokraft) ermittelt werden. Des Weiteren wurden optische Charakterisierungsmethoden angewendet, welche der Bestimmung des Absorptionsspektrums (PDS), der Identifizierung der untersuchten Materialien (Raman) sowie der Charakterisierung der Morphologie von Nanopartikel-Schichten (SEM) dienen. Hergestellte Solarzellen-Bauelemente werden in dieser Arbeit zum einen anhand der Strom-Spannungs-Kennlinie (I-V-Messplatz), zum anderen durch die Quantenausbeute (FTPS) untersucht.

### 2.2.1. Thermokraft und Leitfähigkeit

**Abbildung 2.4.:** (a) Schematische Darstellung im Querschnitt einer mittels Thermoelementen kontaktierten Nanopartikel-Probe. (b) Fotografie einer kontaktierten Eisenoxid Nanopartikel-Probe im Leitfähigkeitsmessplatz.

Der Messplatz zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und der Thermokraft ist in der Dissertation von Dr. C. Sellmer detailliert beschrieben [36]. Daher soll in diesem Abschnitt der Fokus zunächst auf die zentralen Elemente des Messplatzes und anschließend auf das im Laufe der vorliegenden Arbeit entwickelte Messverfahren gelegt werden. Der Aufbau besteht aus einer Vakuumkammer in welcher zwei Heiz- bzw. Kühlfinger montiert sind. Der typische Basisdruck der Anlage liegt im Hochvakuum-Bereich zwischen  $10^{-6}$  mbar bis  $10^{-7}$  mbar. Zwischen den Kühlfingern ist eine circa 1 mm dicke Scheibe aus Saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) montiert, welche als Probenhalter dient. Auf dem Saphir wird die Probe mittels Leitsilber-Kleber befestigt. Der Leitsilber-Kleber dient sowohl der thermischen Kontaktierung als auch der mechanischen Befestigung der Probe. In Abbildung 2.4(a) ist eine schematische Zeichnung im Querschnitt der Anordnung dargestellt. In (b) ist eine Fotografie einer kontaktierten exemplarischen Eisenoxid-Nanopartikel-Probe abgebildet.

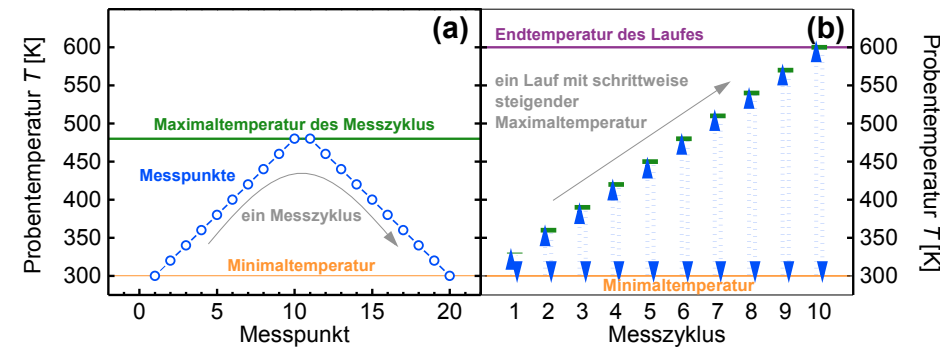


**Abbildung 2.5.:** Exemplarische Messungen der Thermospannung als Funktion der Temperaturdifferenz zwischen den Kontaktstreifen auf der zu untersuchenden Probe. Die mit A markierte Messung erfolgte mit fünf Temperaturgradienten, B und C wurden mit jeweils drei Temperaturgradienten durchgeführt. Die Steigung der linearen Ausgleichsgeraden entspricht jeweils der thermoelektrischen Kraft (Thermokraft).

Die koplanaren metallischen Kontaktstreifen auf der Probe werden elektrisch durch Nickel-Chrom/Konstantan<sup>1</sup>-Thermoelemente (Typ E) mittels Leitsilber-Kleber kontaktiert. Neben der elektrischen Kontaktierung dienen die Thermoelemente der präzisen Temperaturmessung auf der Probe. Um einen Wärmetransport durch die Drähte des Thermoelementes, was eine Veränderung der lokalen Proben temperatur verursachen würde, zu minimieren, wurden dünne Thermoelemente mit einem Drahtdurchmesser von 50  $\mu\text{m}$  verwendet. Die Ermittlung der Leitfähigkeit einer zu untersuchenden Schicht erfolgt durch die Messungen des Stroms bei einer angelegten Spannung von 100 V. Um etwaige Leckströme im Aufbau zu identifizieren, wird die Spannung nach der Strommessung umgepolt und die Strommessung erneut durchgeführt. Wenn die ermittelten Werte der Strommessungen geringe relative Abweichungen zum Absolutwert aufweisen, dient der Mittelwert der Strommessungen unter Berücksichtigung der Schichtgeometrie und der angelegten Spannung zur Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit.

Die Thermospannung entsteht durch die Erzeugung eines lateralen Temperaturgradienten in einer zu untersuchenden Schicht (Seebeck-Effekt). In der Regel wird an den Heizfingern des Aufbaus ein Temperaturgradient von 60 K eingestellt, welcher einen Temperaturgradienten zwischen den Kontaktstreifen auf der Probe von rund 15 K erzeugt. In Abbildung 2.5 sind exemplarische Messungen der Thermospannung als Funktion der Temperaturdifferenz zwischen den Kontaktstreifen dargestellt. Bei der mit A markierten Messung wurden fünf Temperaturgradienten an der Probe angelegt, bei der mit B und C markierten Messung jeweils drei Temperaturgradienten. Die Steigung der linearen Ausgleichsgerade entspricht der Thermokraft, wobei aus den aufsummierten Abweichungen der einzelnen Messpunkte zur Ausgleichsgeraden die Fehlergröße der Thermokraftmessung ermittelt wird. In der Ab-

<sup>1</sup>Konstantan ist ein Markenname für eine Legierung aus circa 55 % Kupfer, 44 % Nickel und 1 % Mangan



**Abbildung 2.6.:** Schematische Darstellung des verwendeten Verfahrens zur Messung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit und Thermokraft. In (a) ist die Probentemperatur während eines Messzyklus dargestellt, welche von der Minimaltemperatur (orange) startend schrittweise bis auf die Maximaltemperatur (grün) erhöht wird. Nach jeder Temperaturerhöhung wird eine Messung durchgeführt (blaue Kreise). Hat die Probe die Maximaltemperatur erreicht, werden zwei Messungen durchgeführt und die Probe anschließend bis auf die Minimaltemperatur schrittweise abgekühlt. In (b) ist die sukzessive Durchführung von mehreren Messzyklen dargestellt (ein Lauf), wobei die Maximaltemperatur nach jedem Messzyklus schrittweise bis zu der Endtemperatur des Laufs erhöht wird. Die Punkte in den blauen Pfeilen stellen die jeweiligen Messungen der Leitfähigkeit und Thermokraft dar.

bildung wird anhand Messung C deutlich, dass die resultierenden Temperaturdifferenzen zwischen den Kontaktstreifen unsymmetrisch gegenüber dem Nullpunkt der Abszissenachse sein können. Dies wird maßgeblich durch einen lateral unsymmetrischen thermischen Kontakt der Probe auf dem Saphir-Halter verursacht. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Ausgleichsgeraden einen Abstand (Offset) vom Ursprungspunkt aufweisen. Dies wird maßgeblich dadurch verursacht, dass bei der Spannungsmessung das verwendete Voltmeter einen Stromfluss von mehreren Femtoampere durch die zu untersuchende Schicht verwendet. Dieser geringe Stromfluss verursacht insbesondere bei hochohmigen Proben (Widerstand  $> 10^{10} \Omega$ ) eine zur Thermospannung zusätzliche Spannung, welche die Bestimmung der Thermokraft beeinflussen kann.

Die Leitfähigkeits- und Thermokraftmessungen können in Abhängigkeit der mittleren Probentemperatur in einem Bereich von unter 200 K (durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff) bis circa 650 K durchgeführt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde eine signifikante Veränderung der elektrischen Transporteigenschaften der untersuchten Materialien infolge einer Temperaturbehandlung festgestellt. Um diese Veränderungen näher zu untersuchen, wurde eine Abfolge von Messzyklen verwendet, deren Nomenklatur im Folgenden beschrieben wird. Abbildung 2.6 zeigt eine schematische Darstellung des Messablaufs. (a) Ein Messzyklus besteht aus der schrittweisen Erhöhung der Probentemperatur, wobei nach jeder Temperaturerhöhung ein Messpunkt (blaue Kreise, bestehend aus einer Leitfähigkeits- und einer Thermokraftmessung) aufgenommen wird. Die Probentemperatur wird bis zu einer Maximaltemperatur (grün) erhöht und zwei Messpunkte aufgenommen. Anschließend

wird die Proben­temperatur erneut schrittweise bis zu der Minimaltemperatur (orange) des Zyklus verringert. (b) Diese Messzyklen können nacheinander mit schrittweise steigender Maximaltemperatur wiederholt werden, was im Folgenden als Lauf bezeichnet wird. Ein Lauf wird dabei bis zu einer Endtemperatur (violett) ausgeführt, welche der Maximaltemperatur des letzten Zyklus entspricht. Die zeitliche Dauer eines Messpunkts beträgt zwischen einer und zwei Stunden. Ein Messzyklus dauert etwa einen Tag und ein vollständiger Lauf demnach zwischen ein bis zwei Wochen.

### 2.2.2. Photothermische Deflektionsspektroskopie

Die photothermische Deflektionsspektroskopie (PDS) ist eine hoch sensitive Messmethode zur Bestimmung des Absorptionsspektrums eines Materials. Die detaillierte Beschreibung der Messmethode ist bereits anderswo veröffentlicht [59–63]. Das grundlegende Messprinzip basiert auf einem monochromatischen Lichtstrahl (100 W Halogen Lampe in Kombination mit einem 270m Horiba Jobin Yvon Monochromator), welcher in der zu untersuchenden Schicht gegebenenfalls absorbiert und die damit aufgenommene Photonenenergie in thermische Energie umgewandelt wird und somit die Schicht erwärmt. Diese Erwärmung lässt sich detektieren, indem eine die Schicht umgebende chemisch-inerte Flüssigkeit ( $\text{CCl}_4$  oder FC-75) die entstandene Wärme aufnimmt, was wiederum den Brechungsindex der Flüssigkeit verändert. Der dadurch entstehende Gradient des Brechungsindex verursacht die Ablenkung eines zur Oberfläche der Probe parallel verlaufenden zweiten Lichtstrahls (650 nm Dioden-Laser), dessen Ablenkung mit einer vier-Quadranten Silizium-Diode detektiert werden kann. Mit diesem Messplatz kann die Absorption in einem optischen Spektralbereich zwischen 0,48 eV und 3 eV mit einer spektralen Auflösung von 3 nm untersucht werden. Zur Berechnung der Absorption wird zugrunde gelegt, dass der Brechungswinkel des zweiten Lichtstrahls direkt proportional zur absorbierten Lichtintensität ist. Durch dieses Messverfahren kann die Absorption über einen Intensitätsbereich von mehrere Größenordnung bestimmt werden.

### 2.2.3. Raman-Spektroskopie

Die detaillierte Beschreibung des verwendeten Messplatzes und das grundlegende Prinzip der Raman-Spektroskopie ist unter anderem in der Dissertation von Dr. M. Nuys veröffentlicht [25]. Die Raman-Messungen wurden mit einem gekühlten Silizium CCD-Sensor in Kombination mit einem Gitter-Monochromator durchgeführt. Die Anregung des Kristallgitters erfolgte dabei durch einen 532 nm Festkörper-Laser (*Coherent Sapphire*). Die spektrale Auflösung des Raman-Messplatzes beträgt rund  $1,1 \text{ cm}^{-1}$  (Wellenzahlen). Wenn nicht anders erwähnt, wurden die Raman-Messungen unter Laboratmosphäre bei Raumtemperatur durchgeführt.

### 2.2.4. Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopie (SEM) ist ein bildgebendes Verfahren, welches in der vorliegenden Arbeit zur Bestimmung der morphologischen Eigenschaften der untersuchten

Nanopartikel angewendet wurde. Die verwendete Apparatur ist ein *Zeiss (LEO) Gemini 1550*, welches eine Schottky Feldemissionskathode und einen *InLens* Detektor in der Elektronenstrahlsäule bzw. der Objektivlinse integriert für hohe Auflösung (ca. 1 nm bei 20 kV) und zusätzlich einen weiteren Sekundärelektronendetektor außerhalb der Säulenchse besitzt. Die Messungen wurden bei einer Elektronenenergie von 20 kV und einem Vakuum-Basisdruck von  $10^{-6}$  mbar durchgeführt.

### 2.2.5. Kennlinien-Messplatz

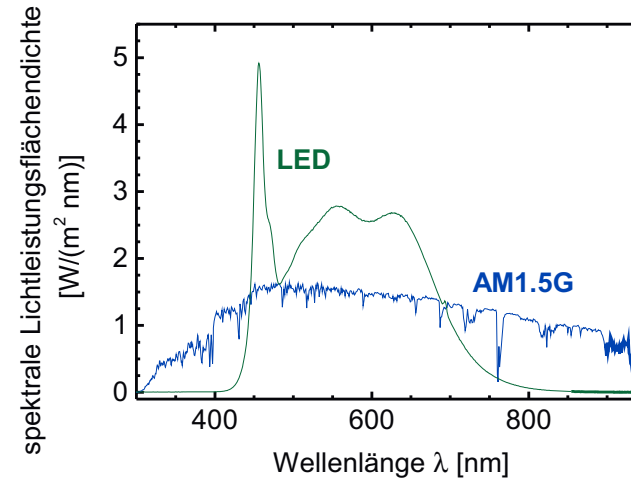
Die elektronischen Eigenschaften eines Solarzellen-Bauelements wird durch seine spannungsabhängige Stromcharakteristik (Kennlinie) ermittelt. Dabei wird die Leerlaufspannung  $V_{OC}$  und die Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$  idealerweise jeweils unter Einstrahlung des solaren Spektrums auf der Erdoberfläche (*AM1.5G*) bestimmt. Der Füllfaktor  $FF$  gibt den Anteil der idealen Ausgangsleistung ( $V_{OC} \cdot J_{SC}$ ) zur real nutzbaren Leistung im Maximumleistungspunkt (MPP) an. Der Wirkungsgrad des Bauelements  $\eta$  für die Umwandlung von eingestrahelter Lichtleistung  $P_{IN}$  ( $1000 \text{ W/m}^2$  bei Standardtestbedingungen) zu nutzbarer elektrischer Leistung  $P_{OUT}$  ist demnach wie folgt gegeben:

$$\eta = \frac{P_{OUT}}{P_{IN}} = \frac{J_{MPP} V_{MPP}}{P_{IN}} = \frac{J_{SC} V_{OC} FF}{100 \text{ mW/cm}^2} \quad (2.16)$$

Die genannten Größen werden für die vorliegende Arbeit an einem Kennlinien (I-V) Messplatz bestimmt. Dabei wurde die Beleuchtung mit einer Leuchtdiode (*Cree XLamp CXA3050*) vorgenommen. Die spektrale Leistungsdichte der verwendeten LED ist nur begrenzt vergleichbar mit dem *AM1.5G*-Spektrum (siehe Abbildung 2.7). Die Beleuchtungsstärke der LED wurde anhand des Kurzschlussstroms einer kalibrierten Silizium-Diode eingestellt. Da sich im Rahmen der vorliegenden Arbeit der Fokus der Untersuchung auf den Vergleich von hergestellten Bauelementen zueinander richtet, ist eine systematische Abweichung der Messergebnisse gegenüber einem idealen Sonnensimulator vertretbar. Die Kennlinie wurde unter Stickstoffatmosphäre mit einem *Keithley 2450 SMU* jeweils mit und ohne Beleuchtung aufgenommen. Anhand der Kennlinien ohne Beleuchtung (Dunkelkennlinie) kann anschließend der Serienwiderstand  $R_S$  und der Parallelwiderstand  $R_P$  des Ersatzschaltbildes der Solarzelle ermittelt werden [64]. Der Parallelwiderstand wird dabei aus der Steigung der Dunkelkennlinie um den Spannungs-Nullpunkt bestimmt. Um den Serienwiderstand zu ermitteln, wird die Diodengleichung ohne Beleuchtung [64]

$$J = J_0 \left[ \exp \left( \frac{q(V - JR_S)}{n_{id} k_B T} \right) - 1 \right] + \frac{V - JR_S}{R_P} \quad (2.17)$$

an die gemessene Dunkelkennlinie gefittet. Hierbei stellt  $J_0$  den Dunkelstrom und  $n_{id}$  den Idealitätsfaktor dar. Der zuvor ermittelte Parallelwiderstand wird dafür als Startwert für den Fit der Diodengleichung an die Dunkelkennlinie verwendet.



**Abbildung 2.7.:** Spektrale Bestrahlungsstärke der im I-V-Messplatz verwendeten Leuchtdiode (grün) im Vergleich zur Bestrahlungsstärke der Sonne auf der Erdoberfläche AM1.5G nach [65] (blau).

### 2.2.6. Fouriertransformierte Photostrom-Spektroskopie

Die fouriertransformierte Photostrom-Spektroskopie (FTPS) ist ein Messverfahren zur Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit bzw. der externen Quantenausbeute (EQE) eines Solarzellen-Bauelements. Eine detaillierte Beschreibung ist anderswo veröffentlicht [63]. Das Verfahren unterscheidet sich von konventionellen EQE-Messplätzen hauptsächlich durch die folgenden zwei Eigenschaften. Ein wesentlicher Vorteil der FTPS ist, dass sich der Kurzschlussstrom in einem weiten Dynamikbereich über mehrere Größenordnungen detektieren lässt. Ein Nachteil hingegen ist, dass die daraus resultierende Quantenausbeute  $EQE_{rel}$  zunächst als relative Größe gegeben und daher anschließend absolut zu kalibrieren ist. Da das Integral über der externen Quantenausbeute  $EQE$  mit der spektralen Photonenflussdichte  $\Phi_{AM1.5}$  die Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$  ergibt, welche mittels des I-V-Messplatzes zuvor ermittelt wurde, kann die Quantenausbeute demnach nachträglich durch

$$J_{SC} = q \int_0^{\infty} \Phi_{AM1.5}(E) \cdot k \cdot EQE_{rel}(E) dE \quad (2.18)$$

skaliert werden. Hierbei ist  $q$  die Elementarladung und  $EQE_{abs}(E) = k \cdot EQE_{rel}(E)$ . Des Weiteren kann die Kalibrierung der Quantenausbeute ebenfalls durch die Beleuchtung mit einer bekannten Bestrahlungsstärke eines monochromatischen Lichtstrahls (zum Beispiel eines Lasers) erfolgen, was in Abschnitt 5.4.4 angewendet wird.



---

## 3. Materialeigenschaften

Dieses Kapitel soll die bekannten und relevanten Eigenschaften der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Materialsysteme (Eisenoxid und Bismutsulfid) wiedergeben. Im ersten Teil werden ausgehend vom Phasendiagramm die strukturellen Eigenschaften von Hämatit, Maghemit und Magnetit dargestellt. Anschließend erfolgt ein Überblick über die veröffentlichte Literatur zu den elektrischen Transporteigenschaften von Hämatit und die Anwendung von Fehlstellendotierung für Bauelemente zur solaren Wasserstofferzeugung. Der zweite Teil befasst sich zunächst mit den strukturellen Eigenschaften von Bismutsulfid und gibt ebenfalls anschließend einen Überblick über die elektrischen Transporteigenschaften. Abschließend wird die Fehlstellendotierung von Bismutsulfid sowohl für die Anwendung als thermoelektrisches Material als auch für die Verwendung in Solarzellen beschrieben.

### 3.1. Eisenoxid

Die Erforschung von Eisenoxid besitzt eine unüberschaubare Historie, welche bis zur Antike zurückreicht [66]. Besonders die magnetischen Eigenschaften von Eisenoxid bargen seit Beginn des neunzehnten Jahrhunderts eine große Motivation zur Klassifizierung und Untersuchung der zahlreichen Variationen von Eisenoxid [67]. Die Anwendungsgebiete von Eisenoxid sind ebenso facettenreich wie das Material selber, weswegen im Folgenden lediglich ein Auszug der Materialeigenschaften dargestellt wird.

#### 3.1.1. Phasendiagramm und Kristallstruktur

Eisen ist ein leicht zu oxidierendes Metall und die Eisen-Ionen liegen in verschiedenen Ladungszuständen (zum Beispiel  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$ ) mit einer relativ kleinen Energiedifferenz zueinander vor [31]. Eisenoxid, besser bekannt als Rost,<sup>1</sup> besitzt eine Vielzahl von sowohl stöchiometrischen als auch strukturellen Varianten (Phasen). Das Phasendiagramm von Eisenoxid ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die thermodynamisch stabilste Phase unter normalen Umgebungsbedingungen ist das Eisen(III)-oxid im trigonalen Kristallgitter ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), welche auch als Hämatit, Blutstein oder Eisenglanz bezeichnet wird. Die trigonale Kristallstruktur ist isostrukturell zu Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Eisen(III)-oxid, welches die gleiche Stöchiometrie jedoch eine kubische Kristallstruktur aufweist ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), wird als Maghemit bezeichnet. Eisen(II,III)-oxid, welches ebenfalls eine kubische Kristallstruktur

---

<sup>1</sup>Streng genommen ist *Rost* eine Zusammensetzung aus Eisenoxid und Wasser, weswegen Eisenoxid nicht unter den Sammelbegriff *Rost* fällt.

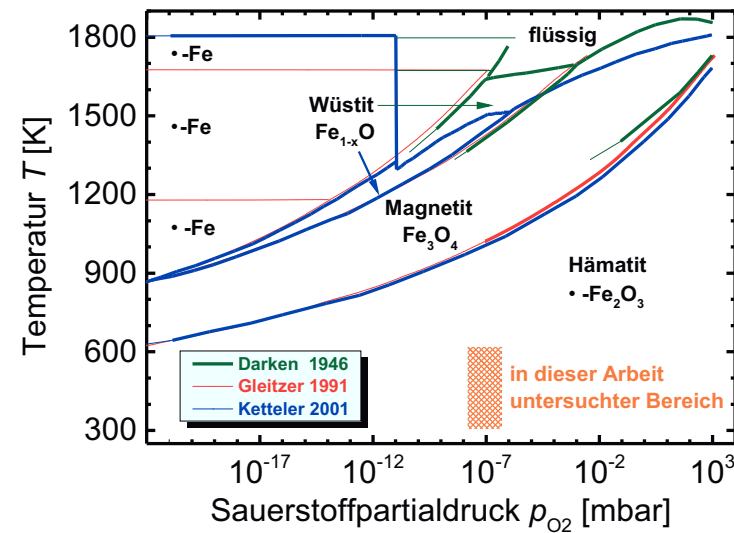
**Abbildung 3.1.:** Phasendiagramm von Eisenoxid als Funktion des Sauerstoffgehalts nach [68] (mit freundlicher Genehmigung der *American Society for Metals* im *Springer Verlag*, 2017). Siehe auch [69, 70]

jedoch eine reduzierte Stöchiometrie ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) aufweist, wird als Magnetit oder Magneteisen bezeichnet. Magnetit gehört zu den Eisen(III)-Spinellen, welche allgemein eine chemische Zusammensetzung  $\text{AB}_2\text{O}_4$  und speziell für Magnetit  $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$  besitzen. Daher wird die kubische Kristallstruktur von Magnetit auch oft als (invers) Spinell bezeichnet. Eisen(II)-oxid mit einer kubischen Kristallstruktur und einer breiten Stöchiometrie ( $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ) wird als Wüstit bezeichnet. Die Eigenschaften der genannten Phasen von Eisenoxid sind in Tabelle 3.1 aufgelistet, weitere Phasen von Eisenoxid sind in [66] dargestellt.

In der vorliegenden Arbeit ist insbesondere das Stabilitätsdiagramm von Eisenoxid von

**Tabelle 3.1.:** Auswahl an Eigenschaften der wichtigsten Phasen von Eisenoxid. Die Angaben stammen aus [25, 66].

| Bezeichnung | Stöchiometrie                  | Kristallstruktur | Farbe               | opt. Bandlücke (300 K) |
|-------------|--------------------------------|------------------|---------------------|------------------------|
| Hämatit     | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | trigonal, Korund | hell bis dunkel rot | 2,0 - 2,2 eV           |
| Maghemit    | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | kubisch, Spinell | dunkel braun        | 2,0 - 2,5 eV           |
| Magnetit    | $\text{Fe}_3\text{O}_4$        | kubisch, Spinell | schwarz             | 0,1 - 0,15 eV          |
| Wüstit      | $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$      | kubisch, NaCl    | schwarz             | -                      |



**Abbildung 3.2.:** Stabilitätsdiagramm der Eisenoxid-Phasen als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks  $p_{O_2}$ . Dargestellt ist eine Zusammenfassung der (nach derzeitiger Kenntnis) drei vorhandenen Stabilitätsdiagramme, welche sowohl auf experimentellen Ergebnissen (Darken und Gurry, grün)[69, 70] für Hochtemperaturuntersuchungen und daraus erfolgter Extrapolation (Gleitner, rot)[71] als auch auf theoretischen Berechnungen von Ketteler (blau)[72] basieren (siehe Text). Die orangene Fläche markiert den Temperatur- und Druckbereich, in welchem die Untersuchung der elektrischen Transporteigenschaften von Hämatit in Kapitel 4 durchgeführt wird.

Interesse. Es gibt die dominierende Phase als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks in Abhängigkeit der Temperatur wider. In Abbildung 3.2 sind drei veröffentlichte Stabilitätsdiagramme zusammengefasst. Das erste Stabilitätsdiagramm wurde von Darken und Gurry 1946 (grün) für Temperaturen über 1300 K experimentell ermittelt [69, 70].

1991 wurde es von Gleitner *et al.* (rot) übernommen und für Temperaturen bis 600 K extrapoliert (ohne Verweis auf andere Quellen neben Darken und Gurry) [71]. 2001 hat Ketteler *et al.* durch Berechnung das Stabilitätsdiagramm erneut aufgestellt (blau) [72]. Dafür stammten die experimentellen Daten, welche der Berechnung zugrunde liegen, zunächst aus einer zusammenfassenden Datenbank von Barin [73]. Diese verweist wiederum auf zwei weitere Datenbanken: Chase *et al.* [74] und Pankratz *et al.* [75]. Von Chase *et al.* sind Messungen vor 1965 berücksichtigt [70, 76–82]. Und von Pankratz *et al.* sind Messungen vor 1969 berücksichtigt [78, 79, 83]. Hierbei sei insbesondere darauf verwiesen, dass die Beobachtung einer Ausgasung von Hämatit bei reduziertem Sauerstoffpartialdruck in einem Temperaturbereich zwischen 300 K und 1000 K verbunden mit einer abnehmenden Masse der untersuchten Probe berichtet wurde [82]. Dementsprechend ist der angegebene Bereich einer stabilen Hämatit-Phase in Abbildung 3.2 mit keiner stöchiometrischen Zusammensetzung von Hämatit gleichzusetzen.

Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, dass insbesondere ein reduzierter Sauerstoffgehalt von Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_{3-x}$ ) eine wichtige Rolle für die elektrischen Transporteigenschaften des Materials spielt. Das Stabilitätsdiagramm spiegelt diese abweichende Stöchiometrie nicht wider. Die in Orange markierte Fläche ist der Temperatur- und Druckbereich, in dem in der vorliegenden Arbeit experimentell gearbeitet wurde.

### 3.1.2. Elektrische Transporteigenschaften

Wie in Abschnitt 2.1.8 erwähnt, kann der dominierende Transportmechanismus in Hämatit in vertretbarer Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen durch das Modell des kleinen Polaronen-Hüpfens beschrieben werden [53–55, 57]. Dabei dominiert die Anzahl von  $\text{Fe}^{2+}$ -Zuständen die Ladungsträgerkonzentration. Stöchiometrisches Hämatit besitzt im Idealfall zunächst ausschließlich  $\text{Fe}^{3+}$ -Zustände und dem entsprechend eine geringe oder keine Ladungsträgerkonzentration. Neben der Dotierung (oder Verunreinigung) mit Fremdatomen können  $\text{Fe}^{2+}$ -Zustände ebenfalls durch native Punktdefekte (d.h. Sauerstofffehlstellen oder Eisenatome auf Zwischengitterplätzen) gebildet werden. Welcher Punktdefekt die Bildung von  $\text{Fe}^{2+}$ -Zuständen unter welchen Bedingungen dominiert, wird kontrovers diskutiert und konnte bisher nicht abschließend geklärt werden [84–88]. Nach einer theoretischen Studie erzeugen beide Punktdefekte  $\text{Fe}^{2+}$ -Zustände, wobei sich sowohl die Anzahl der erzeugten Zustände pro Punktdefekt als auch die energetische Lage in der Bandlücke unterscheiden können [88]. Zur Vereinfachung der Diskussion wird in der vorliegenden Arbeit zwischen den beiden Punktdefekten nicht unterschieden und daher im Folgenden Sauerstofffehlstelle genannt.

Der Fokus in diesem Abschnitt richtet sich zunächst auf die elektrische Leitfähigkeit von Hämatit. Die zugängliche Fachliteratur reicht hierfür bis in die frühen Dreißigerjahre des letzten Jahrhunderts zurück. In den ersten Jahrzehnten wurden überwiegend Untersuchungen nach Hochtemperaturbehandlungen ( $> 1000\text{ K}$ ) an Hämatit durchgeführt und durch Extrapolation des intrinsischen Bereichs die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur auf unter  $10^{-13}\text{ S/cm}$  bestimmt [89–92]. Des Weiteren wurde davon ausgegangen, dass die Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck der Umgebung sei [89, 90, 93]. Von Bevan *et al.* wurde jedoch gezeigt, dass die Leitfähigkeit gerade im Temperaturbereich zwischen rund  $670\text{ K}$  und  $1000\text{ K}$  durch einen reduzierten Sauerstoffpartialdruck in der umgebenden Atmosphäre signifikant gesteigert werden kann [32]. In den frühen Sechzigerjahren wurde von Gardner *et al.* die bisherigen Ergebnisse zusammengefasst und daraus geschlossen, dass die Reinheit (sowohl von Verunreinigungen als auch Abweichungen der Stöchiometrie) der untersuchten Proben von entscheidender Bedeutung für die Transporteigenschaften sind [91, 92]. Zur gleichen Zeit wurde von Tannhauser *et al.* gefolgert, dass nur einige Prozent von  $\text{Fe}^{2+}$ -Zuständen die Leitfähigkeit von Hämatit bis auf die von Magnetit steigern sowie der Phasenübergang in Magnetit durch „den Verlust von nur sehr wenig Sauerstoff“ verursacht werden könnte [94]. Dass die Vorgeschichte der Probe die Eigenschaften des untersuchten Materials stark beeinflusst, wurde auch zum Teil auf den Einfluss von Korngrenzen zurückgeführt [32, 54, 71, 84, 85, 91, 92, 94–98]. In den neunziger Jahren wurde dieses Verhalten sowohl von Gleitzer *et al.*

[85] als auch von Dieckmann [84] zusammengefasst und teilweise in Bezug auf den Einfluss der Korngrenzen kritisch hinterfragt.

In den folgenden Jahrzehnten zeigte der Erkenntnisgewinn durch die Weiterentwicklung und Anwendung von (mikroskopischen) Methoden zur Untersuchung der Eigenschaften von Oberflächen eine vielfältige Struktur von Eisenoxid. In der Habilitation von Prof. Dr. G. S. Parkinson (2016) ist der aktuelle Stand der Untersuchung zusammengefasst [33]. Insbesondere die parallele Existenz von zwei Phasen ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und FeO) in einer Überstruktur (engl. *biphase superlattice*) zeigt, dass oberflächennahe Bereiche eine komplexe Ordnung einnehmen können [99, 100].

Es herrscht inzwischen Einigkeit über die Formation von sub-stöchiometrischem Hämatit mit anschließender Umwandlung in Magnetit durch zunehmende Temperaturbehandlung bei reduzierenden Bedingungen. Die Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit durch die Formierung von Sauerstofffehlstellen, welche auch als Fehlstellendotierung (engl. *vacancy doping*) bezeichnet wird, wurde in den letzten Jahren insbesondere bei der Funktionalisierung von Hämatit als Anodenmaterial für die photo-elektro-chemische Wasserspaltung (PEC) angewendet. Das Konzept der solaren Wasserspaltung basiert kurz zusammengefasst darauf, dass die durch Sonneneinstrahlung gewonnene elektrische Energie mittels der elementaren Spaltung von Wasser ( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ) in chemische Energie umgewandelt wird [30, 31, 101–104]. Dabei dient Hämatit sowohl als photoaktive Schicht als auch dem Wasser zugewandte Elektrode, weswegen sie auch als Photoanode bezeichnet wird. Die solare Erzeugung von elementarem Wasserstoff stellt ein weites Forschungsfeld dar und wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit lediglich hinsichtlich der Modifikation der elektrischen Transporteigenschaften von Hämatit berücksichtigt.

Die Erforschung von Hämatit als Photoanoden-Material begann in den siebziger Jahren [105, 106]. Die sehr geringe Leitfähigkeit von Hämatit wurde schon wenige Jahre später als einer der größten Nachteile (neben den Oberflächeneigenschaften) des Materials zur Verwendung in PEC-Bauelementen beschrieben [107]. Infolgedessen wurde durch Dotierung mit Fremdatomen (zum Beispiel Cr, Ge, Si, Mn, Sc, Sn, Ti, ...) versucht die Transporteigenschaften zu verbessern [108]. Die gezielte Nutzung von nativen Punktdefekten (zum Beispiel Sauerstofffehlstellen) wurde erst deutlich später in Betracht gezogen:

2012 wurde erstmals demonstriert, dass die Fehlstellendotierung von Hämatit eine signifikante Steigerung des Wirkungsgrades zur Umwandlung der eingestrahlten Lichtleistung bewirken kann. Dabei wurde Hämatit durch thermische Dekomposition des Ausgangsstoffes Eisen(III)-oxidhydroxid (FeOOH) bei reduziertem Sauerstoffpartialdruck hergestellt [109, 110]. Anhand von Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) Messungen konnten Fe<sup>2+</sup>-Zustände gezeigt werden, welche auf vorhandene Sauerstofffehlstellen zurückzuführen sind. Es ist anzumerken, dass die Autoren davon ausgingen, dass die Präsenz von Chlor-Ionen während der Schichtherstellung essentiell zur Bildung der Sauerstofffehlstellen sei. 2013 wurde die Herstellung von Sauerstoff-defizientem Hämatit zunächst durch die (mutmaßlich vollständige) Reduzierung in Magnetit und anschließender Oxidierung mit unterschiedlichem Sauerstoffpartialdruck bei einer Temperatur von 823 K erreicht

[111]. Die Leitfähigkeit der Schicht konnte dadurch um mehr als drei Größenordnungen gesteigert werden. In den folgenden drei Jahren erschienen zahlreiche Veröffentlichungen, welche die Fehlstellendotierung von Hämatit auf verschiedene Arten (zum Beispiel auch durch eine Wasserstoff-Plasmapehandlung) realisieren [112–123]. Die experimentellen Untersuchungen wurden dabei durch theoretische Berechnungen begleitet [88, 124–131]. Eine detaillierte experimentelle Bestimmung der Transporteigenschaften von undotiertem Hämatit unter reduzierenden Bedingungen in einem mittleren Temperaturbereich (300 K - 600 K) wurde jedoch nach bisheriger Kenntnis nicht veröffentlicht.

### 3.1.3. Beweglichkeit von Ladungsträgern

Elektrischer Ladungstransport durch das Hüpfen von (kleinen Elektron-)Polaronen verursacht eine deutlich geringe Beweglichkeit der Ladungsträger ( $\leq 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) als im Vergleich zur klassischen Bandkantenleitung in kristallinen Halbleitern [54]. Es ist allgemein akzeptiert, dass in Hämatit die Polaronen von einem  $\text{Fe}^{2+}$ -Startzustand auf einen  $\text{Fe}^{3+}$ -Zielzustand hüpfen. Wie in Abschnitt 2.1.7 erwähnt, ergibt sich aus dem lateralen Abstand zwischen Start- und Zielzustand die Überlappung der jeweiligen Elektron-Wellenfunktionen. Als erste Näherung gilt, dass ein geringerer Abstand der Eisenatome zueinander eine größere Beweglichkeit der Ladungsträger ermöglicht. Kurz dargestellt, sitzen in Hämatit die Eisenatome auf Basis-Ebenen (engl. *basal planes*) in der (001)-Fläche, welche durch Sauerstoffatome voneinander in der [001]-Richtung separiert werden. Der Abstand der Eisenatome ist innerhalb der Ebene geringer als zwischen den jeweiligen Ebenen. Aufgrund dieser lagenartigen Kristallstruktur besitzen Hämatit-Einkristalle eine anisotrope Leitfähigkeit, welche maßgeblich auf eine anisotrope Beweglichkeit zurückzuführen ist [132, 133].

Die ersten *Ab initio*-Berechnungen des Ladungstransportes in Hämatit wurden nach der Jahrtausendwende von Rosso *et al.* [55, 57, 134] durchgeführt und von Adelstein *et al.* [128] rund zehn Jahre später weiterentwickelt. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Zum Vergleich sind experimentell bestimmte Beweglichkeiten der Elektronen  $\mu_n$ , Aktivierungsenergien der Beweglichkeit  $E_\mu$  und der Leitfähigkeit  $E_\sigma$  angegeben. Hierbei sind (sofern verfügbar) die Werte für den Ladungsträgertransport in der (001)-Ebene angegeben. Die erste Spalte der Tabelle gibt das zur Berechnung verwendete Modell bzw. das untersuchte Material wider,  $n_i$  steht dabei für die Konzentration von Verunreinigungen durch Fremdatome. Es ist anzumerken, dass für undotiertes Hämatit keine experimentelle Bestimmung der Aktivierungsenergie der Beweglichkeit (insbesondere in einem mittleren Temperaturbereich) existiert. Die Vergleiche von berechneten Aktivierungsenergien zu experimentellen Werten, welche in den genannten Veröffentlichungen gezogen werden, sind daher zunächst nicht konsistent. Daher wird im Folgenden eine kritische Betrachtung der bisherigen Literaturangaben erfolgen.

Wie in Abschnitt 2.1.7 beschrieben, kann die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit auf eine Potentialbarriere zurückgeführt werden, deren relative Höhe zur Fermi-Energie wiederum von der Ladungsträgerkonzentration abhängen kann. Daher ist ein Vergleich von unterschiedlich dotierten Materialien untereinander zunächst nicht korrekt. In zahlreichen

**Tabelle 3.2.:** Literaturangaben für die Beweglichkeit der Elektronen  $\mu_n$ , die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit  $E_\mu$ , Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit  $E_\sigma$ , sowie die Art der Bestimmung der genannten Werte bei angegebenen Bedingungen.  $n_i$  steht für die Konzentration von Verunreinigungen durch Fremdatome. Die mit (?) markierte Aktivierungsenergie der Beweglichkeit von Benjelloun *et al.* soll die Uneindeutigkeit der Angabe in [133] verdeutlichen (siehe Text).

| Art / Material                                                        | Bedingungen                 | $\mu_n$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ] | $E_\mu$ [eV]         | $E_\sigma$ [eV] | Referenz                |
|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|----------------------|-----------------|-------------------------|
| Cluster Berechnung                                                    | nächster Nachbar            | $6 \times 10^{-2}$                  | 0,1                  | -               | Rosso (2003) [57]       |
| CASSCF+GMH Berechnung                                                 | nä.Na. ( <i>high spin</i> ) | $5,6 \times 10^{-4}$                | 0,19                 | -               | Rosso (2005) [55]       |
| CASSCF+GMH Berechnung                                                 | nä.Na. ( <i>low spin</i> )  | $1 \times 10^{-5}$                  | 0,29                 | -               | Rosso (2005) [55]       |
| GGA-DFT+U Berechnung                                                  | nächster Nachbar            | $9 \times 10^{-3}$                  | 0,13                 | -               | Adelstein (2014) [128]  |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$                                        | 700-960 K                   | -                                   | <0,1 (abgeschätzt)   | 0,1             | Goodenough (1971) [135] |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ( $n_i < 500$ ppm)                     | 470-670 K (Luft)            | -                                   | -                    | 0,3-0,48        | Gharibi (1990) [136]    |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Einkristall ( $n_i < 15$ ppm)          | 500-720 K (Luft)            | -                                   | < 0,37 (abgeschätzt) | 0,37            | Benjelloun (1984) [133] |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Einkristall ( $n_i < 15$ ppm)          | > 1020 K (Luft)             | -                                   | 0,14 (?)             | 1,22            | Benjelloun (1984) [133] |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ( $n_i < 37$ ppm)                      | > 600 K (ca. 3 mbar)        | -                                   | -                    | 1,06            | Kim (1985) [137]        |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ versch. Dotierungen                    | 300-923 K                   | $7 \times 10^{-3}$ (300 K)          | 0,17                 | -               | Warnes (1984) [97]      |
| $\alpha\text{-(Ti}_{0,01}\text{Fe}_{0,99})_2\text{O}_3$               | 300 K (Luft)                | $5,6 \times 10^{-2}$                | 0,1                  | 0,7             | Gardner (1963) [92]     |
| epitaktisches $\alpha\text{-(Ti}_{0,03}\text{Fe}_{0,97})_2\text{O}_3$ | 290 K                       | $4 \times 10^{-2}$                  | -                    | 0,118           | Zhao (2011) [138]       |
| $\alpha\text{-(Ti}_{0,02}\text{Fe}_{0,98})_2\text{O}_3$               | > 750 K (versch. Drücke)    | $2 \times 10^{-2}$                  | -                    | 0,08            | Gharibi (1990) [136]    |
| $\alpha\text{-(Ti}_{0,02}\text{Fe}_{0,98})_2\text{O}_3$               | < 750 K (versch. Drücke)    | -                                   | -                    | 0,15            | Gharibi (1990) [136]    |

Veröffentlichungen werden Referenzwerte für die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit für Hämatit basierend auf Benjelloun *et al.* (0,14 eV) und basierend auf Goodenough (0,1 eV) genannt. Von beiden Autoren werden jedoch lediglich Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit bestimmt und daraus indirekt die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit abgeleitet.

Von Benjelloun *et al.* wurde zunächst die Differenz der Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit in zwei Kristallrichtungen ([001]-Richtung und (001)-Ebene) für Temperaturen über 1020 K auf 0,14 eV bestimmt und daraus uneindeutig gefolgert, dass diese Differenz der Aktivierungsenergie der Beweglichkeit entsprechen könnte [133]. Eine Begründung dieser Annahme wird jedoch nicht gegeben. Nach bisheriger Kenntnis lässt sich auch kein Modell rekonstruieren, aus welchem diese Annahme bestätigt werden könnte bzw. diese Differenz der Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit einer Aktivierungsenergie der Beweglichkeit in der (001)-Ebene direkt zuzuordnen sei. Daher ist davon auszugehen, dass die Differenz der Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit keine aussagekräftige Größe für die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit in der (001)-Ebene darstellt und Autoren, welche auf diesen Wert verweisen, womöglich einer Fehlinterpretation der in französischer Sprache verfassten Veröffentlichung unterliegen. Des Weiteren ist die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit in der (001)-Ebene für Temperaturen unter 720 K von Benjelloun *et al.* auf 0,37 eV bestimmt worden. Da die Thermokraft im gleichen Temperaturbereich nicht konstant ist (und somit ebenfalls die Ladungsträgerkonzentration nicht konstant ist), folgert er daraus, dass die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit kleiner als 0,37 eV sein wird.

Goodenough fasst in seiner Arbeit die Ergebnisse von mehreren Veröffentlichungen zusammen [135]. Insbesondere baut er auf den Ergebnissen von Morin [89, 90] und von Gardner *et al.* [91, 92] auf, durch welche drei Temperaturbereiche bei dotiertem<sup>1</sup> Hämatit identifiziert werden (siehe Tabelle 3.3). In dem Temperaturbereich, in welchem die Leitfähigkeit in der Erschöpfung ist, wird angenommen, dass die Ladungsträgerkonzentration konstant sei. Daher folgert Goodenough, dass die Aktivierungsenergie durch die Beweglichkeit dominiert wird. Eine Bestätigung durch die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit von undotiertem Hämatit wurde jedoch nach bisheriger Kenntnis nicht durchgeführt.

**Tabelle 3.3.:** Temperaturbereiche der elektrischen Leitfähigkeit von unterschiedlich dotiertem Hämatit nach [91]

| Bereich     | Temperaturbereich | $E_\sigma$     |
|-------------|-------------------|----------------|
| extrinsisch | 300 K - 723 K     | $\cong 0,7$ eV |
| Erschöpfung | 723 K - 1073 K    | $\cong 0,1$ eV |
| intrinsisch | $> 1073$ K        | $\cong 1,0$ eV |

<sup>1</sup>Entweder wurde das Material absichtlich mit Fremdatomen wie Ti oder Mn dotiert oder wies vergleichbar hohe Konzentrationen von Verunreinigungen auf

### 3.2. Bismutsulfid

Im Gegensatz zum Eisenoxid ist Bismut(III)-sulfid ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) die einzige natürlich vorkommende Phase und Stöchiometrie von Bismutsulfid. Eine Zusammensetzung in der Stöchiometrie BiS wurde diskutiert und bereits 1905 ausgeschlossen [139]. Bismutsulfid in der Stöchiometrie  $\text{BiS}_2$  konnte nach einer Hochtemperaturbehandlung ( $>1200^\circ\text{C}$ ) bei einem Umgebungsdruck von mindestens 50 kbar nachgewiesen werden [140, 141]. Aufgrund der notwendigen extremen Bedingungen zur Herstellung von  $\text{BiS}_2$  wird diese Phase als irrelevant für die vorliegende Arbeit betrachtet. Das Phasendiagramm von Bismutsulfid ist in Abbildung 3.3 dargestellt und (erneut erwähnt) im Gegensatz zum Phasendiagramm von Eisenoxid übersichtlich [142, 143]. Ein Stabilitätsdiagramm von Bismutsulfid existiert nach bisheriger Kenntnis nicht. Es ist jedoch dem Phasendiagramm zu entnehmen, dass Schwefel-defizientes Bismutsulfid ( $\text{Bi}_2\text{S}_{3-x}$ ) bei einer Temperatur von rund  $270^\circ\text{C}$  (543 K) in elementares Bismut übergeht, beziehungsweise das Kristallgitter vom  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  zerstört wird.

**Abbildung 3.3.:** Das Phasendiagramm von Bismutsulfid nach [142] (mit freundlicher Genehmigung der *American Society for Metals* im *Springer Verlag*, 2017) basierend auf [143].

Bismutsulfid wird auch als Bismuthinit oder Wismutglanz bezeichnet und kristallisiert isostrukturell mit Antimonsulfid ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , Stibnit oder auch Antimonit) im orthorombischen Kristallsystem (Raumgruppe Pbnm) [144, 145]. In Abbildung 3.4 ist die Kristallstruktur von Bismutsulfid dargestellt. Der Kristall besteht aus kovalent gebundenen Bändern (engl. *ribbons*), welche wiederum mit benachbarten Bändern durch schwache Van-der-Vaals-Bindungen verknüpft sind [146]. Aufgrund dieser anisotropen Kristallstruktur besitzt Bismutsulfid zum einen eine Vorzugsrichtung im Kristallwachstum und zum anderen anisotrope elektrische Eigenschaften, welche im nächsten Abschnitt näher beschrieben werden.

**Abbildung 3.4.:** (a) Schematische Darstellung der Kristallstruktur von Bismutsulfid und (b) vergrößerte Darstellung eines einzelnen Kristallbands (engl. *ribbon*) aus [146] (mit freundlicher Genehmigung der *American Chemical Society*, 2017). Schwefelatome sind in Gelb und Bismutatome in Violett dargestellt.

Die optische Bandlücke bei Raumtemperatur von Bismutsulfid wurde auf 1,2 eV bis 1,4 eV bestimmt [147–150]. Ob die optische Bandlücke dabei einen direkten oder indirekten Übergang besitzt, hängt maßgeblich von der Methode zur Bestimmung der Bandlücke ab und wird daher unterschiedlich angegeben.

#### 3.2.1. Elektrische Transporteigenschaften

Die Untersuchung der elektrischen Transporteigenschaften von Bismutsulfid besitzt eine Historie, welche vergleichbar zu den Untersuchungen von Eisenoxid bis vor die fünfziger Jahre des letzten Jahrhunderts zurückreicht. Da die zeitliche Dichte der Untersuchungen jedoch geringer ist verglichen zum Eisenoxid, wird in diesem Abschnitt keine chronologische Aufarbeitung des Erkenntnisgewinns sondern eine Darstellung des aktuellen Stand der Forschung erfolgen. Der Ladungstransport in Bismutsulfid, welches nicht durch Fremdatome dotiert wurde, wird stets von Elektronen dominiert. Dem zugrunde liegt, dass die sieben möglichen nativen Punktdefekt-Energieniveaus innerhalb der Bandlücke ausschließlich Donatorzustände bilden (siehe Abbildung 3.5) [146]. Daher sind die im Folgenden angegebenen elektrischen Transporteigenschaften ausschließlich bezogen auf Elektronen.

Der fundamentale Ladungsträgertransport in kristallinem Bismutsulfid findet als Bandkantenleitung statt. Die Beweglichkeit der Ladungsträger wurde auf Werte zwischen  $80 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $348 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und  $640 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bestimmt [149, 151, 152]. Aufgrund der zuvor

**Abbildung 3.5.:** (a) Theoretisch berechnete Energieniveaus von nativen Punktdefekten in Bismutsulfid und (b) eine schematische Darstellung der Punktdefekte im Kristall aus [146] (mit freundlicher Genehmigung der *American Chemical Society*, 2017). Die Bezeichnung der jeweiligen Punktdefekte basiert auf der Kröger-Vink-Notation, wobei  $V$  für eine Fehlstelle am Gitterplatz des jeweiligen Indexes steht.  $S_{\text{Bi}}$  steht für ein Schwefelatom auf dem Gitterplatz eines Bismutatoms und *vice versa*. Die nativen Punktdefekte bilden innerhalb der Bandlücke ausschließlich Donatorzustände (blaue Pfeile in (a)), wodurch Bismutsulfid einen natürlichen Überschuss an Elektronen besitzt.

erwähnten anisotropen Kristallstruktur von Bismutsulfid findet der Ladungsträgertransport dabei vorzugsweise in der Kristallrichtung der ausgedehnten Kristallbänder (*ribbons*) statt. Durch Untersuchungen von Bismutsulfid-Einkristallen wurde die effektive Elektronenmasse in Vorzugsrichtung auf unter  $0,6 m_e$  und senkrecht dazu auf über  $2,2 m_e$  abgeschätzt [153]. In der vorliegenden Arbeit wird für die Auswertung von Messungen der Thermokraft angenommen, dass die Elektronen Perkolationspfaden in Vorzugsrichtung folgen und daher eine effektive Elektronenmasse von  $0,58 m_e$  nach [149] verwendet.

Die Ladungsträgerkonzentration von Bismutsulfid hängt maßgeblich von der stöchiometrischen Zusammensetzung des Materials ab [154]. Die in Abbildung 3.5(a) dargestellten berechneten Energiezustände der Punktdefekte dotieren das Material [146]. Die jeweiligen Schwefelfehlstellen ( $V_{\text{S1}}$  und  $V_{\text{S2}}$ ) und das Bismutatom auf einem Schwefel-Gitterplatz ( $\text{Bi}_{\text{S}}$ ) können je nach Lage der Fermi-Energie das Material ein oder zweifach dotieren und treten überwiegend bei Schwefel-armen Herstellungsbedingungen auf. Ein Schwefelatom auf einem Bismut-Gitterplatz ( $S_{\text{Bi}}$ ) hingegen dotiert das Material einfach und wird vorzugsweise unter Herstellungsbedingungen mit Schwefel-Überschuss gebildet. Durch Berechnung der Bildungsenergie der jeweiligen Punktdefekte wurde gezeigt, dass bei einer Schwefel-armen Umgebung vorzugsweise die Schwefelfehlstelle  $V_{\text{S1}}$  gebildet wird.

Aufgrund der Dotierung mittels nativen Punktdefekten können Ladungsträgerkonzentrationen zwischen  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  und  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  durch eine Abweichung der Stöchiometrie (in der Regel durch Schwefel-defizientes Bismutsulfid  $\text{Bi}_2\text{S}_{3-x}$ ) erreicht werden [149, 151, 152, 154]. Zur Vereinfachung der Beschreibung wird (analog zum Eisenoxid) in der vorliegenden Arbeit unter dem Begriff einer Schwefelfehlstelle auch andere Punktdefekte zusammenge-

fasst.

Bismutsulfid wird als Ersatzmaterial für das auf den menschlichen Organismus toxisch wirkende Bismuttellurid ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) für thermoelektrische Anwendungen<sup>1</sup> untersucht. Dementsprechend ist insbesondere die thermoelektrische Kraft von Bismutsulfid für einen weiten Temperaturbereich bereits bestimmt worden [149, 151, 152, 155–157]. Für thermoelektrische Anwendungen von Bismutsulfid sind Ladungsträgerkonzentrationen über  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  notwendig, um eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit zu erreichen [158]. Das Konzept der Schwefelfehlstellen-Dotierung zur Einstellung der Ladungsträgerkonzentration während der Materialherstellung oder durch eine anschließende Behandlung wurde bereits angewendet [154, 156, 158, 159]. Eine detaillierte Untersuchung der Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit, der thermoelektrischen Kraft, der daraus folgenden Ladungsträgerkonzentration sowie der Beweglichkeit unter reduzierenden<sup>2</sup> Bedingungen im Zuge einer Temperaturbehandlung wurde jedoch bisher nicht durchgeführt.

#### 3.2.2. Photovoltaische Anwendung von Bismutsulfid

Bismutsulfid besitzt eine optische Bandlücke von circa 1,4 eV und ist daher als Absorbermaterial für photovoltaische Anwendungen geeignet. Es existieren zahlreiche Veröffentlichungen, in denen Bismutsulfid mit verschiedenen Materialien kombiniert wurde. Zum Beispiel mit kristallinem Silizium (c-Si) [160, 161], Nickeloxid ( $\text{NiO}$ ) [162], Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) [163–168], Bleisulfid ( $\text{PbS}$ ) [169–171] oder auch in Kombination mit dem organischen Polymer P3OT [172], sowie im Forschungsbereich der elektrochemischen Wasserspaltung [173–176]. Überwiegend weisen diese Materialkombinationen einen Wirkungsgrad von unter einem Prozent auf.

Im Forschungsbereich der organischen Solarzellen (OPV) wurde zum Teil, aus der Motivation heraus ein geeignetes Material für den Elektronentransport zu finden, das Materialfeld um anorganische Halbleiter erweitert [177]. Daher wurde seit 2011 insbesondere Bismutsulfid in Kombination mit dem organischen Polymer Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) kurz P3HT untersucht, das eine optische Bandlücke von circa 1,9 eV aufweist [177–184]. Bismutsulfid erfüllt dabei die folgenden zwei Funktionen. Zunächst dient Bismutsulfid wie erwähnt zur Absorption des eingestrahlt Lichts und der damit einhergehenden Generation von Ladungsträgern. Weil Bismutsulfid, welches nicht durch Fremdatome dotiert ist, ausschließlich als n-Typ Halbleiter vorliegt, stellen die photogenerierten Löcher die Minoritätsladungsträger dar.

Die im P3HT photogenerierten Ladungsträger bilden sogenannte Exzitonen. Diese sind Quasiteilchen welche jeweils aus einem Elektron und einem Loch bestehen. Aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung besitzen Exzitonen eine Bindungsenergie, welche zur Trennung (Dissoziation) der Ladungsträger überwunden werden muss. Aufgrund der für organische

---

<sup>1</sup>Eine thermoelektrische Anwendung ist zum Beispiel die Erzeugung von elektrischer Energie durch direkte Umwandlung von Wärme.

<sup>2</sup>Der Begriff *reduzierend* wird hier analog zur üblichen Beschreibung des Sauerstoffgehalts auf die Verminderung des Schwefelgehaltes eines Materials erweitert.

Halbleiter typischen (und verglichen zu anorganischen Halbleitern hohen) Dielektrizitätskonstanten von P3HT reicht die thermische Energie bei Raumtemperatur in der Regel nicht aus, um photogenerierte Exzitonen zu dissoziieren. Daher kann die zweite Funktion des Bismutsulfids als Dissoziationspartner für das organische Polymer P3HT beschrieben werden, wobei die Dissoziation der Exzitonen vorzugsweise an der Grenzschicht vom P3HT zum Bismutsulfid stattfindet. Eine detailliertere Beschreibung dieses Prozesses wird in Abschnitt 5.4.1 anhand des Banddiagramms der Bismutsulfid-P3HT-Solarzelle in Abbildung 5.17 erfolgen. Die Elektronen der dissoziierten Exzitonen werden anschließend durch die Bismutsulfid-Schicht zum n-Kontakt (Kathode) transportiert. Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, besitzt Bismutsulfid dafür geeignete Beweglichkeiten der Elektronen. Da die Beweglichkeit der Elektronen aufgrund der bandartigen Kristallstruktur (engl. *ribbons*) in der Vorzugsrichtung des Ladungsträgertransports Werte bis zu  $640 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  aufweist, wurde auch ein Netzwerk aus in Vorzugsrichtung gewachsenen Bismutsulfid-Fäden (engl. *needles*) als n-Kontakt Schicht in Kombination mit P3HT untersucht [182]. Dadurch konnte der Wirkungsgrad der Bismutsulfid-P3HT Solarzelle auf bis zu 3,7 % gesteigert werden, was maßgeblich auf die guten Transporteigenschaften der Elektronen innerhalb dieses Netzwerks zurückgeführt wurde.

Bei der Verwendung von Bismutsulfid in Form von Nanopartikeln als n-Kontakt in Kombination mit P3HT können die folgenden zwei Ansätze verfolgt werden. Zunächst kann eine Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht aus der Flüssigphase (einer Dispersion der Nanopartikel in einem geeigneten Lösungsmittel) abgeschieden und dann anschließend eine P3HT-Schicht aufgetragen werden. Dieses Konzept der sukzessiv abgeschiedenen Schichten wird auch als planares Schichtsystem bezeichnet und ergab Wirkungsgrade bis zu rund 0,5 % [179]. Um den Wirkungsgrad zu steigern, wurde eine in der OPV-Forschung typische Struktur einer Volumen-Hetero-Verbindung (BHJ, engl. *bulk-hetero-junction*) gewählt, welche aus einer gemischten Schicht aus Bismutsulfid-Nanopartikeln und P3HT besteht [179]. Dadurch konnten Wirkungsgrade bis zu einem Prozent erreicht werden. Da in der vorliegenden Arbeit der Fokus auf der Untersuchung der Nachbehandlung der Nanopartikel-Schicht zur Steigerung der elektrischen Transporteigenschaften liegt, kann das BHJ-Konzept jedoch nicht angewendet werden und es werden ausschließlich planare Schichtsysteme untersucht.

Es ist noch anzumerken, dass durch die Kombination von Bismutsulfid-Nanopartikeln mit (auf den menschlichen Organismus toxisch wirkendes) Bleisulfid (PbS) Nanopartikeln in planarer Konfiguration ein Wirkungsgrad von bis zu 1,46 % und als BHJ-Konfiguration bis zu 4,87 % erreicht wurde [171].



---

## 4. Untersuchung von Eisenoxid-Nanopartikeln

Für die vorliegende Arbeit stand Hämatit in zwei Varianten zur Verfügung. Die erste Variante waren Hämatit-Nanopartikel, welche am *Leibniz-Institut für Interaktive Materialien (DWI) Aachen e.V.* von Dr. Karla Dörmbach in der Forschungsgruppe von Prof. Dr. Andrij Pich nass-chemisch synthetisiert wurden. Die Herstellung der Nanopartikel basiert auf dem Synthese-Verfahren, welches anderswo veröffentlicht wurde [185, 186]. Die zweite Variante waren Hämatit-Dünn-Schichten, welche mittels plasmaunterstützter chemischen Gasphasenabscheidung (PECVD) hergestellt wurden. Diese wurden an der *Universität zu Köln* von Dr. Ali Kaouka in der Forschungsgruppe von Prof. Dr. Sanjay Marthur hergestellt und freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Das Herstellungsverfahren ist anderswo beschrieben [187, 188].

### 4.1. Probenherstellung

Damit Untersuchungen der elektrischen Transporteigenschaften an Hämatit-Schichten ausgeführt werden können, muss zum einen ein geeignetes Träger- bzw. Substratmaterial verwendet werden (z.B. elektrisch isolierendes Quarz-Glas) und zum anderen ein geometrisch definierter Metallkontakt auf eine möglichst geschlossene Schicht des zu untersuchenden Materials aufgebracht werden. Im Folgenden wird die Probenherstellung für die beiden verwendeten Hämatit-Varianten genauer beschrieben.

#### 4.1.1. Nanopartikel-Schichten

Die Hämatit-Nanopartikel lagen als Ausgangsmaterial in einer Dispersion mit einem Gewichtskonzentration von circa 1,5 (wt)% gelöst in Wasser vor. Strukturelle und optoelektrische Eigenschaften wurden in unserer Gruppe in vorheriger Arbeit veröffentlicht [25]. Der mittlere Durchmesser der sphärischen Nanopartikel wurde mittels SEM-Aufnahmen auf  $60 \pm 10$  nm abgeschätzt (siehe Abbildung 4.1). Als Substratmaterial wurde Quarz-Glas mit einer Dimension von  $8 \times 15$  mm<sup>2</sup> verwendet, welches mittels Ultraschallbad für 15 Minuten in Ethanol gereinigt wurde. Anschließend wurde die Benetzung des Glas-Substrats gesteigert, indem es in einem Sauerstoff-Plasma für circa neun Minuten bei einer Sauerstoffatmosphäre von rund 0,3 mbar vorbehandelt wurde (*Dienner Electronic GmbH + Co. KG, Modell Zepto, 13,56 MHz, 50 W*). Für Leitfähigkeits- und Thermokraftmessungen bedarf es metallischer Kontaktflächen. Hierfür wurde Silber

**Abbildung 4.1.:** Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen der Hämatit-Nanopartikel (a) als Übersicht und (b) in vergrößerter Ansicht. Die eingesetzte Grafik in (a) ist eine Fotografie der Nanopartikel-Schicht auf einem Quarz-Substrat mit bereits aufgedampften Kontaktstreifen. Die grauen runden Stellen auf den Kontaktstreifen sind Leitsilber-Kleber, an denen die Thermo-elemente befestigt sind.

verwendet, welches mittels einer Schattenmaske thermisch aufgedampft wurde. Die Kontaktstreifengeometrie ist im Anhang in Abbildung A.2 dargestellt. Im Anschluss an die Aufbringung der metallischen Kontaktflächen wurden die Nanopartikel mittels Rotationslagenabscheidung (engl. *spin-coating*) deponiert. Hierbei stellte sich heraus, dass eine Schichtdicke der Silberkontakte von 100 nm nicht überschritten werden durfte, da sonst die Nanopartikel um die Kontakte durch mehrfache Rotationslagenabscheidung weggespült und somit nicht ausreichend homogen über die metallischen Flächen abgeschieden wurden. Die beste Homogenität der abgeschiedenen Nanopartikel-Schicht (sowohl zwischen als auch auf den Kontakten) konnte erreicht werden, indem die Dispersion in Ethanol (im Verhältnis 1:1) verdünnt und anschließend 30 µl bei 30 rps (Umdrehungen pro Sekunde) mit fünf Wiederholungen (5 x 30 µl bei 30 rps) abgeschieden wurde. Für SEM-Aufnahmen der unbehandelten Nanopartikel wurde das gleiche Abscheideverfahren auf gereinigtem Aluminium-dotierten Zink-Oxid (ZnO:Al) ausgeführt. Die Schichtdicke der Nanopartikel-Schicht wurde mittels Profilometer (*Dektak*) an einer zuvor gekratzten Stelle auf  $500 \pm 100$  nm bestimmt. Die Rotationslagenabscheidung der Nanopartikel wurde unter inerter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

##### 4.1.2. PECVD-Dünn-Schichten

Hämatit-Dünn-Schichten wurden an der *Universität zu Köln* mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung (PECVD) bei drei verschiedenen Substrattemperaturen (20 °C, 200 °C und 400 °C) bei einem Sauerstofffluss von 30 Standardkubikzentimeter pro Minute (sccm) auf einem 10 x 10 cm<sup>2</sup> (*Corning*) Glas-Substrat hergestellt. Strukturelle Eigenschaften und mikroskopische Aufnahmen dieser Schichten sind bereits in der Dissertation von Dr. Ali Kaouka veröffentlicht [188]. Die Dünn-Schichten wurden in synthetischer Luft-Atmosphäre (80 % N<sub>2</sub> + 20 % O<sub>2</sub>) bei 550 °C für drei Stunden kristallisiert.

Anschließend wurden die Proben in circa  $10 \times 15 \text{ mm}^2$  große Stücke geschnitten und Silber Kontaktflächen (analog zu den Nanopartikel-Schichten) aufgebracht. Die Schichtdicke wurde mittels Profilometer jeweils auf  $100 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$  der bei einer Substrattemperatur von  $20^\circ\text{C}$  und  $200^\circ\text{C}$  mittels PECVD abgeschiedenen Dünn-Schichten bestimmt. Die Schichtdicke der Dünn-Schicht, welche bei einer Substrattemperatur von  $400^\circ\text{C}$  hergestellt wurde, wurde auf  $150 \text{ nm} \pm 15 \text{ nm}$  bestimmt.

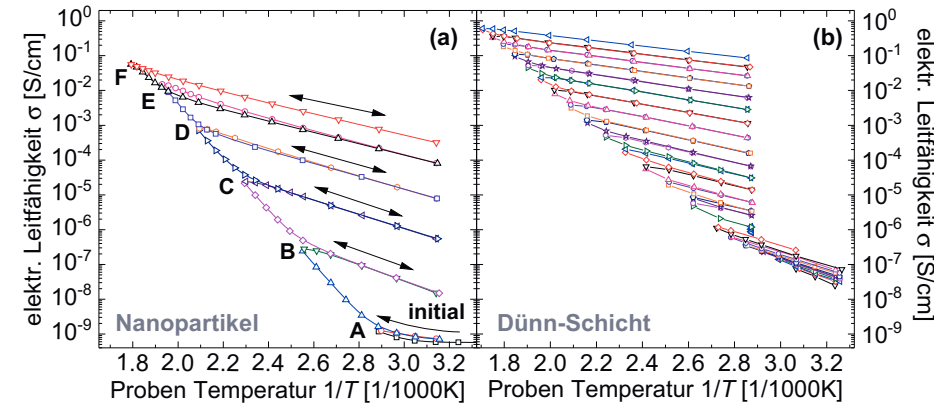
## 4.2. Elektrische Transporteigenschaften unter Temperaturbehandlung

In Abschnitt 3.1.2 wurde beschrieben, dass die Leitfähigkeit von Hämatit durch reduzierende Bedingungen gesteigert werden kann. Es wird davon ausgegangen, dass durch die Bildung von Sauerstofffehlstellen  $\text{Fe}^{2+}$ -Zustände erzeugt werden, welche die Ladungsträgerkonzentration erhöhen. Um diesen Zusammenhang genauer zu untersuchen, werden im folgenden Abschnitt die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft, woraus sich die Ladungsträgerkonzentration sowie die Beweglichkeit von Ladungsträgern ermitteln lässt, von Hämatit-Proben während einer Temperaturbehandlung bestimmt. Eine Beschreibung des verwendeten Messverfahrens ist in Abschnitt 2.2.1 und insbesondere in Abbildung 2.6 dargestellt. Des Weiteren werden die thermischen Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit und der Beweglichkeit bestimmt. Die Messungen wurden dabei unter Vakuumbedingungen bei einem Basisdruck von  $10^{-6} \text{ mbar}$  bis  $10^{-7} \text{ mbar}$  durchgeführt. In Abschnitt 4.2.6 wird die Temperaturbehandlung in synthetischer Luft ausgeführt.

### 4.2.1. Elektrische Leitfähigkeit

Im Folgenden wird die elektrische Leitfähigkeit von Hämatit-Nanopartikel-Schichten sowie Hämatit-Dünn-Schichten untersucht. Abbildung 4.2 zeigt die elektrische Leitfähigkeit als Arrhenius-Darstellung (a) einer repräsentativen Nanopartikel-Probe und (b) einer Dünn-Schicht, welche bei einer Substrattemperatur von  $200^\circ\text{C}$  mittels PECVD hergestellt wurde. Der Anfangswiderstand der Nanopartikel-Probe lag über  $25 \text{ T}\Omega$ , was dem experimentellen Limit des Aufbaus entspricht. Die Temperatur der Nanopartikel-Probe wurde von Raumtemperatur aus startend bis zu einer Maximaltemperatur  $T_{\text{Max}}$  von  $346 \text{ K}$  (Markierung A) erhöht. Anschließend wurde die Probe auf  $317 \text{ K}$  abgekühlt und während der Temperaturänderung die Leitfähigkeit bestimmt. Danach wurde die Maximaltemperatur auf  $391 \text{ K}$  erhöht und erneut währenddessen die Leitfähigkeit bestimmt. Nach der Abkühlung der Probe auf  $317 \text{ K}$  lässt sich eine (um mehr als eine Größenordnung) auf  $2,7 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$  gestiegene Leitfähigkeit feststellen.

Der Zyklus des Aufheizens zu einer schrittweise erhöhten Maximaltemperatur und des Abkühlens auf  $317 \text{ K}$  wurde insgesamt sechs mal wiederholt (Markierung A bis F) und es konnte nach jedem Zyklus eine gesteigerte Leitfähigkeit festgestellt werden. Nach einer Maximaltemperatur von  $557 \text{ K}$  (Markierung F) war die Leitfähigkeit bei  $317 \text{ K}$  verglichen mit der Anfangsleitfähigkeit um rund sechs Größenordnungen erhöht. Des Weiteren lässt



**Abbildung 4.2.:** Elektrische Leitfähigkeit von Hämatit als Funktion der Proben Temperatur in der Arrhenius-Darstellung (a) einer repräsentativen Nanopartikel-Schicht und (b) einer Dünn-Schicht, welche mittels PECVD bei einer Depositionstemperatur von 200 °C abgeschieden wurde. Ein Messzyklus besteht aus einem Aufheizvorgang bis zu einer Maximaltemperatur ( $T_{\text{Max}}$ ) und dem Abkühlen bis zu einer Minimaltemperatur, wobei parallel zur Temperaturänderung die Leitfähigkeit bestimmt wird. Diese Messzyklen wurden mehrfach mit schrittweise erhöhter Maximaltemperatur (Markierung A bis F) wiederholt. Für eine schematische Darstellung des Messverfahrens sei auf Abbildung 2.6 verwiesen.

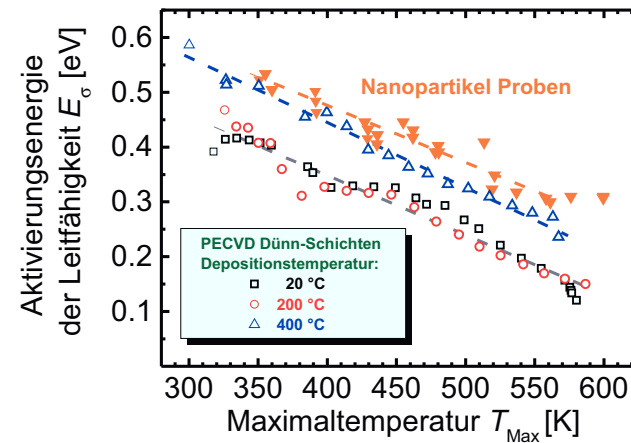
sich feststellen, dass die Leitfähigkeit nach jedem Heizzyklus unterhalb der Maximaltemperatur einen linearen Verlauf in der Arrhenius-Darstellung aufweist. Diese Verläufe werden im Folgenden als metastabile (Leitfähigkeits-)Niveaus bezeichnet und sind in Abbildung 4.2(a) durch Pfeile gekennzeichnet. Die Abhängigkeit entspricht einer thermisch aktivierten Leitfähigkeit, welche im nächsten Abschnitt näher untersucht wird. Eine vergleichbare Messroutine wurde ebenfalls für die mittels PECVD hergestellten Dünn-Schichten verwendet, wobei sich ein vergleichbares Verhalten der Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperaturbehandlung feststellen lässt.

#### 4.2.2. Thermische Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit

Weil die Steigung der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  als Funktion der Proben Temperatur  $T$  in der Arrhenius-Darstellung für jedes metastabile Niveau in Abbildung 4.2 durch eine Gerade angenähert werden kann, lässt sich  $\sigma$  mit folgendem Zusammenhang beschreiben:

$$\sigma(T) \propto e^{\frac{-E_{\sigma}}{k_B T}}, \quad (4.1)$$

wobei  $E_{\sigma}$  der Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit und  $k_B$  der Boltzmann-Konstante entspricht. Die Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit wurde nach jedem Heizzyklus mit der dazugehörigen Maximaltemperatur für insgesamt sechs Nanopartikel-Proben und den drei bei unterschiedlicher Substrattemperatur mittels PECVD hergestellten

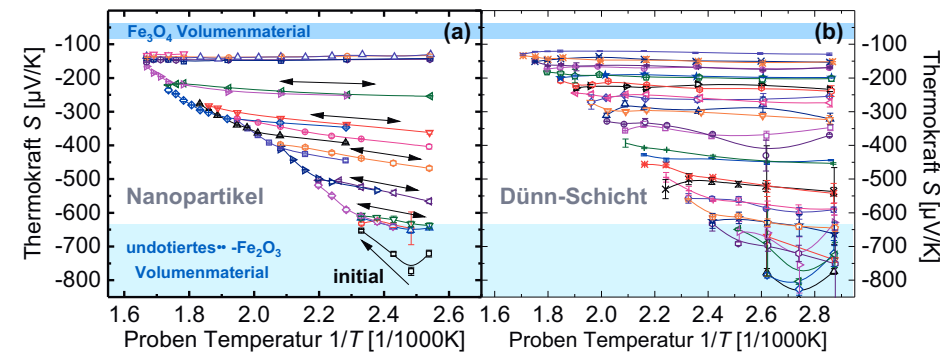


**Abbildung 4.3.:** Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit  $E_\sigma$  als Funktion der Maximaltemperatur  $T_{\text{Max}}$  von insgesamt sechs Nanopartikel-Proben (orange Dreiecke) und drei Dünnschichten, welche mittels PECVD bei unterschiedlicher Substrattemperatur hergestellt wurden (siehe Legende). Eingefügt sind gestrichelte Geraden als Unterstützung für das Auge.

Dünnschichten ermittelt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Die Aktivierungsenergie der sechs untersuchten Nanopartikel-Proben (orange Dreiecke) beträgt zunächst 0,55 eV nach einer Maximaltemperatur  $T_{\text{Max}}$  von rund 350 K und verringert sich mit zunehmender Maximaltemperatur kontinuierlich bis auf rund 0,3 eV bei  $T_{\text{Max}} \cong 600$  K. Als Darstellungshilfe für die kontinuierliche Abnahme sind gestrichelte Ausgleichsgeraden in die Abbildung eingefügt. Die PECVD-Proben, welche bei einer Substrattemperatur von 20 °C (schwarze Quadrate) und 200 °C (rote Kreise) hergestellt wurden, weisen eine Aktivierungsenergie von Anfangs über 0,4 - 0,45 eV (330 K) auf, welche sich nach der Temperaturbehandlung bis zu 580 K auf unter 0,2 eV verringert. Die PECVD-Probe, welche bei einer Substrattemperatur von 400 °C abgeschieden wurde (blaue Dreiecke), weist eine vergleichbare Abnahme der Aktivierungsenergie wie die zuvor beschriebenen Nanopartikel- und PECVD-Proben im untersuchten Temperaturbereich auf, die Absolutwerte liegen jedoch zwischen denen der Nanopartikel-Proben und denen der anderen PECVD-Proben. Eine Diskussion und Interpretation dieser Beobachtung wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels erfolgen.

#### 4.2.3. Thermoelektrische Kraft

Für eine nähere Untersuchung der beobachteten Leitfähigkeitssteigerung in Abschnitt 4.2.1 wurden Messungen der thermoelektrischen Kraft (Thermokraft) mit einer vergleichbaren Temperaturbehandlung bzw. einem vergleichbaren Messzyklus durchgeführt. Die Thermokraft wurde in Abhängigkeit der Proben temperatur gemessen, während die Maximaltemperatur nach jedem Zyklus schrittweise erhöht wurde. Abbildung 4.4 zeigt die Thermokraft (a) einer repräsentativen Nanopartikel-Probe und (b) der

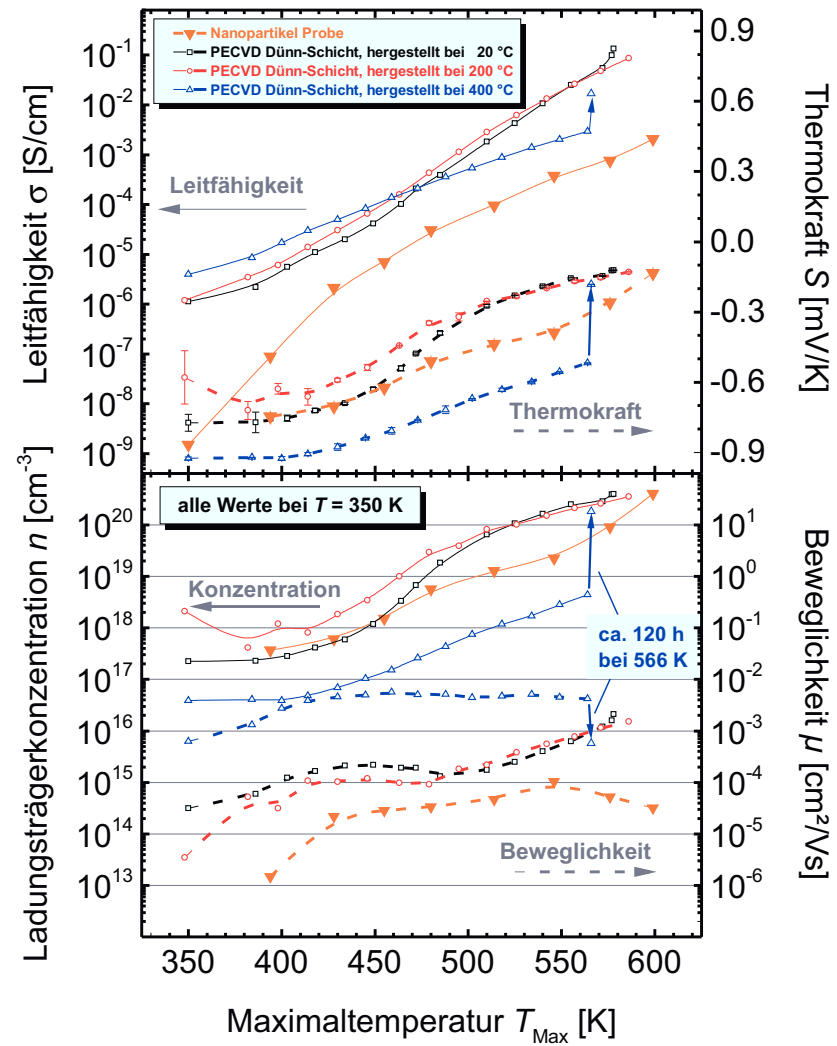


**Abbildung 4.4.:** Thermoelektrische Kraft (Thermokraft) von Hämatit als Funktion der Temperatur in Arrhenius-Darstellung von (a) einer repräsentativen Nanopartikel-Schicht und (b) einer Dünnschicht, welche mittels PECVD bei einer Depositionstemperatur von 200 °C abgeschieden wurde. Der Messzyklus ist vergleichbar mit der Leitfähigkeitsmessung in Abbildung 4.2. Referenzwerte der Thermokraft für undotiertes Hämatit und Magnetit als Volumenmaterial sind als blau unterlegte Fläche eingefügt [85, 133, 189].

Dünnschicht-Probe, welche mittels PECVD bei einer Substrattemperatur von 200 °C hergestellt wurde. Zunächst ist die Thermokraft sowohl für Nanopartikel-Schichten als auch für die Dünnschichten im gesamten untersuchten Temperaturbereich negativ, was Elektronen als Ladungsträger identifiziert, welche den Ladungstransport dominieren. Bei einer Maximaltemperatur von rund 400 K beträgt die Thermokraft der Nanopartikel-Probe rund -720 µV und der Dünnschicht rund -700 µV. Nach jedem Heizzyklus mit schrittweise erhöhter Maximaltemperatur verringert sich der Betrag der Thermokraft für beide Proben kontinuierlich bis auf -130 µV (bei 400 K) nach einer Maximaltemperatur von 600 K. Diese betragsweise reduzierte Thermokraft deutet qualitativ eine Zunahme der Ladungsträgerkonzentration an, wobei ein detaillierter Vergleich der gemessenen Proben im nächsten Abschnitt erfolgen wird. Während der Heizzyklen verläuft die Thermokraft vergleichbar mit der elektrischen Leitfähigkeit auf metastabilen Niveaus. Referenzwerte der Thermokraft von Volumenmaterial sowohl von undotiertem Hämatit als auch von Magnetit sind als blau unterlegte Flächen dargestellt [85, 133, 189].

#### 4.2.4. Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit

Wie zuvor beschrieben, kann anhand der Thermokraft die Ladungsträgerkonzentration und damit unter Einbeziehung der elektrischen Leitfähigkeit die Beweglichkeit der Ladungsträger ermittelt werden (siehe Abschnitt 2.1.5 und 2.2.1). Abbildung 4.5 zeigt diese vier Größen einer Nanopartikel-Probe (orange Dreiecke) sowie der mittels PECVD hergestellten Dünnschichten mit unterschiedlichen Depositionstemperaturen als Funktion der Maximaltemperatur bei einer Messtemperatur von 350 K. Zunächst ist der Abbildung zu entnehmen, dass für Maximaltemperaturen über 430 K die Nanopartikel-Probe gegenüber den Dünnschichten eine um rund eine Größenordnung geringere elektrische



**Abbildung 4.5.:** Elektrische Leitfähigkeit, Thermokraft, Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit bei konstanter Messtemperatur von 350 K als Funktion der Maximaltemperatur  $T_{\text{Max}}$  einer Nanopartikel-Probe (orange) und der PECVD-Dünn-Schichten, welche bei 20 °C (schwarz), 200 °C (rot) und 400 °C (blau) hergestellt wurden. Die elektr. Leitfähigkeit und die Ladungsträgerkonzentration sind in durchgezogenen Linien und die Thermokraft und Beweglichkeit sind in gestrichelten Linien eingezeichnet. Die 400 °C-PECVD-Probe wurde vor Aufnahme des letzten Datenpunkts rund 120 Stunden bei einer Temperatur von 566 K gehalten (blaue Pfeile).

Leitfähigkeit aufweist. Für geringere Maximaltemperaturen beträgt der Unterschied der Dünn-Schichten zur Nanopartikel-Schicht bis zu drei Größenordnungen. Aufgrund der in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Stromeinkopplung während der Messung der Thermospannung, war es leider nicht möglich, belastbare Werte der Thermokraft zu bestimmen, wenn die Nanopartikel-Schicht eine geringere Leitfähigkeit als rund  $10^{-7}$  S/cm (bei 350 K) aufwies.

Die Thermokraft als Funktion der Maximaltemperatur ist von der Nanopartikel-Probe und der beiden Dünn-Schicht-Proben, welche bei einer Substrattemperatur von 20 °C und 200 °C abgeschieden wurden,<sup>1</sup> für einen weiten Maximaltemperaturbereich vergleichbar. Wohingegen die Thermokraft der mittels PECVD hergestellten Dünn-Schicht, welche bei einer Substrattemperatur von 400 °C abgeschieden wurde (blaue Dreiecke),<sup>2</sup> um rund 200  $\mu$ V geringer (Offset) als die anderen Proben im selben Maximaltemperaturbereich ist. Dieser Offset verschwindet, nachdem die Probe für rund 120 Stunden bei der Maximaltemperatur von 566 K geheizt wurde. Die Thermokraft spiegelt sich direkt in der berechneten Ladungsträgerkonzentration wider, welche erneut für die 20 °C-PECVD-, die 200 °C-PECVD- und die Nanopartikel-Probe vergleichbare Konzentrationen von anfangs rund  $5 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> aufweist und im Laufe der Temperaturbehandlung um rund drei Größenordnungen bis über  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup> ansteigt.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass die untersuchten Schichten mit einer Ladungsträgerkonzentration von über  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup> als entartete Halbleiter zu betrachten sind. Wie von Sellmer gezeigt (siehe auch Abschnitt 2.1.5), ist die Verwendung der Fermi-Dirac-Statistik (und nicht der Boltzmann-Näherung) für den verwendeten Ausdruck der Thermokraft in Gleichung A.5 auch im entarteten Fall ausreichend belastbar [36]. Es ist jedoch fraglich, inwieweit die Annahme der in Abschnitt 2.1.5 beschriebenen effektiven Zustandsdichte, welche der Berechnung der Ladungsträgerkonzentration zugrunde liegt, noch gerechtfertigt ist. Insofern muss den angegebenen Werten der Ladungsträgerkonzentration zumindest oberhalb von  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup> eine Unsicherheit zugeschrieben werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte die Größenordnung dieser Unsicherheit jedoch nicht abschließend geklärt werden. Die Berechnung der effektiven Zustandsdichte beruht auf einer angenommenen (konstanten) effektiven Elektronenmasse. Eine Eingrenzung des Werts der effektiven Zustandsdichte (und somit der effektiven Elektronenmasse) durch komplementäre Hall-Effekt-Messungen blieben leider im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolglos. Die relativen Vergleiche der untersuchten Proben untereinander, insbesondere die Veränderungen der ermittelten Ladungsträgerkonzentrationen und Beweglichkeiten infolge der Temperaturbehandlung über einen Wertebereich von mehreren Größenordnungen hinweg, sind dennoch gültig.

Die Ladungsträgerkonzentration der 400 °C-PECVD-Probe ist im untersuchten Maximaltemperaturbereich um rund eine Größenordnung geringer im Vergleich mit den anderen beiden Dünn-Schichten, wobei sich dieser Unterschied nach der langen Heizzeit bei 566 K ausgleicht (blaue Pfeile). Demnach ist neben der Höhe der Maximaltemperatur auch die

<sup>1</sup>Im Folgenden werden die Dünn-Schicht-Proben als „20 °C- bzw. 200 °C-PECVD-Probe“ bezeichnet.

<sup>2</sup>Im Folgenden als „400 °C-PECVD-Probe“ bezeichnet.

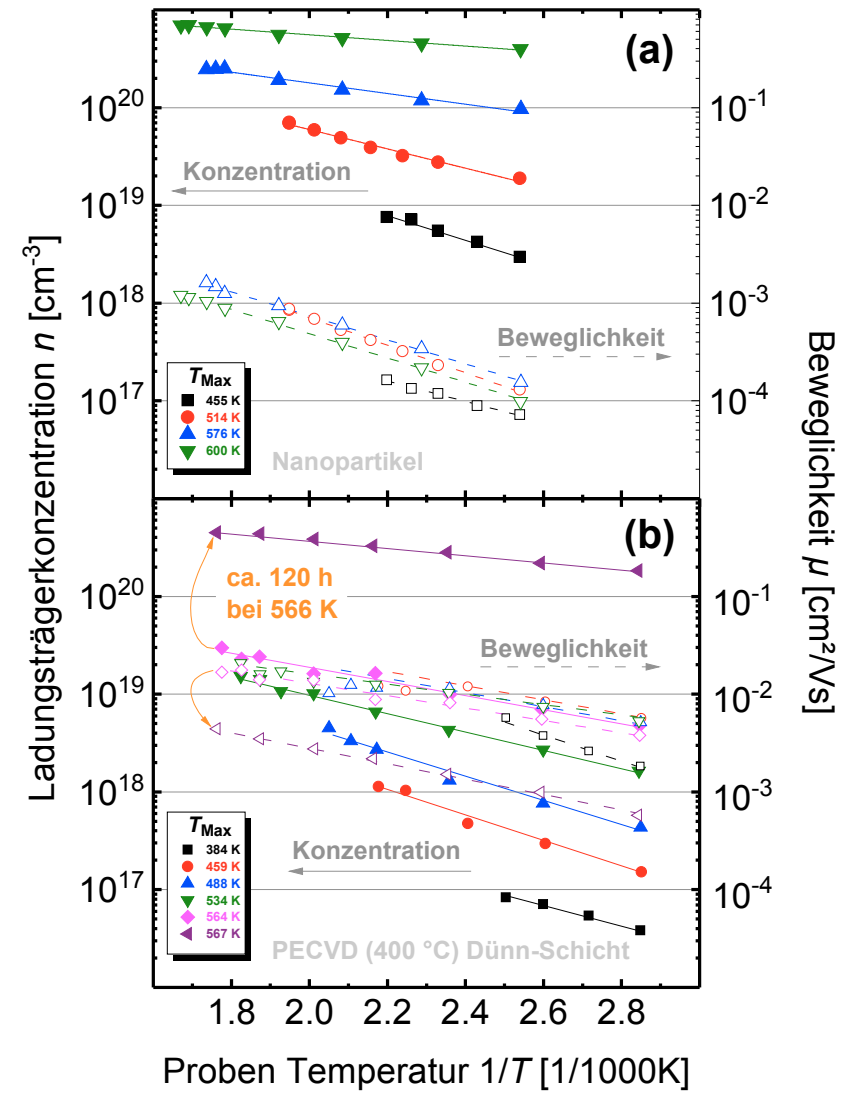
Dauer der jeweiligen Temperaturbehandlung ein zu berücksichtigender Faktor. Wie in Abschnitt 2.2.1 angegeben, wird der Datenpunkt bei der Maximaltemperatur eines Messzyklus zweimal nacheinander aufgenommen, was einer Dauer von durchschnittlich drei bis vier Stunden entspricht. Ein Messzyklus (welcher in Abbildung 4.5 einem Datenpunkt entspricht) dauert ein bis zwei Tage. Da davon auszugehen ist, dass die Bildung von Sauerstofffehlstellen und dementsprechend eine Ausgasung der Probe mit der Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs durch das Material verknüpft ist, ist eine unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit in den untersuchten Dünn-Schichten zu vermuten. Die Kristallinität bzw. Morphologie der Dünn-Schichten mit unterschiedlicher Depositionstemperatur wird im Folgenden im Zusammenhang mit der Beweglichkeit der Ladungsträger näher beschrieben.

Zunächst ist jedoch festzustellen, dass die beobachtete Steigerung der Leitfähigkeit um rund fünf Größenordnungen demnach nicht ausschließlich durch die Steigerung der Ladungsträgerkonzentration von rund drei Größenordnungen verursacht wird. Die Beweglichkeit der Ladungsträger ist daher genauer zu untersuchen. Sie steigt bei der Nanopartikel-Schicht in dem Maximaltemperaturbereich von 390 K bis 450 K zunächst von rund  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bis auf  $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  an und bleibt im restlichen Maximaltemperaturbereich relativ konstant bei  $3 - 9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Wohingegen die Beweglichkeit der Ladungsträger der 20 °C- und der 200 °C-PECVD-Proben (erneut vergleichbar zueinander) von rund  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei einer Maximaltemperatur von 400 K nach erfolgter Temperaturbehandlung bis zu 580 K bis über  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ansteigt. Bei der 400 °C-PECVD-Probe beträgt die Beweglichkeit zunächst für Maximaltemperaturen über 400 K annähernd konstant  $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und fällt nach der langen Heizzeit bei 566 K auf  $5,7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

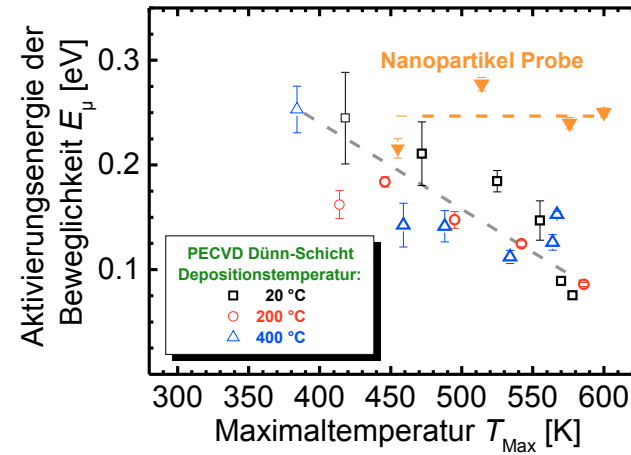
Bisher veröffentlichte Werte zur Beweglichkeit der Ladungsträger sind in Tabelle 3.2 in Abschnitt 3.1.3 angegeben. Durch theoretische Berechnungen werden Beweglichkeiten von  $10^{-5}$  bis  $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erwartet. Experimentelle Bestimmungen zeigen Beweglichkeiten zwischen  $10^{-3}$  und  $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (bei Raumtemperatur von dotiertem Hämatit). Wie beschrieben, sind anhand von Abbildung 4.5 Beweglichkeiten der Ladungsträger in Hämatit-Dünn-Schichten zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und für die Nanopartikel-Schicht auch unter  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  festzustellen. Um eine schlüssige Erklärung der genannten Bandbreite von rund vier Größenordnungen aufzustellen, wird im folgenden Abschnitt der Ladungsträgertransport im Hinblick auf limitierende Potentialbarrieren näher untersucht.

#### 4.2.5. Thermische Aktivierungsenergie der Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit

Analog zur elektrischen Leitfähigkeit, welche nach jedem Heizzyklus durch ein metastabiles Niveau beschrieben werden kann (siehe Abschnitt 4.2.2 und Abbildung 4.2), kann auch die temperaturabhängige Beweglichkeit der Ladungsträger in der Arrhenius-Darstellung durch Geraden angenähert werden. In Abbildung 4.6 sind die Ladungsträgerkonzentrationen und Beweglichkeiten für unterschiedliche Maximaltemperaturen dargestellt. Die Stei-



**Abbildung 4.6.:** Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit als Funktion der Proben Temperatur in der Arrhenius-Darstellung für unterschiedliche Maximaltemperaturen (siehe Legenden). Dargestellt sind Messungen von (a) einer Nanopartikel-Probe und (b) einer 400 °C-PECVD-Dünnschicht. Ausgleichsgeraden der Ladungsträgerkonzentrationen sind als durchgezogene und der Beweglichkeit als gestrichelte Linien eingezeichnet. In (b) ist erneut die lange Heizzeit bei der 400 °C-PECVD-Dünnschicht mittels Pfeilen eingezeichnet.



**Abbildung 4.7.:** Aktivierungsenergie der Beweglichkeit als Funktion der Maximaltemperatur von einer Nanopartikel-Probe (orange) und den PECVD-Dünn-Schichten (siehe Legende). Jeweils eine Ausgleichsgerade für die Nanopartikel-Probe und für die Dünn-Schichten sind als orange und graue gestrichelte Linien eingezeichnet.

gung der Geraden entspricht einer thermischen Aktivierungsenergie  $E_{\mu}$  der Beweglichkeit, welche auch als aktivierte Beweglichkeit bezeichnet wird. Aufgrund der Übereinstimmung der Beweglichkeiten mit den jeweiligen Ausgleichsgeraden in Abbildung 4.6, wird folgender Zusammenhang verwendet:

$$\mu(T) \propto e^{\frac{-E_{\mu}}{k_B T}}. \quad (4.2)$$

Die Aktivierungsenergien  $E_{\mu}$  der Beweglichkeit sind in Abbildung 4.7 als Funktion der Maximaltemperatur dargestellt. Die Bestimmung der aktivierten Beweglichkeit bei Ladungstransport mittels Hüpfen von kleinen Polaronen (siehe Abschnitt 2.1.8 und Abschnitt 3.1.3) wurde von Jonker *et al.* [58] durch eine zusätzliche Temperaturabhängigkeit  $1/T$  erweitert:

$$\mu(T) \propto \frac{1}{T} \cdot e^{\frac{-E_{\mu}}{k_B T}}. \quad (4.3)$$

Alle Aktivierungsenergien wurden ebenfalls durch diesen Zusammenhang bestimmt (siehe Anhang A.3), was jedoch im untersuchten Temperaturbereich keine qualitative Verbesserung der linearen Ausgleichsgeraden ergab. Daher wird Gleichung 4.2 ohne erweiterten Temperaturterm verwendet. Es ist jedoch anzumerken, dass die mit erweitertem Temperaturterm bestimmten Aktivierungsenergien zwischen 30 meV und 42 meV größer als die in Abbildung 4.7 dargestellten Energien sind.

Während die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit bei der Nanopartikel-Probe relativ konstant um 0,25 eV im untersuchten Maximaltemperaturbereich verläuft, verringert sich

die Aktivierungsenergie der PECVD-Dünn-Schichten von ebenfalls 0,25 eV auf rund 0,1 eV nach einer Maximaltemperatur von 570 K. Wie in Abschnitt 2.1.7 beschrieben, kann eine aktivierte Beweglichkeit vorhandenen Potentialbarrieren zugeschrieben werden. Der Ladungsträgertransport in Hämatit wird durch das Modell des kleinen Polaron-Hüpfens beschrieben (siehe Abschnitt 2.1.8), welches eine Potentialbarriere zwischen dem  $\text{Fe}^{2+}$ -Startzustand und dem  $\text{Fe}^{3+}$ -Zielzustand beinhaltet. Die Höhe dieser Potentialbarriere wurde in bisherigen Veröffentlichungen auf theoretisch 0,1 eV bis 0,19 eV (bei Berücksichtigung des Elektronenspins bis 0,29 eV) bestimmt. Experimentell wurden Aktivierungsenergien der Beweglichkeit von dotiertem Hämatit von 0,1 eV bis 0,17 eV bestimmt (siehe Tabelle 3.2 in Abschnitt 3.1.3). Weil die experimentelle Bestimmung der aktivierten Beweglichkeit bisher ausschließlich an dotiertem oder stark verunreinigtem Hämatit durchgeführt wurde, ist ein direkter Vergleich der theoretisch berechneten und der experimentellen Werte zunächst nicht konsistent.

Wie in Abbildung 4.7 gezeigt, wird die aktivierte Beweglichkeit mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration (mit zunehmender Maximaltemperatur) in den drei untersuchten Dünn-Schicht-Proben verringert. Dass die Nanopartikel-Probe eine nahezu unveränderte aktivierte Beweglichkeit im gleichen Maximaltemperaturbereich aufweist und, dass die absolute Beweglichkeit der Nanopartikel-Probe um rund eine Größenordnung geringer ist als die der Dünn-Schichten (siehe Abbildung 4.5), deutet auf einen Ladungsträgertransport hin, welcher durch eine zusätzliche Potentialbarriere limitiert ist. Es ist naheliegend davon auszugehen, dass an der Kontaktfläche zwischen den Nanopartikeln sich eine Potentialbarriere ausbildet, welche das geschilderte Verhalten verursachen kann. Dafür ist anzunehmen, dass die Höhe dieser Potentialbarriere (bzw. die Wahrscheinlichkeit die Potentialbarriere zu überwinden) durch die Verschiebung der Fermi-Energie zur Leitungsbandkante nicht signifikant verringert wird.

Die absolute Beweglichkeit der Ladungsträger von den Dünn-Schichten unterscheidet sich innerhalb der in Abbildung 4.5 gezeigten Serie insofern, dass die bei 400 °C abgeschiedene Dünn-Schicht über einen weiten Maximaltemperaturbereich eine um mehr als eine Größenordnung höhere Beweglichkeit aufweist als die zwei Dünn-Schichten mit geringerer Depositionstemperatur. Wie zuvor erwähnt, ist anhand von Elektronenmikroskopie Aufnahmen die 400 °C-PECVD-Probe kompakter im Vergleich zu den anderen zwei Proben [188]. Eine SEM-Aufnahme des Querschnitts einer 200 °C- und einer 400 °C-PECVD-Probe ist im Anhang A.4 dargestellt. Es ist davon auszugehen, dass die 20 °C- und die 200 °C-PECVD-Dünn-Schichten eine höhere Anzahl von Korngrenzen aufweisen, welche von den Ladungsträgern überwunden werden müssen. Daher kann die geringere absolute Beweglichkeit auf eine häufigere Streuung an Korngrenzen zurückgeführt werden. Insbesondere wird diese Schlussfolgerung durch die vergleichbare Aktivierungsenergie der Beweglichkeit bei allen Dünn-Schichten unterstützt. Die Art der Potentialbarriere, welche den Ladungstransport in den Dünn-Schichten limitiert, ist demnach bei den drei untersuchten Dünn-Schichten identisch. Lediglich die Anzahl der Barrieren beim makroskopischen Ladungstransport unterscheidet sich.

**Abbildung 4.8.:** Schematische Darstellung der Leitungsbandkante  $E_C$  für Potentialbarrieren (a,b) an den Korngrenzen der PECVD-Dünn-Schichten und (c,d) an der Kontaktfläche der Nanopartikel. Die Form der Potentialbarriere an einer Korngrenze basiert auf den für polykristallines Silizium entwickelten Modellen [42–46]. (a) und (b): Wie in Abschnitt 2.1.7 erklärt, kann die Abnahme der relativen Höhe  $E_{\text{rel}}$  der Potentialbarriere im Bezug zur Fermi-Energie  $E_F$  bei zunehmender Ladungsträgerkonzentration mit einer erhöhten Beweglichkeit der Ladungsträger als auch mit einer Verringerung der Aktivierungsenergie der Beweglichkeit korreliert werden. Wie in Abschnitt 4.2.5 gezeigt werden konnte, gilt dieser Zusammenhang jedoch nicht für die Potentialbarrieren innerhalb von Eisenoxid-Nanopartikel-Schichten. Daher wurde in (c) und (d) eine rechteckige Form der Potentialbarriere angenommen, dessen Breite  $W$  nicht signifikant von der Ladungsträgerkonzentration und somit von der Lage der Fermi-Energie abhängt.

Die limitierende Potentialbarriere für den Ladungstransport kann daher nicht der Barriere im Modell des Polaron-Hüpfens entsprechen, da diese Barriere den mikroskopischen Ladungstransport (von einem Eisenatom zum nächsten) beeinflusst. Dementsprechend sei erneut darauf verwiesen, dass keine der hier präsentierten Werte der Aktivierungsenergie der Beweglichkeit einer Potentialbarriere im Modell des kleinen Polaron-Hüpfens zugeordnet werden sollte.

Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 4.8 der Verlauf der Leitungsbandkante für die hergeleiteten Fälle skizziert. Die Potentialbarrieren in (a) und (b) stellen den Verlauf der Leitungsbandkante am jeweiligen Ort einer Korngrenze für unterschiedliche Lagen der Fermi-Energie dar (siehe Abschnitt 2.1.7). Kurz beschrieben, wird die Breite der Raumladungszone um die Korngrenze, welche sich direkt in der Breite  $W_{1,2}$  der Potentialbarriere widerspiegelt, infolge einer höheren Ladungsträgerkonzentration verringert. Dies erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass Elektronen die Potentialbarriere überwinden (durchdringen) und steigert somit die Beweglichkeit der Ladungsträger (siehe auch [42–46]). Die thermische Aktivierungsenergie der Beweglichkeit wird ebenfalls infolge einer schmaleren Potentialbarriere verringert. An dieser Stelle sei erneut erwähnt, dass in diesem Bild der Abstand der Korngrenzen zueinander (die Korngröße) als ausreichend groß angesehen wird und daher die Leitungsbandkante zwischen den Potentialbarrieren für einen breiten

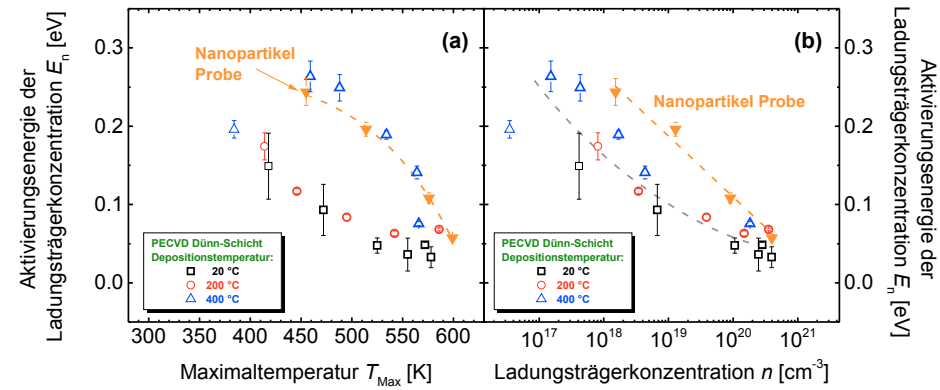
Bereich einen flachen Verlauf aufweist. Aufgrund des vergleichbaren Verhaltens der aktivierten Beweglichkeit bei zunehmender Sauerstofffehlstellendotierung der drei untersuchten Hämatit-Dünn-Schichten kann diese Form der Potentialbarriere angenommen werden. Die höhere absolute Beweglichkeit der 400 °C-PECVD-Probe kann dabei durch einen breiteren Abstand (nicht dargestellt in Abbildung 4.8) und somit einer geringeren Anzahl der Potentialbarrieren erklärt werden.

Im Falle des Ladungstransportes von einem Nanopartikel zum nächsten ist in Abbildung 4.8(c) und (d) eine rechteckige Form der Potentialbarriere am Ort der Kontaktfläche gezeichnet. Wie in diesem Abschnitt hergeleitet wurde, wird der Ladungsträgertransport über diese Potentialbarriere hinweg nur geringfügig von einer erhöhten Ladungsträgerkonzentration beeinflusst. Dementsprechend ist anzunehmen, dass die Breite  $W$  der Potentialbarriere infolge der zunehmenden Sauerstofffehlstellendotierung unverändert bleibt. Die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit ist in diesem Bild folglich überwiegend auf eine thermische Überwindung der Potentialbarriere zurückzuführen. Dieses Bild wird bei der Diskussion des Ladungsträgertransports in Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichten in Abschnitt 5.2.5 erneut aufgegriffen werden.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass die elektrischen Transporteigenschaften der untersuchten Hämatit-Proben zumindest eine Abschätzung der maximalen Höhe der Potentialbarriere im Modell des kleinen Polaron-Hüpfens liefern. Es ist davon auszugehen, dass die Höhe der Potentialbarrieren für diesen Fundamentalmechanismus des Ladungsträgertransport geringer als die genannten Aktivierungsenergien der Beweglichkeit sind. Inwieweit die Höhe der Potentialbarriere im Modell des kleinen Polaron-Hüpfens bei Hämatit von der Lage der Fermi-Energie beeinflusst wird, ist nach bisherigem Kenntnisstand nicht untersucht worden. Aufgrund der zuvor erwähnten Ergebnisse der theoretisch berechneten Höhe von 0,1 eV, 0,14 eV, 0,19 eV bis zu 0,29 eV ist jedoch davon auszugehen, dass entweder diese Potentialbarrierenhöhe mit steigender Ladungsträgerkonzentration ebenfalls abnimmt, da sonst diese Barrierenhöhe den Ladungstransport bei ansteigender Fermi-Energie bei gegebener Ladungsträgerkonzentration limitiert hätte, oder die Potentialbarrierenhöhe liegt noch unterhalb der berechneten Werte. Dementsprechend wäre die Messung an einem hochreinen Hämatit-Einkristall von bedeutenden Interesse, um einen fundierten experimentellen Referenzwert für weitere theoretische Berechnungen zu liefern. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass für eine belastbare Bestimmung der Thermospannung von dementsprechend hochreinen Hämatit-Einkristallen eine experimentelle Herausforderung gegeben sein dürfte.

Um das bisher entstandene Bild der Potentialbarrieren, welche den Ladungsträgertransport limitieren und im Falle der polykristallinen Dünn-Schichten mit der Ladungsträgerkonzentration korrelieren, um die energetische Lage der Fermi-Energie zu erweitern, wird im Folgenden die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration näher untersucht.

Neben der Beweglichkeit ist in Abbildung 4.6 ebenfalls die Ladungsträgerkonzentration als Funktion der Messtemperatur aufgetragen. Analog zur Bestimmung der Aktivierungs-



**Abbildung 4.9.:** Aktivierungsenergie  $E_n$  der Ladungsträgerkonzentration, welche aus Abbildung 4.6 ermittelt wurden, einer Hämatit-Nanopartikel-Schicht (orange) und drei bei unterschiedlicher Depositionstemperatur mittels PECVD hergestellten Hämatit-Dünnschichten (siehe Legende) als Funktion (a) der Maximaltemperatur und (b) der Ladungsträgerkonzentration.

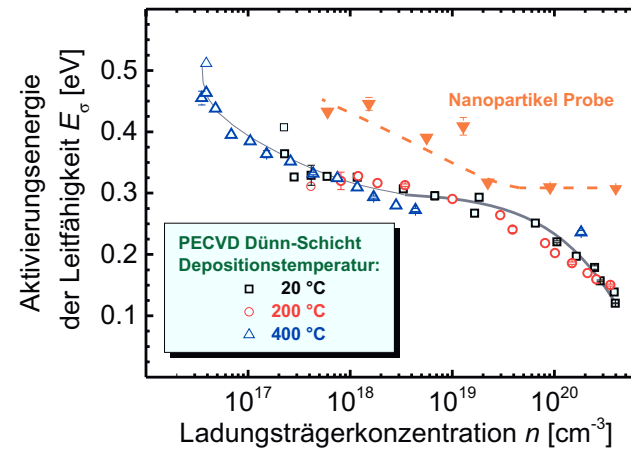
energie der Beweglichkeit (siehe Gleichung 4.2) kann dementsprechend eine Aktivierungsenergie  $E_n$  der Ladungsträgerkonzentration ermittelt werden. Diese Aktivierungsenergie der Ladungsträgerkonzentration kann dem energetischen Abstand zwischen der Leitungsbandkante und der Lage der Fermi-Energie ( $E_C - E_F$ ) zugeordnet werden. In Abbildung 4.9(a) ist die ermittelte Aktivierungsenergie der Ladungsträgerkonzentration als Funktion der Maximaltemperatur sowohl der drei untersuchten PECVD-Dünnschichten (siehe Legende) als auch der Nanopartikel-Schicht (orange) dargestellt. Zunächst ist der Abbildung zu entnehmen, dass sowohl die 20 °C-PECVD-Probe als auch die 200 °C-PECVD-Probe eine zueinander vergleichbare Abnahme der Aktivierungsenergie der Ladungsträgerkonzentration von rund 0,15 eV bei einer Maximaltemperatur von rund 400 K auf rund 0,05 eV nach einer Maximaltemperatur von rund 580 K aufweisen. Die Aktivierungsenergie der Ladungsträgerkonzentration ( $E_n$ ) der 400 °C-PECVD-Probe weist zunächst einen Wert von 0,2 eV ( $T_{\text{Max}} = 388$  K) auf. Da  $E_n$  jedoch bei den Maximaltemperaturen von 460 K und 490 K rund 0,25 eV beträgt, und mit steigender Maximaltemperatur bis auf einen Wert unter 0,1 eV abnimmt, lässt sich schlussfolgern, dass die Bestimmung der Aktivierungsenergie der Ladungsträgerkonzentration für den ersten Datenpunkt eine größere Unsicherheit zugeschrieben werden sollte als durch den angegebenen Fehlerbalken dargestellt ist. Die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit der Nanopartikel-Schicht beträgt bei der Maximaltemperatur von 455 K rund 0,25 eV und verringert sich ebenfalls infolge steigender Maximaltemperatur bis auf rund 0,06 eV.

Da wie in Abbildung 4.5 gezeigt wurde, die Ladungsträgerkonzentration der 400 °C-PECVD-Probe über einen weiten Maximaltemperaturbereich rund eine Größenordnung geringer als die bei niedriger Depositionstemperatur hergestellten PECVD-Dünnschichten ist, ist ein direkter Vergleich der Aktivierungsenergien der Ladungsträgerkonzentrationen als Funktion der Maximaltemperatur ungeeignet. Daher ist in Abbildung

4.9(b) die Aktivierungsenergie der Ladungsträgerkonzentration als Funktion der absoluten Ladungsträgerkonzentrationen (aus Abbildung 4.5) aufgetragen. Anhand dieser Darstellungsweise ist im Rahmen der Unsicherheit der Bestimmung von  $E_n$  ein annähernd vergleichbarer Verlauf der Aktivierungsenergie der Ladungsträgerkonzentration infolge der zunehmenden Dotierung durch Sauerstofffehlstellen (steigender Maximaltemperatur) der PECVD-Dünn-Schichten zu beobachten (grau gestrichelte Linie). Der Verlauf der Aktivierungsenergie der Ladungsträgerkonzentration der Nanopartikel-Schicht (orange gestrichelte Linie) ist dazu leicht verschoben. An dieser Stelle ist jedoch aufgrund der genannten Unsicherheit der Bestimmung der angegebenen Werte eine klare Unterscheidung des Verlaufs nicht zweifelsfrei möglich. Des Weiteren sei wiederholt angemerkt, dass die Bestimmung der absoluten Ladungsträgerkonzentration zumindest für Werte oberhalb von  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  als nicht ausreichend belastbar einzuschätzen sind. Insbesondere ist aufgrund der konstanten Thermokraft als Funktion der Messtemperatur (siehe Abbildung 4.4) bei Maximaltemperaturen oberhalb von 590 K der Nanopartikel-Schicht und rund 530 K der 200 °C-PECVD-Probe eine Aktivierungsenergie der Ladungsträgerkonzentration von 0 eV zu erwarten. Dementsprechend ist davon auszugehen, dass die in Abbildung 4.9 bei Ladungsträgerkonzentrationen oberhalb von  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  angegebenen Werte für  $E_n$  von rund 0,05 eV womöglich auf die Annahme einer temperaturabhängigen effektiven Zustandsdichte (siehe Abschnitt 2.1.5) zurückzuführen sind.

Die bisherige Beschreibung, dass der Abstand der Fermi-Energie zur Leitungsbandkante infolge der gestiegenen Ladungsträgerkonzentration durch eine Dotierung durch eine zunehmende Bildung von Sauerstofffehlstellen mit steigender Temperaturbehandlung der untersuchten Proben (sowohl der Nanopartikel-Schichten als auch der polykristallinen Dünn-Schichten) von rund 0,2 eV bis 0,25 eV bis (vermutlich) unter 0,05 eV verringert wird, ist jedoch weiterhin plausibel. Der Unterschied des makroskopischen Ladungsträgertransports in der Nanopartikel-Schicht gegenüber den polykristallinen Dünn-Schichten besteht daher weiterhin in der Art der limitierenden Potentialbarriere, welche in Abbildung 4.8 schematisch dargestellt ist.

Dementsprechend ist zu schlussfolgern, dass der den Ladungsträgertransport limitierende Mechanismus als Funktion der Ladungsträgerkonzentration in den drei untersuchten polykristallinen Dünn-Schichten identisch ist, obwohl die Morphologie aufgrund der unterschiedlichen Depositionstemperatur und dadurch die beschriebene absolute Beweglichkeit der Ladungsträger variiert. Im Gegensatz dazu wurde gezeigt, dass der den Ladungsträgertransport limitierende Mechanismus in den Nanopartikel-Schichten keine signifikante Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration aufweist. Die Aktivierungsenergie  $E_\sigma$  der Leitfähigkeit ist zuvor in Abbildung 4.3 als Funktion der Maximaltemperatur dargestellt worden. Dabei wich insbesondere die 400 °C-PECVD-Probe von den Dünn-Schichten ab, welche bei einer niedrigeren Depositionstemperatur abgeschieden wurden. Aufgrund der beschriebenen Schlussfolgerung ist zu erwarten, dass wenn die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit als Funktion der Ladungsträgerkonzentration der untersuchten Proben aufgetragen wird, zum einen die polykristallinen Dünn-Schichten vergleichbar untereinander sein sollten und zum anderen eine deutliche Unterscheidung zwischen Nanopartikel-Schicht und polykristalliner Dünn-Schicht zu beobachten sein muss. Daher sei abschließend für



**Abbildung 4.10.:** Aktivierungsenergie  $E_{\sigma}$  der Leitfähigkeit aus Abbildung 4.3 einer Hämatit-Nanopartikel-Schicht (orange) und drei bei unterschiedlicher Depositionstemperatur mittels PECVD hergestellten Hämatit-Dünnschichten (siehe Legende) als Funktion der Ladungsträgerkonzentration.

diesen Abschnitt die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit aus Abbildung 4.3 hier als Funktion der Ladungsträgerkonzentration dargestellt.

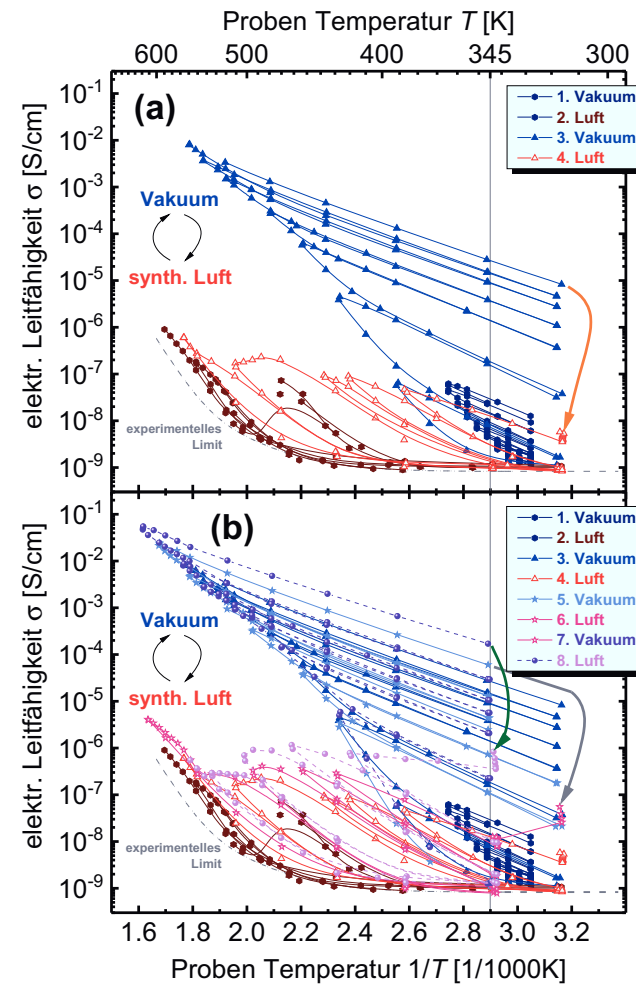
Es ist der Abbildung 4.10 zu entnehmen, dass die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit der drei untersuchten Dünnschichten als Funktion der Ladungsträgerkonzentration eine nahezu identische Abnahme von rund 0,5 eV bei  $n \cong 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  bis unter 0,2 eV bei  $n > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  aufweist. Im Gegensatz dazu beträgt die Aktivierungsenergie der Nanopartikel-Schicht bei Ladungsträgerkonzentrationen unterhalb von  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  rund 0,45 eV und verringert sich bei  $n \geq 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  auf rund 0,3 eV. Dementsprechend ist die aufgestellte Erwartung bestätigt, dass der Ladungsträgertransport in den drei untersuchten polykristallinen Dünnschichten zunächst vergleichbar zueinander ist und des Weiteren maßgeblich durch die Ladungsträgerkonzentration und somit durch eine Sauerstofffehlstellen-Dotierung des Materials bestimmt werden kann. Im Gegensatz dazu wird der Ladungsträgertransport in den Nanopartikel-Schichten durch eine Potentialbarriere an den Kontaktflächen der Nanopartikel limitiert, welche im Vergleich zu den Dünnschichten jedoch nicht durch eine zunehmende Sauerstofffehlstellen-Dotierung und der somit erhöhten Ladungsträgerkonzentration beeinflusst werden kann. Die Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit der Nanopartikel-Schichten wird demnach maßgeblich durch die Steigerung der Ladungsträgerkonzentration infolge der Sauerstofffehlstellen-Dotierung verursacht. Dementsprechend wird im folgenden Abschnitt die elektrische Leitfähigkeit hauptsächlich auf die Ladungsträgerkonzentration zurückgeführt und von einer zeitaufwendigen Bestimmung der Thermokraft abgesehen.

#### 4.2.6. Einfluss der Atmosphäre auf die Leitfähigkeit

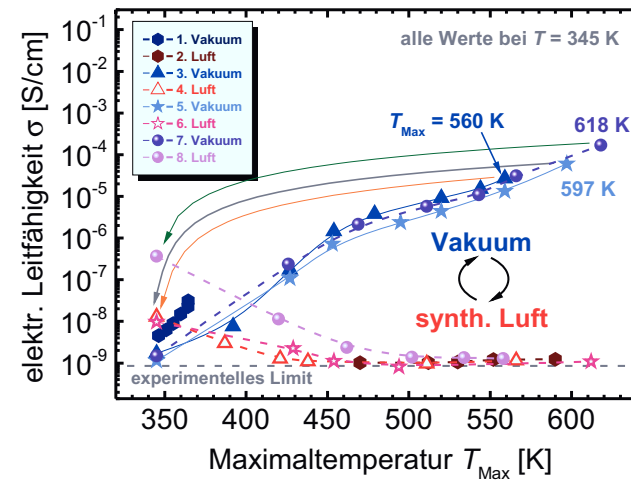
Die bisherigen Ergebnisse dieses Kapitels zeigen einen kontinuierlichen Anstieg der Leitfähigkeit bei einer Temperaturbehandlung unter Vakuumbedingungen, welcher maßgeblich durch eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration verursacht wird. Dies wird auf eine steigende Konzentration von Sauerstofffehlstellen unter reduzierender Atmosphäre und der dadurch verursachten Dotierung des Materials durch die Bildung von  $\text{Fe}^{2+}$ -Zuständen erklärt. Im Umkehrschluss ist demnach zu vermuten, dass die Wiederbesetzung der Sauerstofffehlstellen mit Sauerstoffatomen eine Reduzierung der Leitfähigkeit bewirken würde. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurden Leitfähigkeitsmessungen abwechselnd in Vakuum bei einem Basisdruck von rund  $10^{-6}$  mbar und in synthetischer Luft (80 %  $\text{N}_2$  + 20 %  $\text{O}_2$ ) bei einem Druck von rund 500 mbar ( $\approx 0,5$  atm.) durchgeführt. Dabei wurde ein mehrfacher Messzyklus mit schrittweise steigender Maximaltemperatur (vergleichbar mit Abschnitt 4.2.1, im Folgenden als Lauf bezeichnet) bis zu einer Endtemperatur (die größte Maximaltemperatur eines Laufs) durchgeführt und anschließend die synth. Luft bei Raumtemperatur in den Aufbau eingefüllt.

Abbildung 4.11 zeigt insgesamt acht Läufe, welche alternierend in Vakuum und in Luft durchgeführt wurden. Die ersten vier Läufe sind zwecks besserer Übersicht in (a) und alle acht in (b) dargestellt. Die Läufe in Vakuum sind durch bläuliche und in Luft durch rötliche Farben gekennzeichnet, welche in der jeweiligen Legende chronologisch aufgelistet sind. Der erste Lauf diente der Bestimmung der Mindesttemperatur, bei welcher eine Erhöhung der Leitfähigkeit festzustellen ist (eine detailliertere Darstellung des ersten Laufs ist im Anhang A.5 gegeben). Die Mindesttemperatur wurde dabei auf 337 K bestimmt. Der zweite Lauf wurde in Luft bis zu einer Endtemperatur von 590 K durchgeführt, wodurch die Leitfähigkeit im Bereich von rund 320 K bis 450 K auf das experimentelle Limit (circa  $10^{-9}$  S/cm bei  $T < 400$  K) abgesenkt wurde. Das untere experimentelle Messlimit wurde durch die Messung eines gereinigten Quarz-Glas-Substrates ermittelt. Im Bereich von 450 K bis 590 K steigt die Leitfähigkeit auf bis zu  $10^{-6}$  S/cm. Der dritte Lauf in Vakuum (blaue Dreiecke) wurde bis zu einer Endtemperatur von 560 K durchgeführt, was zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit auf  $8,3 \times 10^{-6}$  S/cm (bei 320 K) führte. Während der Befüllung des Aufbaus mit synth. Luft bei Raumtemperatur und der anschließenden Temperaturerhöhung auf 320 K fiel die Leitfähigkeit innerhalb von 20 Minuten um rund drei Größenordnungen auf  $5,7 \times 10^{-9}$  S/cm, was in der Abbildung 4.11(a) durch einen orangefarbenen Pfeil gekennzeichnet ist. Die Leitfähigkeit wurde anschließend etwa zwei Stunden lang bei rund 320 K mehrfach gemessen, wobei eine weitere Abnahme der Leitfähigkeit auf  $3,7 \times 10^{-9}$  S/cm festzustellen war. Während des vierten Laufs in Luft (rote Dreiecke) fiel die Leitfähigkeit sukzessive bis auf das experimentelle Limit des Aufbaus.

Damit ist die These bestätigt, dass eine Temperaturbehandlung unter oxidierender Atmosphäre eine reversible Verringerung, der zuvor gesteigerten Leitfähigkeit unter reduzierender Atmosphäre, verursacht. Um die Reversibilität des Prozesses zu überprüfen, wurden anschließend vier weitere Läufe durchgeführt. Nach dem fünften Lauf in Vakuum (hellblaue Sterne) mit einer Endtemperatur von 597 K ist der Abfall der Leitfähigkeit während der Befüllung des Aufbaus mit Luft durch einen grauen Pfeil in Abbildung 4.11 gekenn-



**Abbildung 4.11.:** Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Proben Temperatur in der Arrhenius-Darstellung einer Nanopartikel-Probe unter alternierender Atmosphäre. Ein mehrfacher Messzyklus mit schrittweise steigender Maximaltemperatur (ein sogenannter Lauf) wurde insgesamt achtmal wiederholt. Zwecks besserer Übersicht sind in (a) die ersten vier und in (b) alle acht Läufe dargestellt. Nachdem der erste Lauf (blaue Hexagone) in Vakuum abgeschlossen war, wurde trockene synthetische Luft (80 %  $N_2$  + 20 %  $O_2$ ) bis zu einem Druck von rund 500 mbar in den Aufbau gefüllt (siehe Anhang A.5 für eine vergrößerte Darstellung des ersten Laufs). Anschließend wurde der zweite Lauf (braune Hexagone) in synthetischen Luft durchgeführt. Der dritte Lauf (blaue Dreiecke) wurde wieder in Vakuum ausgeführt wonach erneut Luft in den Aufbau eingelassen und der vierte Lauf (rote Dreiecke) ausgeführt wurde. Zusammen mit den ersten vier Läufen sind der fünfte Lauf (hellblaue Sterne), sechste Lauf (pinke Sterne), siebte Lauf (violette Kreise) und achte Lauf (magenta Kreise) in (b) dargestellt. Der Abfall der Leitfähigkeit zwischen den Läufen in Vakuum zum jeweils nächsten Lauf in Luft sind durch Pfeilen dargestellt. Das untere experimentelle Messlimit ist als graue gestrichelte Linie dargestellt. Des Weiteren ist die Messtemperatur von 345 K als vertikale Linie eingezeichnet, bei welcher die Auswertung in Abbildung 4.12 durchgeführt wird.



**Abbildung 4.12.:** Elektrische Leitfähigkeit einer Nanopartikel-Probe bei einer Temperatur von 345 K als Funktion der Maximaltemperatur unter alternierender Atmosphäre (siehe Abbildung 4.11 für die zugehörige Beschreibung des Messablaufs). Die Endtemperatur eines Laufs in Vakuum betrug jeweils 560 K für den dritten, 597 K für den fünften und 618 K für den siebten Lauf. Der Wechsel von Vakuum zur synth. Luft-Atmosphäre zwischen dem dritten und vierten Lauf ist als oranger Pfeil, zwischen dem fünften und dem sechsten Lauf als grauer Pfeil und zwischen dem siebten und achten Lauf als grüner Pfeil eingezeichnet.

zeichnet. Zwischen dem siebten Lauf in Vakuum mit einer Endtemperatur von 618 K und dem letzten Lauf in Luft ist der Abfall durch einen grünen Pfeil gekennzeichnet.

Für eine übersichtlichere Darstellung des Verhaltens während der Reduzierung bzw. der Re-Oxidation der Hämatit-Nanopartikel wurden die Leitfähigkeiten aller acht Läufe bei einer Temperatur von 345 K als Funktion der Maximaltemperatur in Abbildung 4.12 aufgetragen. Der Abfall der Leitfähigkeit während bzw. nach der Befüllung des Aufbaus mit Luft, im Anschluss an den jeweiligen Lauf in Vakuum, ist erneut mit Pfeilen gekennzeichnet. Hierbei wird insbesondere eine unterschiedliche Re-Oxidation des letzten Laufs (magenta Kreise) im Vergleich zu den vorherigen Läufen in Luft (rote Dreiecke und pinke Sterne) deutlich. Die mutmaßlich abgeschlossene Re-Oxidation vom Hämatit bzw. die Verminderung der zuvor gesteigerten Leitfähigkeit auf das experimentelle Limit erfolgt erst bei einer höheren Maximaltemperatur von rund 530 K, und nicht wie bei den vorherigen Läufen bei rund 450 K. Dies kann einen Hinweis darauf sein, dass die Reduzierung des Hämatits bei einer Temperaturbehandlung in Vakuum mit einer Maximaltemperatur von 618 K über die Bildung von Sauerstofffehlstellen hinausgeht und womöglich eine Rekonstruktion des Kristallgitters stattfindet. Diese Rekonstruktion des Kristallgitters wäre zum Beispiel eine partielle Phasenumwandlung der Nanopartikel von der Hämatit in die Magnetit-Phase ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) des Eisenoxids. Eine Phasenumwandlung durch Reduktion von Hämatit in Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) kann ausgeschlossen werden, weil die Maghemit-Phase

**Abbildung 4.13.:** Mögliche Phasenumwandlungen von Eisenoxid

die vollständig oxidierte Magnetit-Phase darstellt. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 4.13 veranschaulicht. Maghemit kann sich demnach ausschließlich durch die Oxidation von Magnetit bilden. Die Identifizierung der Eisenoxid-Phasen wird im nächsten Abschnitt anhand von optischen Charakterisierungsmethoden erfolgen.

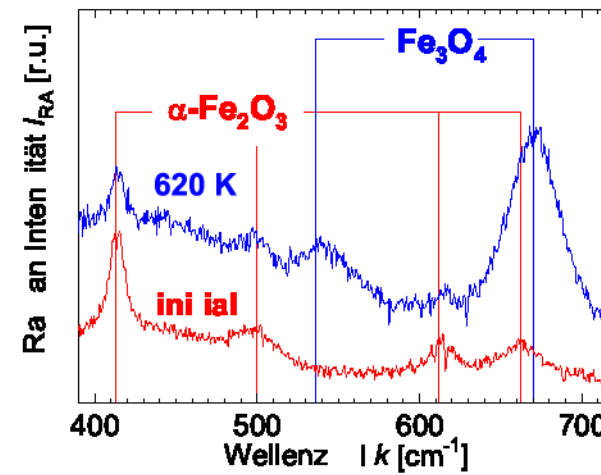
### 4.3. Optische Charakterisierung von temperaturbehandelten Eisenoxid-Nanopartikeln

In Abbildung 4.14 sind Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen der Hämatit-Nanopartikel-Schicht (a) unbehandelt und direkt nach der Auftragung auf ein Zinkoxid-Substrat und (b) nach der Temperaturbehandlung während der Leitfähigkeitsmessung mit einer Maximaltemperatur von 620 K dargestellt. Die eingesetzten Grafiken sind Fotografien derselben Probe vor und nach der Temperaturbehandlung. Es ist zu erkennen dass die Form und die Größe der Nanopartikel keine signifikante Veränderung aufweisen, während sich die Farbe der Probe von dem hämatittypischen Orange in ein dunkles Braun geändert hat. Die Farbveränderung weist auf eine Materialveränderung mit stärkerer Absorption des sichtbaren Lichtspektrums hin. Eine vergleichbare Beobachtung wurde von Stone *et al.* berichtet, bei der Hämatit-Puder nach einer Hochtemperaturbehandlung (1200 °C) als „schwarzes Hämatit“ interpretiert wurde [95, 190]. Das „schwarze Hämatit“ bestünde dabei aus roten Partikeln, welche mit einer „hoch leitfähigen schwarzen Schicht“ überzogen sei. Basierend auf der Veröffentlichung von Cornell und Schwertmann ist die dunkelbraune Farbe ein Hinweis auf die Bildung von Magnetit [66]. Um die Phase der Eisenoxid-Nanopartikel zu identifizieren, wurden Raman-Messungen durchgeführt, welche im folgenden Abschnitt dargestellt sind.

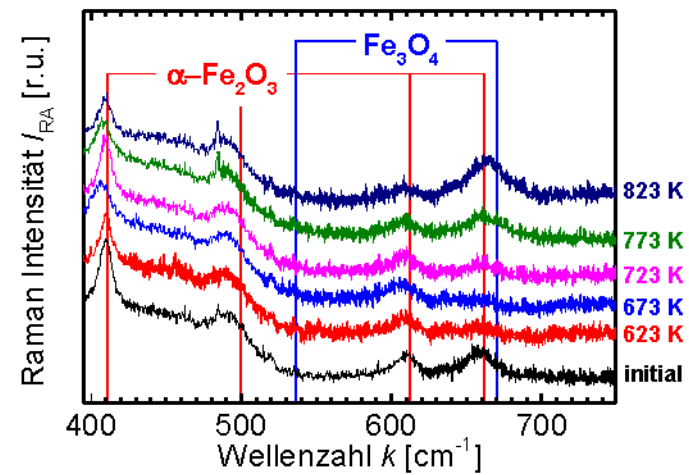
**Abbildung 4.14.:** Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von Hämatit-Nanopartikeln (a) unbehandelt und (b) nach einer Leitfähigkeitsmessung in Vakuum mit einer Maximaltemperatur von 620 K. Die eingesetzten Grafiken sind Fotografien der selben Probe vor und nach der Temperaturbehandlung.

#### 4.3.1. Raman-Spektroskopie

Abbildung 4.15 zeigt Raman-Messungen von derselben Nanopartikel-Probe, welche auf den Fotografien in Abbildung 4.14 zu sehen ist, vor der Leitfähigkeitsmessung (rot) und nach der Temperaturbehandlung in Vakuum bis zu 620 K (blau). Die unbehandelte (initiale) Nanopartikel-Schicht weist Raman-Moden bei Wellenzahlen von 413, 500, 612, und 662  $\text{cm}^{-1}$  (rote vertikale Linien) auf, welche für Hämatit erwartet werden [25, 191–198,



**Abbildung 4.15.:** Raman-Spektroskopie an einer Hämatit-Nanopartikel-Probe vor der Leitfähigkeitsmessung (rot) und nach der Leitfähigkeitsmessung in Vakuum mit einer Maximaltemperatur von 620 K (blau, siehe Abschnitt 4.2). Referenzwerte für Raman-Moden von Hämatit sind durch vertikale rote Linien und Referenzwerte von Magnetit durch vertikale blaue Linien eingezeichnet [25, 191–200].



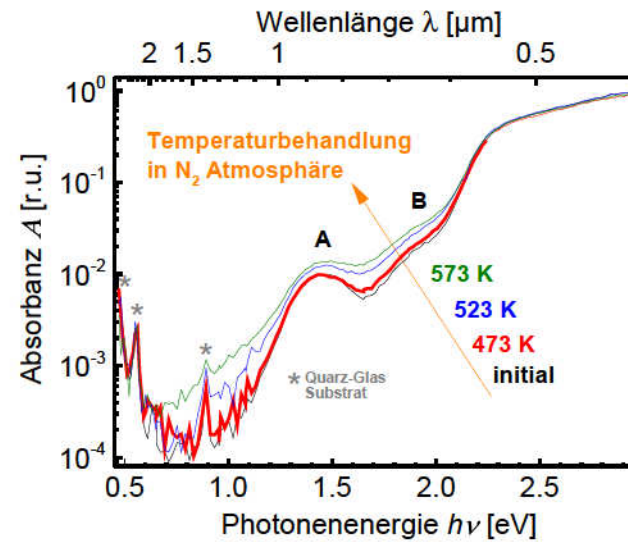
**Abbildung 4.16.:** Raman-Spektroskopie an einer Hämatit-Nanopartikel-Probe, welche in einem Ofen bei einem Vakuum-Basisdruck von  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  mbar schrittweise geheizt wurde. Die Raman-Messungen wurden jeweils bei Raumtemperatur durchgeführt. Das Vakuum wurde zwischen den Messungen und der Temperaturbehandlung nicht unterbrochen. Eingezeichnet sind Referenzwerte von Raman-Moden für Hämatit (rot) und Magnetit (blau) [25, 191–201].

201]. Nach der Temperaturbehandlung treten zwei zusätzliche Raman-Peaks bei 536 und 670  $\text{cm}^{-1}$  auf, welche für die Magnetit-Phase von Eisenoxid bekannt sind [25, 191, 193, 194, 199–201]. Die Temperaturbehandlung während der Leitfähigkeitsmessung wurde bei einem Vakuum-Basisdruck zwischen  $10^{-6}$  mbar und  $10^{-7}$  mbar durchgeführt. Anschließend wurde die Raman-Messung unter Laboratmosphäre vorgenommen. Um die kritische Temperatur der Phasenumwandlung von Hämatit in Magnetit genauer untersuchen zu können, wurde eine weitere Raman-Messung durchgeführt. Hierbei wurde die Temperaturbehandlung in einem Vakuumofen vorgenommen, welcher mit einer Glasplatte abgedeckt war, sodass die Raman-Messung ohne einen Bruch der Vakuumbedingung durchgeführt werden konnte. Der Vakuum-Basisdruck dieses Ofens lag jedoch zwischen  $10^{-2}$  mbar und  $10^{-3}$  mbar, was einen um rund vier Größenordnungen höheren Sauerstoffpartialdruck gegenüber dem Leitfähigkeitsmessplatz bedeutet. Die Raman-Messungen wurden an einer zu den verwendeten Proben für die Leitfähigkeitsmessungen vergleichbaren Hämatit-Nanopartikel-Schicht auf einem Quarz-Glas-Substrat durchgeführt. Die Probe wurde bei einer gegebenen Temperatur für rund eine Stunde geheizt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt, wonach die Raman-Messung erfolgte. Die Proben temperatur wurde dabei mittels eines aufgeklebten Thermoelements (identisch zu dem in Abschnitt 2.2.1 beschriebenem) ermittelt.

Die Ergebnisse der Raman-Messungen sind in Abbildung 4.16 abgebildet. Die bekannten Raman-Moden von Hämatit und Magnetit sind wieder als vertikale Linien eingezeichnet. Die initiale Probe weist erneut die erwarteten Raman-Moden von Hämatit auf. Beim Vergleich der Raman-Spektren nach einer Temperaturbehandlung bei 773 K (grüne Linie) und bei 823 K (dunkelblaue Linie) scheint zunächst der Anstieg der Intensität bei der Wellenzahl von 670  $\text{cm}^{-1}$  eine Phasenumwandlung anzudeuten. Jedoch würde das gezeigte Verhältnis der Intensitäten der erwarteten Moden bei 536 und 670  $\text{cm}^{-1}$  aus Abbildung 4.15 eine detektierbare Intensität bei 536  $\text{cm}^{-1}$  erwarten lassen, was jedoch nicht zu erkennen ist. Daher ist festzuhalten, dass bei einem Vakuum-Basisdruck zwischen  $10^{-2}$  mbar und  $10^{-3}$  mbar und einer Temperaturbehandlung bis zu 823 K mittels Raman-Spektroskopie kein messbarer Anteil von Magnetit zu detektieren ist. Im Gegensatz dazu lässt sich nach einer Temperaturbehandlung von bis zu 620 K bei einem Vakuum-Basisdruck zwischen  $10^{-6}$  mbar und  $10^{-7}$  mbar die Magnetit-Phase von Eisenoxid zweifelsfrei nachweisen (siehe Abbildung 4.15).

##### 4.3.2. Photothermische Deflektionsspektroskopie

Die bisherigen Ergebnisse aus Abschnitt 4.2.6 und Abschnitt 4.3.1 grenzen die Temperatur der Phasenumwandlung von Hämatit in Magnetit auf einen Bereich unter 620 K ein (bei einem Vakuum-Basisdruck zwischen  $10^{-7}$  mbar und  $10^{-6}$  mbar) und geben einen Hinweis auf eine Umwandlung bei einer Maximaltemperatur von 618 K (im gleichen Druckbereich). Bei geringeren Temperaturen oder einem höheren Sauerstoffpartialdruck ist davon auszugehen, dass sich Sauerstofffehlstellen im Hämatit bilden. Da diese Punktdefekte Photonen mit einer geringeren Energie als die optische Bandlücke absorbieren können, wurden hochsensitive Absorptionsmessungen (PDS, siehe Abschnitt 2.2.2) an einer Nanopartikel-Probe



**Abbildung 4.17.:** Absorbanz einer Hämatit-Nanopartikel-Schicht, welche mit schrittweise steigender Temperatur in Stickstoffatmosphäre behandelt wurde. Der Sauerstoffpartialdruck der Stickstoffatmosphäre entspricht einem Vakuum-Basisdruck von rund  $10^{-3}$  mbar. Die Absorbanz wurde mit Photothermischer Deflektionsspektroskopie (PDS) ermittelt. Bei Photonenenergien unterhalb von 1 eV sind die charakteristischen Absorptionen vom Quarz-Glas-Substrat durch Sternchen gekennzeichnet. Zwischen 1 eV und 2 eV steigt die Absorbanz mit einem Peak bei 1,4 eV und einer Schulter bei 1,9 eV (Markierung A und B), welche dem charakteristischen optischen Übergang der  $\text{Fe}^{3+}$  d-Elektronen zugeordnet werden kann [25]. Oberhalb von 2,1 eV findet die Fundamental-Absorption über die Bandlücke von Hämatit statt. Mit steigender Temperaturbehandlung (oranger Pfeil) lässt sich eine erhöhte Absorption unterhalb der Bandlücke feststellen, welche der zunehmenden Bildung von nativen Punktdefekten (zum Beispiel Sauerstofffehlstellen) zuzuordnen ist.

durchgeführt. Die selbe Nanopartikel-Schicht wurde mit schrittweise steigender Temperatur unter Stickstoffatmosphäre geheizt und jeweils anschließend (ohne einen Bruch der inerten Bedingungen) PDS-Messungen durchgeführt. Die Temperaturbehandlung erfolgte unter Stickstoffatmosphäre mit einem Sauerstoffgehalt von unter einem Teilchen pro einer Million Teilchen ( $<1$  ppm), was einem Sauerstoffpartialdruck bei einem Vakuum-Basisdruck von rund  $10^{-3}$  mbar entspricht. Die gemessene Intensität des PDS-Signals wurde auf das Maximum der jeweiligen Messung normiert, was der Absorbanz des Materials entspricht.

Das Ergebnis ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Bei Photonenenergien unterhalb von 1 eV sind charakteristische Absorptionen vom Quarz-Glas-Substrat zu erkennen (zum Beispiel bei 0,55 eV und 0,9 eV), welche mit Sternchen \* markiert sind. Bei Photonenenergien zwischen 1 eV und 2 eV steigt die Absorbanz und zeigt ein Maximum bei 1,4 eV und eine Schulter bei 1,9 eV (Markierung A und B), welche dem charakteristischen optischen

Übergang der  $\text{Fe}^{3+}$  d-Elektronen von Hämatit zugeordnet werden können [25]. Oberhalb von 2,1 eV findet die Fundamental-Absorption über die Bandlücke von Hämatit statt. Eine signifikante Steigerung der Absorbanz bei Energien unterhalb der Bandlücke lässt sich nach einer Temperaturbehandlung von 473 K feststellen. Die Temperatur der Probe wurde erneut durch ein aufgeklebtes Thermoelement (siehe Abschnitt 2.2.1) bestimmt. Mit zunehmender Temperaturbehandlung (oranger Pfeil) steigt die Absorbanz unterhalb der Bandlücke. Die gestiegene Absorbanz lässt sich auf die zunehmende Bildung von Punktdefekten (zum Beispiel Sauerstofffehlstellen) zurückführen. Eine Phasenumwandlung in Magnetit lässt sich ausschließen, da Magnetit eine nahezu konstante Absorption bei Energien unterhalb von 2 eV aufweist (siehe Anhang A.6) [202].

#### 4.4. Zusammenfassung der elektrischen Transporteigenschaften von Hämatit

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der elektrischen Transporteigenschaften der untersuchten Hämatit-Schichten zusammengefasst. Die elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur der Hämatit-Nanopartikel-Schichten war direkt nach der Probenherstellung unterhalb des experimentellen Messlimits von rund  $8 \times 10^{-10}$  S/cm. Infolge einer schrittweisen Temperaturbehandlung bis zu 600 K bei einem Vakuum-Basisdruck von rund  $10^{-6}$  mbar konnte die elektrische Leitfähigkeit um rund sechs Größenordnungen gesteigert werden (Abbildung 4.2 und 4.5). Die Leitfähigkeitssteigerung wurde dabei ab einer Minimaltemperatur von 337 K beobachtet (Anhang A.5). Die elektrische Leitfähigkeit der mittels PECVD hergestellten polykristallinen Hämatit-Dünn-Schichten konnte ebenfalls infolge einer schrittweisen Temperaturbehandlung um mehr als fünf Größenordnungen gesteigert werden, wobei im Vergleich zu den Nanopartikel-Schichten die absolute Leitfähigkeit rund eine Größenordnung höher war.

Anhand von Messungen der thermoelektrischen Kraft konnte die Leitfähigkeitssteigerung auf eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration von mehr als drei Größenordnungen und eine Erhöhung der Beweglichkeit der Ladungsträger von bis zu zwei Größenordnungen zurückgeführt werden (Abbildung 4.5). Die Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration wurde einer zunehmenden Bildung von Sauerstofffehlstellen zugeordnet. Es konnte gezeigt werden, dass die Bildung von Sauerstofffehlstellen durch eine Temperaturbehandlung in einer Atmosphäre aus synthetischer Luft reversibel ist (Abbildung 4.11 und 4.12). Demnach kann der Sauerstoffgehalt und somit die Ladungsträgerkonzentration durch eine Sauerstofffehlstellen-Dotierung von Hämatit gezielt eingestellt werden.

Die Sauerstofffehlstellen-Dotierung wird insbesondere bei der Verwendung von Hämatit als Photoanodenmaterial für die photo-elektrochemische Wasserspaltung (PEC) angewendet [112–123]. Nach bisheriger Kenntnis wurden jedoch lediglich die Eigenschaften von PEC-Bauelementen infolge einer Sauerstofffehlstellen-Dotierung gezeigt. Daher stellen die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Ergebnisse eine wertvolle Ergänzung zum Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen dar. Insbesondere wurde dafür die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit erstmals explizit durch die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit

der Beweglichkeit der Ladungsträger ermittelt (Abbildung 4.6 und 4.7).

Es wurde für die polykristallinen Dünn-Schichten gezeigt, dass ebenfalls die Beweglichkeit der Ladungsträger infolge der Temperaturbehandlung gesteigert werden kann. Diese Beobachtung wurde auf eine Reduzierung der Potentialbarrieren an Korngrenzen zurückgeführt, welche den makroskopischen Ladungsträgertransport limitieren. Die Höhe der Potentialbarriere des fundamentalen Mechanismus des mikroskopischen Ladungsträgertransports im Modell des kleinen Polaron-Hüpfens konnte zumindest als oberes Limit eingegrenzt werden. Des Weiteren wurde gefolgert, dass der Ladungsträgertransport in Hämatit-Nanopartikel-Schichten durch eine Potentialbarriere an der Kontaktfläche zwischen den Nanopartikeln limitiert wird (Abbildung 4.8). Aufgrund der Aktivierungsenergie der Beweglichkeit, welche trotz steigender Ladungsträgerkonzentration nahezu konstante Werte aufweist, wurde ein Bild für die Potentialbarriere zwischen den jeweiligen Nanopartikeln vorgeschlagen.

Nach einer Temperaturbehandlung bis zu 620 K bei einem Vakuum-Basisdruck von rund  $10^{-6}$  mbar wurde mittels Raman-Spektroskopie eine stabile Magnetit-Phase des Eisenoxids nachgewiesen. Diese Beobachtung ist im Widerspruch zur erwarteten Temperatur der Phasenumwandlung von rund 1000 K (siehe Abschnitt 3.1.1). Leitfähigkeitsmessungen unter alternierender Atmosphäre ergaben einen Hinweis darauf, dass bei einer Temperaturbehandlung bis zu 597 K keine Phasenumwandlung stattfindet. Insofern konnte die Umwandlungstemperatur auf einen Bereich zwischen 597 K und 620 K bei einem Vakuum-Basisdruck von rund  $10^{-6}$  mbar eingegrenzt werden. Dieser Temperaturbereich der Phasenumwandlung ist vergleichbar mit den Ergebnissen von Rioult *et al.*, welcher eine Phasenumwandlung unter Ultrahochvakuum-Bedingungen, was einem Vakuum-Basisdruck von  $10^{-10}$  mbar bis  $10^{-7}$  mbar entspricht, anhand von Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) auf einen Temperaturbereich zwischen 622 K und 672 K eingrenzen konnte [122]. Bei einem Vakuum-Basisdruck von  $10^{-3}$  mbar konnte anhand von Raman-Messungen keine Phasenumwandlung nach einer Temperaturbehandlung bis zu 823 K nachgewiesen werden.

## 4.5. Überprüfung des Konzepts einer Nanopartikel-Solarzelle

In diesem Abschnitt soll das Konzept überprüft werden, Nanopartikel als Absorbermaterial in eine Solarzelle einzubetten. Die dafür gewählte Architektur ist in Abbildung 4.18 schematisch dargestellt. Als Kathodenmaterial (n-Kontakt) wurde Aluminium-dotiertes Zinkoxid ( $\text{ZnO:Al}$ ) auf einem Glassubstrat verwendet. Per Rotationslagenabscheidung wurden die Hämatit-Nanopartikel (circa 60 nm Durchmesser) mit einer Bedeckungsdichte von unter einer Monolage unter inerter Stickstoffatmosphäre aufgetragen und anschließend in einen elektrisch isolierendes Material (PMMA-Lack) ebenfalls per Rotationslagenabscheidung eingebettet. Der PMMA-Lack dient dem Verschluss von Löchern in der Nanopartikel-Schicht (engl. *pinholes*). Würden diese Löcher nicht elektrisch verschlossen werden, so würde das anschließend per thermischer Aufdampfung aufgetragene Anodenmaterial Molybdänoxid ( $\text{MoO}_x$ ) einen direkten Kontakt zur Kathode herstellen können, was zu einem Kurzschluss innerhalb des Bauelements führt. Als Metallkontakt wurde im Anschluss an die  $\text{MoO}_x$  Auftragung ca. 200 nm Silber ebenfalls thermisch aufgedampft.

Die Schichtdicke des PMMA-Lacks ist direkt nach der Abscheidung zu groß ( $> 150$  nm) und es ist davon auszugehen, dass die Nanopartikel gegenüber dem  $\text{MoO}_x$  elektrisch isoliert sind (Abbildung 4.18(a)). Daher muss die PMMA-Schichtdicke direkt im Anschluss an die Abscheidung verringert werden, was in dieser Arbeit durch eine Behandlung mit einem Sauerstoff-Plasma erfolgte.<sup>1</sup> Die eingetragene Leistung in das Sauerstoff-Plasma (und somit die Ätzrate des PMMA-Lacks) kann variiert werden. Somit lässt sich idealerweise nach einer optimalen Plasmabehandlung ein direkter Kontakt der Nanopartikel zu dem darüberliegenden  $\text{MoO}_x$  herstellen, welcher in Abbildung 4.18(b) dargestellt ist. Wird die Plasmabehandlung zu lange oder bei einer zu hohen eingetragenen Leistung durchgeführt, so ist davon auszugehen, dass der verbleibende PMMA-Lack die Bereiche zwischen den Nanopartikeln nicht ausreichend elektrisch isoliert und sich somit eine direkte Verbindung (Kurzschluss) vom n- zum p-Kontakt bilden kann.

Zunächst soll überprüft werden, ob sich in den Hämatit-Nanopartikeln photogenerierte Ladungsträger mit der skizzierten Architektur der Solarzelle extrahieren lassen. Der Kurzschlussstrom der hergestellten Solarzellen erwies sich jedoch als zu klein um sie mittels des in Abschnitt 2.2.5 beschriebenen I-V-Messplatzes untersuchen zu können. Daher wurde ein eigener Messaufbau entwickelt, um auch sehr geringe Kurzschlussströme detektieren zu können. Dabei wurde die Helligkeit einer zum I-V-Messplatz baugleichen Leuchtdiode (LED) mittels eines Sinussignals bei einer sogenannten Trägerfrequenz zeitlich moduliert. Der Kurzschlussstrom des Bauelements wurde zunächst durch einen Strom-Spannungswandler um bis zu sieben Größenordnungen verstärkt und anschließend wurde die Amplitude des verstärkten Signals bei der Trägerfrequenz mit einem Lock-In-Verstärker gemessen. Somit konnten Kurzschlussströme bis zu circa  $3 \times 10^{-12}$  A (3 pA) detektiert werden. An diesem Messplatz ließ sich die Solarzelle ausschließlich im Kurzschluss vermessen.

---

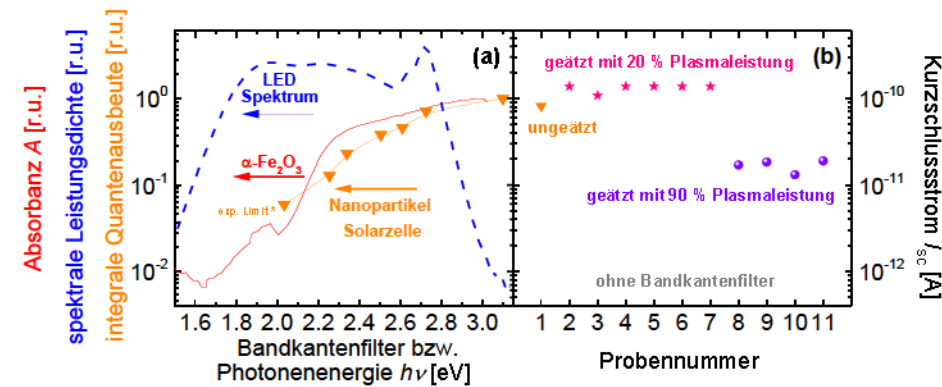
<sup>1</sup>Die Plasmabehandlung fand in der Anlage statt, welche auch zur Erhöhung der Benetzung des Substratmaterials in Abschnitt 4.1.1 verwendet wurde.

**Abbildung 4.18.:** Schematische Zeichnung der Architektur einer Konzept-Nanopartikel-Solarzelle. Die Hämatit-Nanopartikel werden auf das Kathodenmaterial (Aluminium-dotiertes Zinkoxid) per Rotationslagenabscheidung aufgetragen und anschließend ebenfalls per Rotationslagenabscheidung in einem elektrisch isolierenden PMMA-Lack eingebettet. Als Anodenmaterial wird mittels thermischer Aufdampfung zunächst ca. 30 nm Molybdänoxid ( $\text{MoO}_x$ ) und anschließend ca. 200 nm Silber als Metallkontakt abgeschieden. (a) Die Schichtdicke des PMMA-Lacks ist nach der Auftragung zunächst zu groß und isoliert die Partikel gegenüber dem Anodenmaterial. Mittels eines Sauerstoff-Plasmas kann der PMMA-Lack direkt nach der Rotationslagenabscheidung abgeätzt werden und verringert die PMMA-Schichtdicke. (b) Somit kann idealerweise nach einer optimierten Plasmabehandlung ein direkter Kontakt zwischen den Nanopartikeln und dem Molybdänoxid hergestellt werden.

Versuche, das Bauelement unter einer Vorwärts- oder Rückwärts-Spannungen (Bias) zu betreiben, blieben erfolglos.

Damit der gemessene Kurzschlussstrom den in den Nanopartikeln photogenerierten Ladungsträger zugeordnet werden kann, wurde das Spektrum der verwendeten LED mittels verschiedener optischer Bandkantenfilter begrenzt. Das LED-Spektrum ohne Bandkantenfilter ist in Abbildung 4.19(a) gegenüber der Photonenenergie aufgetragen. Des Weiteren ist die integrale Quantenausbeute (orange) einer Nanopartikel-Solarzelle ohne Plasmabehandlung unter Verwendung von verschiedenen Bandkantenfiltern aufgetragen. Die integrale Quantenausbeute wurde dafür wie folgt ermittelt. Der Kurzschlussstrom der Nanopartikel-Solarzelle wurde unter der Verwendung von verschiedenen Bandkantenfiltern, welche Photonen des LED Spektrums mit höherer Energie als die der jeweiligen Filter unterdrückt, bestimmt. Es gelangen demnach die Photonen mit einer niedrigeren Energie (als die des Filters) zur Solarzelle und können Ladungsträger generieren. Die Bezeichnung *integrale* Quantenausbeute dient dabei zur Unterscheidung gegenüber der (klassischen) Quantenausbeute, welche unter Einstrahlung eines schmalen Photonenenergie-Bereiches ermittelt wird. Anschließend wurde der Kurzschlussstrom einer Silizium-Photodiode (Si-Diode) ebenfalls unter der Verwendung der gleichen Bandkan-

#### 4.5. Überprüfung des Konzepts einer Nanopartikel-Solarzelle



**Abbildung 4.19.:** (a) Kurzschlussstrom einer Hämatit-Nanopartikel-Solarzelle (orange) als Funktion der Photonenenergie bei der die eingesetzten Bandkantenfilter das eingestrahlte LED Spektrum (blau) abschneiden. Als Vergleich ist die Absorbanz einer unbehandelten Hämatit-Nanopartikel-Schicht (rot) eingezeichnet. Der Kurzschlussstrom einer Silizium Referenzdiode wurde ebenfalls bei verschiedenen eingesetzten Bandkantenfilter vermessen (grün). Und (b) der Kurzschlussstrom einer Probenserie, bei der die PMMA-Schicht (in der die Nanopartikel eingebettet sind, siehe Abbildung 4.18) mit verschiedenen Leistungen eines Sauerstoff-Plasmas weggeätzt wurde.

tenfilter aufgenommen. Durch die Einbeziehung der bekannten spektralen Empfindlichkeit der Si-Diode wurde der Kurzschlussstrom der Nanopartikel-Solarzelle auf die Anzahl der eingestrahnten Photonen normiert, was dem Ausdruck einer Quantenausbeute entspricht. Der Kurzschlussstrom der Solarzelle konnte bis zu einer Bandkantenfilter Energie über 2,2 eV bestimmt werden. Der Datenpunkt bei rund 2 eV entspricht dem Hintergrundrauschsignal des Messaufbaus.

Es ist anhand Abbildung 4.19(a) festzustellen, dass die integrale Quantenausbeute der Nanopartikel-Solarzelle mit höherer Bandkantenfilter Energie im Bereich von 2,25 eV bis 3,1 eV um rund eine Größenordnung zunimmt. Im gleichen Energiebereich nimmt die Absorbanz einer unbehandelten Hämatit-Nanopartikel-Schicht (in rot dargestellt) um rund eine halbe Größenordnung zu. Dies ist ein starker Hinweis, dass die im Hämatit photogenerierten Ladungsträger zu dem gemessenen Kurzschlussstrom beitragen. Es ist somit davon auszugehen, dass die zum Kurzschlussstrom beitragenden Ladungsträger in den Hämatit-Nanopartikeln generiert wurden. Des Weiteren ist anzumerken, dass die Lichtintensität von der LED weit über der einer Sonneneinstrahlung ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) lag. Aufgrund der verwendeten Stromstärke, bei der die LED betrieben wurde, lässt sich die LED-Lichtintensität auf das rund 10- bis 20-fache der Intensität einer Sonneneinstrahlung abschätzen. Die laterale Dimension einer Subzelle (welche in Abschnitt 5.4.1 näher beschrieben wird, siehe auch Anhang A.2) betrug  $2 \times 3 \text{ mm}^2$ .

Wie zuvor beschrieben, ist davon auszugehen, dass die Nanopartikel durch den PMMA-Lack zunächst elektrisch isoliert sind. Daher wurde eine Plasmabehandlung des Lacks vor-

genommen, welche einen direkten Kontakt der Nanopartikel zur  $\text{MoO}_x$ -Schicht herstellen soll. In Abbildung 4.19(b) ist der Kurzschlussstrom bei vollem LED-Spektrum der unbehandelten Solarzelle in orange und einer Solarzelle, bei der die PMMA-Schicht mit einem Sauerstoff-Plasma bei einer eingetragenen Leistung von 20 % (pinke Sterne) und 90 % (violette Kreise) der Maximalleistung von 50 W behandelt wurde, gezeigt. Die Probennummern von 2 bis 7 beziehen sich auf sechs Subzellen einer Probe und 8 bis 11 auf vier messbare Subzellen einer weiteren Probe. Wie erwartet erhöht sich der Kurzschlussstrom unter einer Plasmabehandlung zunächst und fällt bei einer zu intensiven Behandlung bis unter den Initialwert. Unabhängig von diesem Teilerfolg wurde aufgrund der sehr geringen Kurzschlussströme der hergestellten Solarzellen von unter einem Nanoampere von einer weiterführenden Optimierung im Rahmen der vorliegenden Arbeit abgesehen und der Fokus auf die Untersuchung von Bismutsulfid-Nanopartikeln gelegt, welche im nächsten Kapitel erfolgen wird.



---

## 5. Untersuchung von Bismutsulfid-Nanopartikeln

Für die vorliegende Arbeit standen nass-chemisch synthetisierte Bismutsulfid-Nanopartikel zur Verfügung. Im Gegensatz zu den Eisenoxid-Nanopartikeln sind die Bismutsulfid-Nanopartikel nach der Synthese durch eine organische Liganden-Hülle (Ölsäure) stabilisiert, welche eine Agglomeration der Partikel verhindert. Ölsäure ist ein langkettiger Ligand, welcher für einen besseren Ladungsträgertransport zwischen den Nanopartikeln zunächst durch den kürzeren Liganden Ethandithiol (EDT) ersetzt wird. Die Synthese der Nanopartikel, die Schichtherstellung und der Ligandenaustausch sind im ersten Teil dieses Kapitels beschrieben. Im nächsten Teil des Kapitels werden die Transporteigenschaften unter einer Temperaturbehandlung vergleichbar zum Eisenoxid und die daraus folgende Fehlstellendotierung der Bismutsulfid-Nanopartikel untersucht. Der dritte Teil dieses Kapitels beschäftigt sich mit der Herstellung und Charakterisierung von organisch-anorganischen (Hybrid-)Solarzellen, wobei die gewonnenen Erkenntnisse zur Fehlstellendotierung der Bismutsulfid-Nanopartikel auf das Bauelement übertragen werden.

### 5.1. Probenherstellung

Dieser Abschnitt beschreibt zunächst die Synthese der Bismutsulfid-Nanopartikel. Der Fokus der vorliegenden Arbeit beschränkt sich dabei auf das Ergebnis eines parallel stattgefundenen Optimierungsprozesses. Anschließend wird die Herstellung von Nanopartikel-Schichten beschrieben, bei der ein Ligandenaustausch vorgenommen wurde.

#### 5.1.1. Nanopartikel-Synthese

Die Synthese der Bismutsulfid-Nanopartikel wurde basierend zum Herstellungsverfahren von Rath *et al.* ausgeführt [171]. Es wird  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$  (5,4 mmol), 34 mmol Ölsäure und 34 mmol 1-Octadecan (ODE) über Nacht bei einer Temperatur von 100 °C abgepumpt. Danach wurde die Temperatur der Lösung auf 170 °C erhöht und anschließend 1,2 mmol Hexamethyldisilathian (HMS) gelöst in 10 ml ODE in einer möglichst kurzen Zeitspanne injiziert (engl. *hot injection method*). Die Temperatur wurde auf 100 °C abgesenkt und für zwei Stunden gehalten. Danach wurde die Temperatur der Lösung schlagartig durch die Zugabe von 20 ml kaltem Toluol und 40 ml kaltem Methanol abgesenkt, wodurch die Nanopartikel ausfallen. Die Nanopartikel-Dispersion wurde anschließend unter Stickstoff-

**Abbildung 5.1.:** (a) Schematische Darstellung des Herstellungsverfahrens einer Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht mittels Rotationslagenabscheidung mit durchgeführtem Ligandenaustausch. Die Nanopartikel sind zunächst durch den langkettigen Liganden Ölsäure stabilisiert, welcher durch den kurzkettigen Liganden Ethandithiol ersetzt wird. In (b) ist ein schematischer Vergleich der Liganden abgebildet.

fatmosphäre (Glove-Box) gereinigt. Der erste Waschschrift wurde mit Methanol im Scheidetrichter (Phasentrennung) durchgeführt. Danach wurden drei weitere Waschschriffe in Zentrifugenröhrchen durchgeführt, wobei die Nanopartikel mit Aceton ausgefällt und mit Toluol redispersiert wurden. Zuletzt wurden die Nanopartikel in 20 ml Oktan dispergiert. Parallel zu der vorliegenden Arbeit wurde das Herstellungsverfahren während insgesamt sechs durchgeführter Synthesen optimiert. Der hier beschriebene Ablauf ist das Ergebnis des Optimierungsprozesses.

### 5.1.2. Schichtherstellung mit Ligandenaustausch

Die Abscheidung einer homogenen Schicht aus Nanopartikeln ist sowohl für Transportuntersuchungen als auch für die Herstellung von Solarzellen notwendig. Das hier beschriebene Verfahren spiegelt erneut das Ergebnis eines Optimierungsprozesses wider, wobei auf die vorherige Arbeit von Martinez *et al.* aufgebaut wurde [177–180]. Die Bismutsulfid-Nanopartikel liegen nach der Synthese stabilisiert durch den langkettigen Liganden Ölsäure als Dispersion in Oktan vor. Abbildung 5.1(a) zeigt den schematischen Ablauf der Schichtherstellung mit vorgenommenem Ligandenaustausch, bei dem die Ölsäure durch den kurzkettigen Liganden Ethandithiol (EDT) ersetzt wird. Abbildung 5.1(b) zeigt einen schematischen Größenvergleich der Liganden. Die Schichtherstellung beruht auf den folgenden vier Schritten:

1. Rotationslagenabscheidung der Bismutsulfid-Nanopartikel dispergiert in Oktan
2. Ligandenaustausch: Benetzung der Nanopartikel-Schicht mit in Acetonitril gelöstem EDT mit anschließender Rotation des Substrates
3. Entfernung des überschüssigen EDT durch Benetzung mit Acetonitril unter Rotation
4. Entfernung der Nanopartikel, welche sich trotz ausgeführten Ligandenaustausches durch Rotationsbenetzung mit Toluol lösen lassen

**Abbildung 5.2.:** Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von Bismutsulfid-Nanopartikeln (a) ohne Ligandenaustausch und (b) nach Ligandenaustausch durch Ethandithiol. Die verschwommenen dunkelgrauen Flächen in (a) sind organische Reste von vermutlich überschüssiger Ölsäure.

Wie im folgenden Abschnitt 5.2.3 gezeigt werden wird, kann eine um drei Größenordnungen gesteigerte Beweglichkeit der Ladungsträger erreicht werden, wenn die Schritte zwei bis vier wiederholt werden. Eine Schichtherstellung besteht somit aus der Schrittfolge 1-2-3-4-2-3-4, welche im Folgenden als DLE (engl. *Double Ligand Exchange*) bezeichnet wird. Zur Erhöhung der Schichtdicke kann die beschriebene DLE-Abfolge beliebig oft wiederholt werden.

Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Nanopartikel auf einem ZnO:Al-Substrat sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Abbildung 5.2(a) zeigt eine Nanopartikel-Schicht ohne Ligandenaustausch und (b) mit Ligandenaustausch mit DLE-Abfolge. Die verschwommenen dunkelgrauen Flächen in (a) bestehen aus organischem Material, welches vermutlich überschüssige Ölsäure ist. In (b) ist zu erkennen, dass die Bismutsulfid-Nanopartikel keine ausschließlich sphärische, sondern unterschiedliche Formen aufweisen. Am besten lassen sich die Partikel durch eine Flocken- oder Plättchen-artige Form beschreiben, deren Dimension von wenigen Nanometern in der Dicke bis hin zu rund 20 nm in der Breite abgeschätzt werden kann. Die Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen in Abbildung 5.3 demonstrieren in verschiedenen Vergrößerungsstufen eine geschlossene Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht, welche frei von größeren Agglomeraten oder sonstigen Verunreinigungen ist, und das Ergebnis des Optimierungsprozesses der Schichtherstellung darstellt.

Zur Herstellung von Nanopartikel-Schichten für die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit und thermoelektrischen Kraft, wurde die DLE-Abfolge bis zu acht mal ausgeführt. Dabei wurde als Substrat ein zuvor gereinigtes Quarz Glas mit thermisch aufgedampften koplanaren Gold-Kontaktstreifen verwendet. Silber als Kontaktstreifenmaterial erwies sich als ungeeignet, da sich mit dem Schwefel der Nanopartikel Silbersulfid bildet. Die Schichtdicke der Goldkontakte durfte wie zuvor bei der Schichtherstellung mit Eisenoxid-Nanopartikeln maximal 100 nm betragen, da sonst eine inhomogene Schichtbildung auf und um die Kontakte stattfindet. Die Schichtdicke der Nanopartikel Proben

**Abbildung 5.3.:** Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von Bismutsulfid-Nanopartikeln nach erfolgtem Ligandenaustausch in verschiedenen Vergrößerungsstufen, welche eine homogene Nanopartikel-Schicht zeigen.

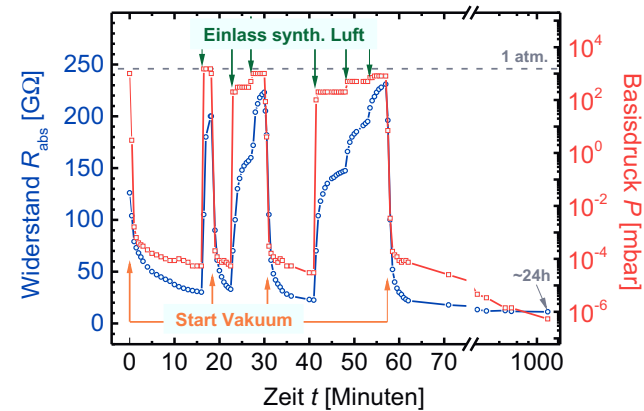
für die Leitfähigkeitsmessung mit acht DLE-Abfolgen wurde anhand von Messungen mit einem Profilometer an zuvor gekratzten Stellen auf  $200 \pm 40$  nm abgeschätzt.

## 5.2. Elektrische Transporteigenschaften

Analog zu der Beschreibung der Transporteigenschaften von Eisenoxid-Nanopartikel-Schichten in Abschnitt 4.2, wird im folgenden Abschnitt die Leitfähigkeit und Thermokraft von Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichten unter dem Einfluss einer schrittweisen Temperaturbehandlung in Vakuum untersucht. Des Weiteren wird der Einfluss des Ligandenaustausches auf die Leitfähigkeit und im Besonderen auf die Beweglichkeit der Ladungsträger in Abschnitt 5.2.3 gezeigt.

### 5.2.1. Initialer Probenwiderstand

Die Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichten wurden unter Stickstoffatmosphäre abgeschieden und anschließend unter Raumluft im Leitfähigkeitsaufbau innerhalb von 15 bis 20 Minuten kontaktiert. Während die Raumluft aus dem Messaufbau abgepumpt wurde, ließ sich ein Abfall des initialen Probenwiderstands um rund eine Größenordnung beobachten. Daher wurde der Probenwiderstand in Abhängigkeit des Vakuum-Basisdrucks genauer untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Der absolute Widerstand der Nanopartikel-Schicht  $R_{\text{abs}}$  (blau) betrug zum Zeitpunkt der Kontaktierung rund  $130 \text{ G}\Omega$  und verringerte sich mit fallendem Basisdruck (rot) innerhalb von 15 Minuten auf rund  $30 \text{ G}\Omega$ . Die Reduzierung des Widerstands, welche einer Erhöhung der Leitfähigkeit entspricht, kann durch unterschiedliche Effekte verursacht werden. Dabei ist aufgrund der in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Eigenschaft des Schwefel-defizienten Bismutsulfids ( $\text{Bi}_2\text{S}_{3-x}$ ) davon auszugehen, dass die Bildung von Schwefeldefektstellen das Material dotiert und somit die Leitfähigkeit erhöhen kann. Des Weiteren ist auch eine Verdampfung von Lösemittelresten oder der organischen Ligandenhülle bei fallendem Basisdruck denkbar, welche unter Umständen die Leitfähigkeit ebenfalls erhöhen könnte. Da jedoch

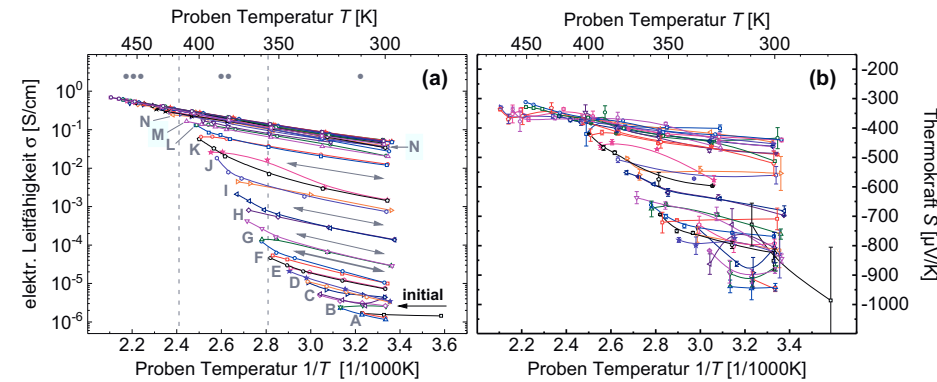


**Abbildung 5.4.:** Elektrischer Widerstand (blau) einer Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht mit durchgeführtem Ligandenaustausch in DLE-Abfolge als Funktion der Zeit. Der Basisdruck der Vakuumkammer (rot) wurde parallel zur Widerstandsmessung aufgezeichnet. Im Verlauf der Messung wurde mehrfach die Vakuumpumpe vom Aufbau getrennt und synthetische Luft eingelassen (grüne Pfeile).

davon auszugehen ist, dass die Verdampfung von organischen Resten einen irreversiblen Prozess darstellen müsste, wurde der Messaufbau mehrfach nach der Herstellung des Vakuums mit synthetischer Luft befüllt (grüne Pfeile in Abbildung 5.4). Der Widerstand der Nanopartikel-Schicht stand dabei im direkten Zusammenhang mit dem Basisdruck der Anlage. Daher kann ein zumindest unmittelbar irreversibler Prozess, was eine Verdampfung von organischem Material sein würde, ausgeschlossen werden. Es ist demnach zu folgern, dass die mutmaßlich in Vakuum gebildeten Schwefelfehlstellen und die damit verbundene Dotierung des Materials durch Sauerstoffatome der synthetischen Luft wieder besetzt werden können und die Dotierung des Materials rückgängig gemacht wird. Die Oxidierung von Schwefel-defizientem Bismutsulfid stellt in letzter Instanz ebenfalls einen irreversiblen Prozess dar. Wie im weiteren Verlauf dieses Kapitels bestätigt werden wird, kann hierbei jedoch zunächst angenommen werden, dass die Bildung von Schwefelfehlstellen einen geringen Anteil der Materialmenge in Bezug auf das gesamte Material betrifft. Um die These zu überprüfen, dass Sauerstoffatome Schwefelfehlstellen besetzen und somit die Leitfähigkeit reduzieren können, bedarf es zunächst einer genaueren Untersuchung der Schwefelfehlstellen-Dotierung der Bismutsulfid-Nanopartikel, welche in den folgenden Abschnitten erfolgen wird.

### 5.2.2. Leitfähigkeit und Thermokraft

Die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einer repräsentativen Nanopartikel-Schicht, welche mit einem Ligandenaustausch in DLE-Abfolge hergestellt wurde, ist in Abbildung 5.5 als Funktion der Proben Temperatur in der Arrhenius-Darstellung gezeigt. Während mehrerer Messzyklen mit schrittweise steigender Maximal-



**Abbildung 5.5.:** (a) Elektrische Leitfähigkeit und (b) Thermokraft einer Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht (mit durchgeführtem Ligandenaustausch in DLE-Abfolge) als Funktion der Temperatur in Arrhenius-Darstellung. Analog zur in Abschnitt 4.2.1 beschriebener Messroutine wurde die Nanopartikel-Probe zu schrittweise steigender Maximaltemperatur (A bis N) aufgeheizt und jeweils anschließend die Probe bis auf rund 300 K abgekühlt. Parallel dazu wurde die Leitfähigkeit und Thermokraft der Nanopartikel-Schicht bestimmt. Durch graue vertikale Linien sind in (a) drei Temperaturbereiche eingezeichnet, welche im weiteren Verlauf dieses Kapitels hergeleitet werden.

temperatur (Markierung A bis N), vergleichbar dem Verfahren bei den Eisenoxid-Proben in Kapitel 4, wurden parallel die Leitfähigkeit und die Thermokraft bestimmt. Die Leitfähigkeit der Schicht betrug zunächst  $10^{-6}$  S/cm (300 K) bei einem Vakuum-Basisdruck von rund  $4 \times 10^{-6}$  mbar. Nach 14 Messzyklen mit einer Maximaltemperatur von bis zu 423 K (Markierung N) war die Leitfähigkeit kontinuierlich um vier Größenordnungen bis auf  $3 \times 10^{-2}$  S/cm (300 K) gestiegen. Im Bereich zwischen den jeweiligen Maximaltemperaturen und Raumtemperatur bilden sich erneut metastabile Niveaus der Leitfähigkeit aus (graue Pfeile). Für Maximaltemperaturen über 415 K lässt sich eine Sättigung der Steigerung der Leitfähigkeit feststellen. In Abbildung 5.5(a) sind zwei vertikale Linien eingezeichnet, welche die Maximaltemperaturbereiche I bis III trennen. Der Maximaltemperaturbereich III stellt die Sättigung der Leitfähigkeitssteigerung dar. Die Identifizierung der Temperaturbereiche I und II wird im Abschnitt 5.2.4 erfolgen.

Die Messung der Thermokraft parallel zu der Leitfähigkeitsmessung ist in Abbildung 5.5(b) dargestellt. Es ist anzumerken, dass zwecks besserer Übersicht eine Auswahl von Thermokraftmessungen gezeigt ist. Der komplette Datensatz ist in Anhang A.7 dargestellt. Die gemessenen Thermospannungen ergaben eine vergleichsweise große Streuung um die Ausgleichsgerade, welche der jeweiligen Thermokraft entspricht. Diese Streuung spiegelt sich in den angegebenen Fehlerbalken wider. Eine mögliche Ursache der Streuung der Thermospannungen liegt in der Kühlung der Anlage mittels flüssigem Stickstoff, welche zur Erzeugung eines Temperaturgradienten mit dementsprechenden Proben Temperaturen auch unterhalb der Raumtemperatur notwendig war. Der flüssige Stickstoff wurde während der gesamten Messung stetig nachgefüllt und erzeugte somit leichte Erschütterungen

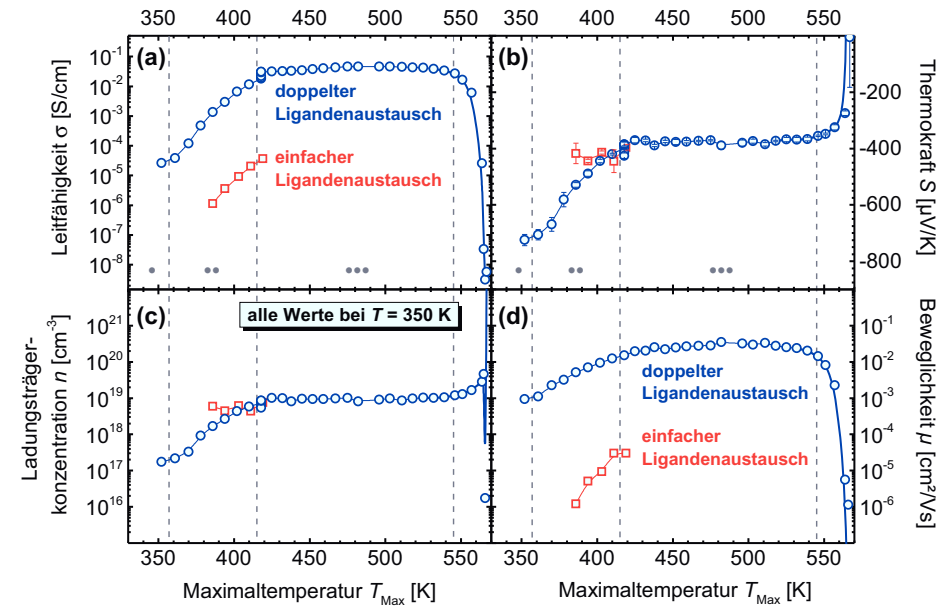
des Messplatzes, welche unter Umständen die Messung der Thermospannung beeinflusst. In Abbildung 5.5(b) sind daher die Thermokraftmessungen mit einem vergleichsweise geringen Fehlerbalken gezeigt.

Die Thermokraft lässt sich in den ersten Messzyklen trotz der durch die Fehlerbalken gegebenen Unsicherheit auf  $-900 \mu\text{V/K}$  bis  $-950 \mu\text{V/K}$  (bei 300 K) bestimmen. Wie erwartet identifiziert die negative Thermokraft Elektronen als die Ladungsträger, welche dominant zum Ladungstransport beitragen. Im Laufe der Messzyklen verringert sich der Betrag der Thermokraft kontinuierlich auf rund  $-450 \mu\text{V/K}$  (300 K) nach einer Maximaltemperatur über 415 K und verbleibt nahezu konstant mit zunehmender Maximaltemperatur. Aus der Thermokraft lässt sich wie zuvor beschrieben die Ladungsträgerkonzentration sowie unter mit Einbezug der Leitfähigkeit die Beweglichkeit ermitteln. Dies wird in den nächsten Abschnitten erfolgen.

### 5.2.3. Ligandenaustausch

Um zunächst den Einfluss des Ligandenaustausches in einfacher Abfolge (1-2-3-4) und in doppelter Abfolge (DLE: 1-2-3-4-2-3-4) auf die elektrischen Transporteigenschaften der Nanopartikel-Schicht zu untersuchen, wurde die Temperaturbehandlung bei einer konstanten Proben temperatur von 350 K ausgewertet. Die elektrische Leitfähigkeit und Thermokraft und die daraus ermittelte Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit sind in Abbildung 5.6 als Funktion der Maximaltemperatur von zwei Nanopartikel-Schichten, bei denen der Ligandenaustausch in einfacher Abfolge (rot) und in doppelter Abfolge (blau) ausgeführt wurde, dargestellt. Die Thermokraft (b) und die daraus bestimmte Ladungsträgerkonzentration (c) der beiden Proben weisen zueinander vergleichbare Werte auf. Die Leitfähigkeit (a) der mittels DLE hergestellten Schicht ist jedoch um rund drei Größenordnungen höher im Vergleich zu der Nanopartikel-Schicht, welche mit einfach ausgeführtem Ligandenaustausch hergestellt wurde. Dies spiegelt sich direkt in der Beweglichkeit der Ladungsträger (d) wider, welche ebenfalls durch den mit DLE-Abfolge durchgeführten Ligandenaustausch um rund drei Größenordnungen größer ist. Es ist naheliegend davon auszugehen, dass die Kontaktstellen der Bismutsulfid-Nanopartikel untereinander, welche im Gegensatz zu den zuvor untersuchten Eisenoxid-Nanopartikeln durch organische Liganden getrennt sind, limitierende Potentialbarrieren für den Ladungsträgertransport darstellen. Die Steigerung der Beweglichkeit der Ladungsträger lässt sich demnach maßgeblich auf den Austausch der Ölsäure durch EDT und den damit verbundenen verringerten Abstand zwischen den Partikeln zurückführen.

In Abbildung 5.6 sind erneut drei Temperaturbereiche durch vertikale Linien markiert. Es ist für die DLE-Nanopartikel-Schicht (erneut) festzustellen, dass im dritten Maximaltemperaturbereich (415 K bis 545 K) die Leitfähigkeit und die Thermokraft nahezu konstante Werte aufweisen. Des Weiteren ist zu entnehmen, dass bei Maximaltemperaturen über 545 K die Leitfähigkeit rapide abnimmt, die Thermokraft ansteigt und dementsprechend die Beweglichkeit um viele Größenordnungen abfällt. Es ist davon auszugehen, dass sich bei Temperaturen oberhalb von 545 K Bismutsulfid chemisch zersetzt bzw. das Kristallgitter zerstört wird, was auch anhand des Phasendiagramms in Abschnitt 3.2 in Abbildung

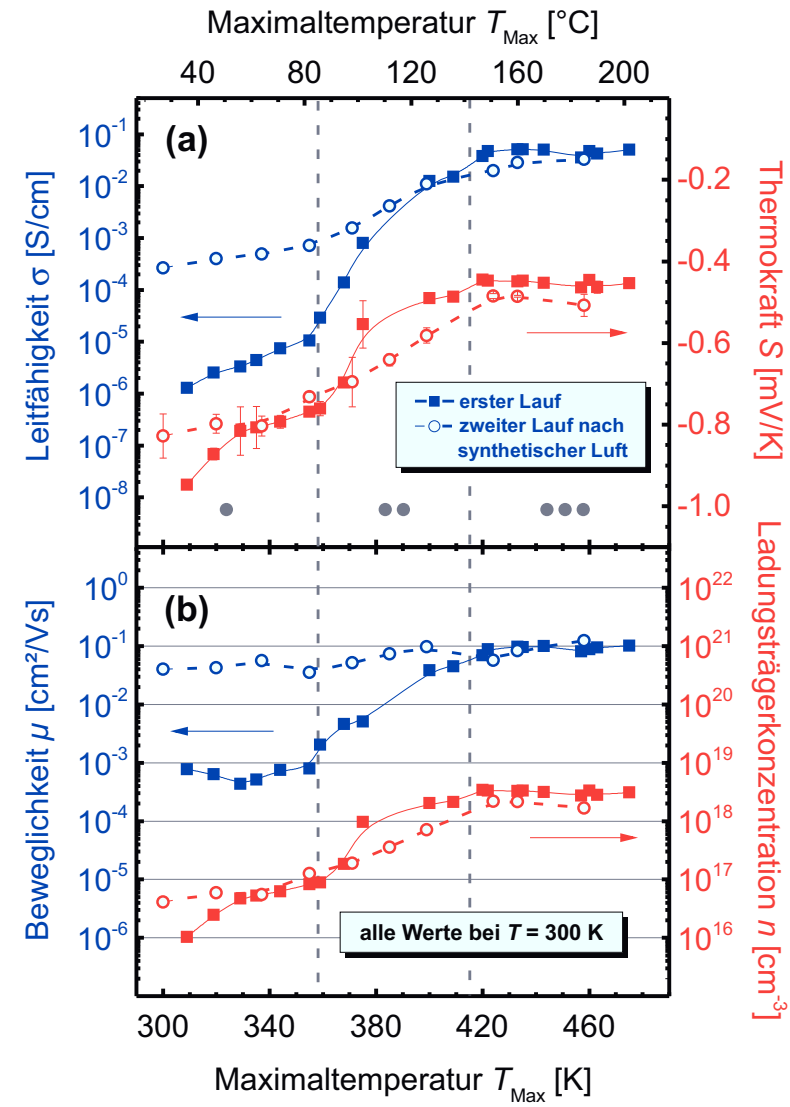


**Abbildung 5.6.:** (a) Elektrische Leitfähigkeit, (b) Thermokraft, (c) Ladungsträgerkonzentration und (d) Beweglichkeit jeweils bei der Proben Temperatur von 350 K als Funktion der Maximaltemperatur von zwei Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichten. Der Ligandenaustausch wurde bei der in Rot dargestellten Probe durch eine Abfolge (1-2-3-4) des in Abschnitt 5.1.2 beschriebenen Vorgehens durchgeführt, während bei der in Blau dargestellten Probe der Ligandenaustausch in DLE-Abfolge (1-2-3-4-2-3-4) durchgeführt wurde. Durch graue vertikalen Linien sind drei Maximaltemperaturbereiche markiert.

3.3 ersichtlich ist [147, 203]. Die Temperaturbereiche I und II werden im folgenden Abschnitt beschrieben.

#### 5.2.4. Atmosphärischer Einfluss

Um die in Abschnitt 5.2.1 aufgestellte These zu überprüfen, dass die Schwefelfehlstellen durch Sauerstoffatome besetzt und somit die zuvor gesteigerte Ladungsträgerkonzentration verringert werden kann, werden in diesem Abschnitt die Transporteigenschaften einer Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht, welche mittels Ligandenaustausch in DLE-Abfolge hergestellt wurde, unter Hinzugabe von synthetischer Luft genauer untersucht. In Abbildung 5.7 ist in (a) die Leitfähigkeit (blau) und Thermokraft (rot) und in (b) die daraus folgende Ladungsträgerkonzentration (rot) und Beweglichkeit (blau) bei einer Proben temperatur von 300 K als Funktion der Maximaltemperatur dargestellt. Der erste Lauf mit schrittweise steigender Maximaltemperatur wurde in Vakuum bis zu einer Endtemperatur von 475 K durchgeführt (durchgezogene Linien). Anschließend wurde der Messaufbau bei Raumtemperatur mit synthetischer Luft befüllt und der zweite Lauf in Vakuum wie-



**Abbildung 5.7.:** (a) Elektrische Leitfähigkeit (blau) und Thermokraft (rot) sowie (b) Ladungsträgerkonzentration (rot) und Beweglichkeit (blau) jeweils bei der Temperatur von 300 K als Funktion der Maximaltemperatur einer Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht. Der erste Lauf mit einer Endtemperatur von 475 K in Vakuum ist jeweils als durchgezogene Linie mit Quadraten dargestellt. Im Anschluss an den ersten Lauf wurde synthetische Luft (80 % N<sub>2</sub> + 20 % O<sub>2</sub>) bis zu einem Druck von 800 mbar (rund 0,8 atm.) in den Aufbau eingelassen. Danach wurde der zweite Lauf erneut in Vakuum durchgeführt, welcher jeweils mit gestrichelten Linien und Kreisen dargestellt ist.

derholt (gestrichelte Linien). Für den ersten Lauf ist der Abbildung zu entnehmen, dass die Leitfähigkeit in dem untersuchten Maximaltemperaturbereich um mehr als vier Größenordnungen gestiegen ist. Erneut sind drei Maximaltemperaturbereiche durch vertikale Linien eingezeichnet. Im ersten Bereich zwischen Raumtemperatur und 356 K beträgt die Beweglichkeit nahezu konstant  $5 - 9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Im Zweiten Bereich bis 415 K steigt die Beweglichkeit um rund zwei Größenordnungen auf  $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Die Ladungsträgerkonzentration steigt in den Maximaltemperaturbereichen I und II um mehr als zwei Größenordnungen von  $10^{-16} \text{ cm}^{-3}$  auf  $3 \times 10^{-18} \text{ cm}^{-3}$ . Im dritten Temperaturbereich (über 415 K) sind die vier dargestellten Größen nahezu konstant. Die Steigerung der Leitfähigkeit um mehr als vier Größenordnungen setzt sich somit aus einer um zwei Größenordnungen gestiegenen Beweglichkeit und einer um mehr als zwei Größenordnungen gestiegenen Ladungsträgerkonzentration zusammen. Der Anstieg der Ladungsträgerkonzentration kann dabei der zu erwartenden zunehmenden Anzahl von gebildeten Schwefeldefektstellen zugeordnet werden.

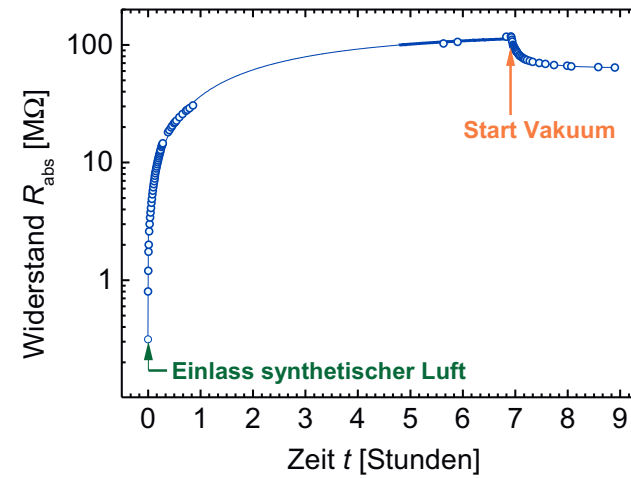
Welche Ursache der Steigerung der Beweglichkeit zugrunde liegt, ist zunächst offen. Eine denkbare Möglichkeit wäre, dass die gestiegene Beweglichkeit durch die gestiegene Ladungsträgerkonzentration verursacht wird (wie in Kapitel 4 für die gesteigerte Beweglichkeit der Ladungsträger der Eisenoxid-Dünn-Schichten hergeleitet wurde). Daher wurde im Anschluss an den ersten Lauf der Messaufbau mit synthetischer Luft befüllt, um die Ladungsträgerkonzentration durch die zuvor erwähnte Besetzung der Schwefeldefektstellen mit Sauerstoffatomen zu verringern.<sup>1</sup>

Die zeitliche Änderung des Widerstands der Nanopartikel-Schicht nach der Befüllung des Aufbaus mit synthetischer Luft bei Raumtemperatur ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Die Aufzeichnung der Widerstandswerte startet mit der Befüllung des Aufbaus (grüner Pfeil) und wurde für eine Dauer von rund sieben Stunden durchgeführt, bis die Anlage erneut abgepumpt wurde (oranger Pfeil). Der Widerstand bei Raumtemperatur vor der Befüllung mit Luft betrug  $0,3 \text{ M}\Omega$  und stieg nach der Befüllung innerhalb einer Stunde um zwei Größenordnungen auf  $30 \text{ M}\Omega$ . Im Laufe der nächsten sechs Stunden stieg der Widerstand weiter auf rund  $100 \text{ M}\Omega$ . Nachdem die Anlage abgepumpt wurde, sank der Widerstand innerhalb der nächsten zwei Stunden auf rund  $65 \text{ M}\Omega$  und die automatisierte Messung der Leitfähigkeit und Thermokraft (zweiter Lauf) wurde gestartet, welche in Abbildung 5.7 mit gestrichelten Linien dargestellt ist.

Die Ladungsträgerkonzentration ist nach der Befüllung mit synthetischer Luft auf  $4 \times 10^{-16} \text{ cm}^{-3}$  (bei 300 K) reduziert, was nahezu dem Ursprungswert des ersten Laufs entspricht. Die Beweglichkeit hingegen beträgt nach der Befüllung  $4 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , was einer Reduzierung um rund einer halben Größenordnung im Vergleich zum Wert unmittelbar vor der Befüllung entspricht. Es ist demnach festzuhalten, dass die Ladungsträgerkonzentration der Nanopartikel-Schicht durch die Behandlung mit synthetischer Luft zunächst als reversibel bezeichnet werden kann, wohingegen die gesteigerte Beweglichkeit während der Temperaturbehandlung des ersten Laufs zunächst als irreversibel anzusehen

---

<sup>1</sup>Eine Befüllung der Anlage mit schwefelhaltigem Gas (z.B. Schwefelwasserstoff  $\text{H}_2\text{S}$ ) wurde aus Sicherheitsgründen nicht durchgeführt.



**Abbildung 5.8.:** Elektrischer Widerstand einer Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht, welche zuvor im Thermokraft-Messplatz bis zu einer Endtemperatur von 475 K vermessen wurde (siehe Abbildung 5.7), als Funktion der Zeit bei Raumtemperatur. Die Datenaufnahme startet zum Zeitpunkt der Befüllung des Aufbaus mit synthetischer Luft. Der Widerstand wurde für eine Dauer von rund sieben Stunden aufgezeichnet, bis die Anlage erneut abgepumpt wurde (oran-ger Pfeil). Anschließend wurden weitere Leitfähigkeits- und Thermokraft-Messzyklen ausgeführt (siehe Abbildung 5.7).

ist. Demnach wird die Steigerung der Beweglichkeit nicht maßgeblich durch die gestiegene Ladungsträgerkonzentration verursacht. Einen zumindest teilweisen Beitrag der Ladungsträgerkonzentration zur Steigerung der Beweglichkeit ist jedoch aufgrund der um einer halben Größenordnung reduzierten Beweglichkeit nicht auszuschließen. Zunächst soll jedoch die maßgebliche Ursache der gesteigerten Beweglichkeit ermittelt werden.

Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen sind in Abbildung 5.9 einer repräsentativen Nanopartikel-Schicht (a) nach der Schichtherstellung und (b) der Nanopartikel-Schicht nach der Temperaturbehandlung bis zu 475 K (im Anschluss an den zweiten Lauf in Abbildung 5.7) dargestellt. Durch den Vergleich der Aufnahmen ist zu erkennen, dass sich die Form der Nanopartikel verändert hat bzw. die Nanopartikel miteinander verschmolzen (gesintert) sind. Folglich ist davon auszugehen, dass die Temperaturbehandlung zu einer Verschmelzung der Partikel führt, was wiederum die Beweglichkeit der Ladungsträger um bis zu zwei Größenordnungen steigert. Da die Steigerung der Beweglichkeit im zweiten Maximaltemperaturbereich von 356 K bis 415 K festgestellt wurde, ist anzunehmen, dass die Verschmelzung der Nanopartikel im genannten Temperaturbereich stattfindet. Es ist davon auszugehen, dass die Bismutsulfid-Nanopartikel nach der Schichtherstellung infolge des Ligandenaustausches mit DLE-Abfolge durch den kurzkettingen organischen Liganden Ethandithiol (EDT, siehe Abbildung 5.1(b)) voneinander getrennt sind. Dementsprechend ist anzunehmen, dass die Verschmelzung der Nanopartikel mit einer möglichen Verdampfung der Liganden einhergeht. Wie in Abschnitt 5.2.1 gezeigt wurde, ist eine Verdampfung

**Abbildung 5.9.:** Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen einer Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht mit Ligandenaustausch in DLE-Abfolge (a) nach der Schichtherstellung und (b) nach einer Temperaturbehandlung in Vakuum mit einer Endtemperatur von 475 K.

des Liganden bei Raumtemperatur infolge der wiederholten Reduzierung des Vakuum-Basisdrucks der Anlage auszuschließen. Daher ist anzunehmen, dass die Verdampfung der Liganden bei Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur stattfindet. An dieser Stelle ist jedoch nicht zu unterscheiden, ob mit steigender Maximaltemperatur zunächst die Liganden verdampfen und anschließend die Nanopartikel miteinander verschmelzen oder ob beide Prozesse im gleichen Maximaltemperaturbereich stattfinden. Es ist hingegen festzuhalten, dass die beobachtete Steigerung der Beweglichkeit der Ladungsträger auf eine Verschmelzung der Nanopartikel zurückzuführen ist. Demnach ist zu erwarten, dass eine den Ladungsträgertransport limitierende Potentialbarriere am Ort der Kontaktstellen der Nanopartikel anhand der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit der Ladungsträger bestimmt werden kann (siehe Abschnitt 4.2.5). Die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

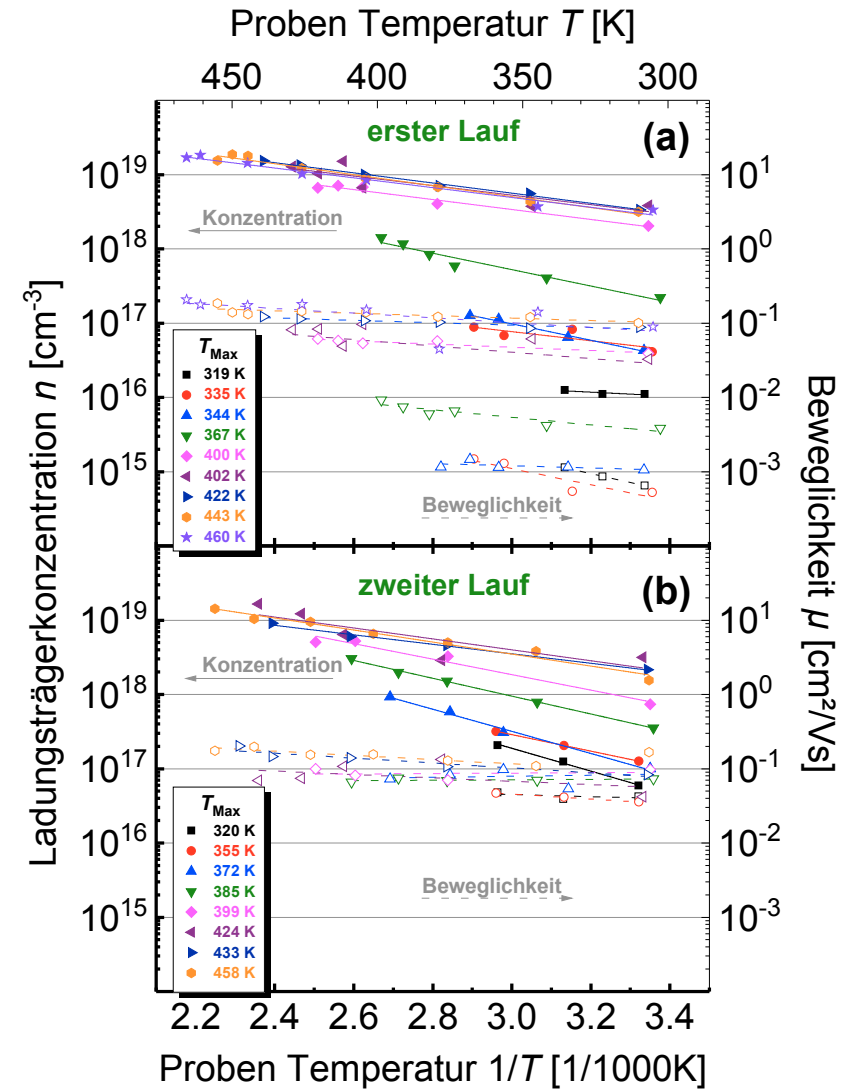
Des Weiteren ist Abbildung 5.7(b) zu entnehmen, dass die Ladungsträgerkonzentration während des zweiten Laufs vergleichbar zum ersten Lauf mit zunehmender Maximaltemperatur um rund zwei Größenordnungen ansteigt. Der Maximalwert der Ladungsträgerkonzentration des zweiten Laufs von rund  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  entspricht jedoch nicht dem Maximalwert des ersten Laufs von rund  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Ob die Temperaturbehandlung im zweiten Lauf zusätzliche Schwefelfehlstellen erzeugt oder ob die Sauerstoffatome, welche die zuvor gebildeten Schwefelfehlstellen besetzt hatten, das Material verlassen, ist hier nicht unterscheidbar. Aufgrund der höheren Bindungsenergie von  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  im Vergleich zu  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  [204] ist jedoch zu vermuten, dass die gebundenen Sauerstoffatome mit einer höheren Wahrscheinlichkeit im Material verbleiben und die Ladungsträger vermehrt durch die Bildung von zusätzlichen Schwefelfehlstellen erzeugt werden. Der erwähnte Unterschied der Maximalwerte der Ladungsträgerkonzentration wird in Abschnitt 5.2.6 im Rahmen einer genaueren Betrachtung der Dotierung mittels Schwefelfehlstellen aufgegriffen.

### 5.2.5. Thermische Aktivierungsenergien

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, ist die um rund zwei Größenordnungen gesteigerte Beweglichkeit der Ladungsträger in dem zweiten Maximaltemperaturbereich von 356 K bis 415 K auf eine Verschmelzung der Nanopartikel-Schicht zurückzuführen. Wie bei der Untersuchung von Eisenoxid-Nanopartikel-Schichten gezeigt wurde (siehe Abschnitt 4.2.5), kann sich an den Kontaktstellen der Nanopartikel eine Potentialbarriere ausbilden, welche die Beweglichkeit der Ladungsträger limitiert. Dementsprechend ist zu erwarten, dass eine den Ladungsträgertransport limitierende Potentialbarriere an den Kontaktstellen der Bismutsulfid-Nanopartikel infolge der Temperaturbehandlung verringert wird. Diese Reduzierung (der Breite oder der Höhe) der Potentialbarriere müsste sich demnach in einer geringeren Aktivierungsenergie der Beweglichkeit widerspiegeln. Des Weiteren ist zu erwarten, dass sich die Aktivierungsenergie der Ladungsträgerkonzentration und somit der Abstand der Fermi-Energie zur Leitungsbandkante infolge der zunehmenden Ladungsträgerkonzentration sowohl im ersten als auch im zweiten Maximaltemperaturbereich verringert. Anhand des beobachteten konstanten Verlaufs der elektrischen Transporteigenschaften im dritten Temperaturbereich ist ebenfalls ein konstanter Verlauf der Aktivierungsenergien oberhalb von 415 K zu erwarten. Um diese Schlussfolgerungen zu prüfen, werden in diesem Abschnitt die Aktivierungsenergien der Transporteigenschaften (d.h. der Leitfähigkeit, der Ladungsträgerkonzentration und der Beweglichkeit) derselben Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht, welche im vorherigen Abschnitt 5.2.4 beschrieben wurde, untersucht.

In Abbildung 5.10 ist (zwecks besserer Übersicht) eine exemplarische Auswahl der Ladungsträgerkonzentration (durchgezogene Linien) und Beweglichkeit (gestrichelte Linien) der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht, welche den Messungen aus Abbildung 5.7 entspricht, in der Arrhenius-Auftragung (a) für den ersten Lauf und (b) für den zweiten Lauf nach der Befüllung mit synthetischer Luft dargestellt. Der vollständige Datensatz ist im Anhang A.8 gezeigt. Die Steigung der eingezeichneten Ausgleichsgeraden entspricht den jeweiligen Aktivierungsenergien. Die Abweichung der einzelnen Datenpunkte gegenüber der jeweiligen Ausgleichsgerade wurde ebenfalls ermittelt und spiegelt sich in den Fehlerbalken der Aktivierungsenergie wider. Diese Aktivierungsenergien sind in Abbildung 5.11(a) der Leitfähigkeit, (b) der Beweglichkeit und (c) der Ladungsträgerkonzentration jeweils während des ersten Laufs (schwarze Kreise) und nach der Behandlung mit synthetischer Luft und anschließendem zweiten Lauf (rote Diamanten) dargestellt. Die Abbildung wurde erneut zwecks besserer Übersicht von (wenigen) Datenpunkten bereinigt. Der komplette Datensatz der Aktivierungsenergien (ohne Ausgleichskurven) ist im Anhang A.8 (Abbildung A.11) dargestellt.

Zunächst ist der Abbildung 5.11 zu entnehmen, dass die Bestimmung der Aktivierungsenergien insbesondere bei Maximaltemperaturen unterhalb von rund 390 K (grüner Pfeil) große Unsicherheiten aufweist. Da die Messung der elektrischen Leitfähigkeit (im Vergleich zu den Messungen der Thermokraft) eine geringe Streuung aufweist, lässt sich ebenfalls die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit mit einer geringeren Unsicherheit bestimmen. Wie bereits in Abschnitt 5.2.2 beschrieben, wurde eine vergleichsweise große Streuung



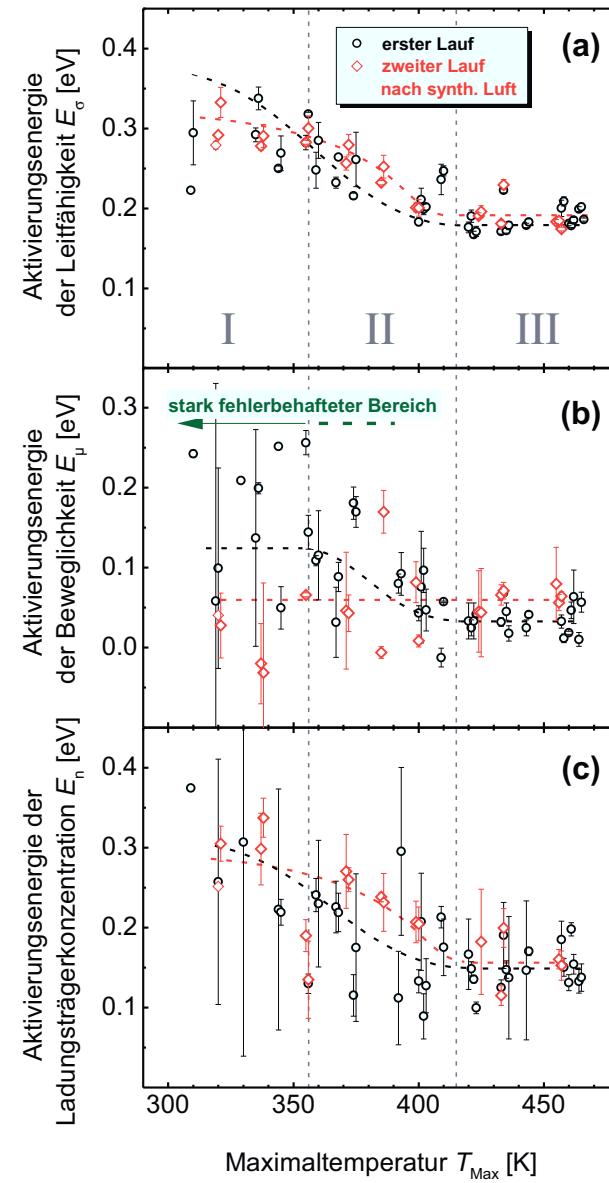
**Abbildung 5.10.:** Ladungsträgerkonzentration (durchgezogene Linien) und Beweglichkeit der Ladungsträger (gestrichelte Linien) einer Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht als Funktion der Proben Temperatur in der Arrhenius-Auftragung in (a) des ersten Laufs in Vakuum und in (b) nach der Befüllung des Aufbaus mit synthetischer Luft bei Raumtemperatur und anschließendem zweiten Lauf in Vakuum. Zwecks besserer Übersicht ist hier eine exemplarische Auswahl der Daten gezeigt. Der komplette Datensatz ist im Anhang A.8 dargestellt. Die eingezeichneten Ausgleichsgeraden dienen der Bestimmung der Aktivierungsenergie der jeweiligen Größen in Abbildung 5.11.

der ermittelten Werte der Thermokraft beobachtet (siehe auch Abbildung 5.5(b)). Da die Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration ausschließlich auf der Messung der Thermokraft beruht, weisen die Werte der Aktivierungsenergie der Ladungsträgerkonzentration ebenfalls eine große Unsicherheit auf. Da jedoch mit steigender Maximaltemperatur die Ausgleichsgerade der Transporteigenschaften auf einer zunehmenden Anzahl von Datenpunkten basiert, nimmt die Unsicherheit dieser ermittelten Aktivierungsenergien ab. Könnten die Aktivierungsenergien auf der Basis von lediglich zwei Datenpunkten ermittelt werden, so ist kein Fehlerbalken angegeben. Die eingezeichneten gestrichelten Linien spiegeln zum Teil die eingangs erwähnten, erwarteten Verläufe der Aktivierungsenergien wider und werden im Folgenden näher beschrieben. Die vertikalen grauen Linien markieren erneut die drei Maximaltemperaturbereiche.

Zunächst wird der erste Lauf (schwarze Kreise) beschrieben. Es ist Abbildung 5.11(a) zu entnehmen, dass die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit im ersten Maximaltemperaturbereich überwiegend Werte oberhalb von 0,25 eV aufweist. Im dritten Maximaltemperaturbereich beträgt die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit nahezu konstant 0,18 eV. Anhand der gestrichelten, schwarzen Linie ist eine kontinuierliche Abnahme der Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit im ersten und zweiten Maximaltemperaturbereich angedeutet. Die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit (b) lässt sich im ersten Maximaltemperaturbereich nicht ausreichend genau bestimmen. Da die (absolute) Beweglichkeit der Ladungsträger im ersten Maximaltemperaturbereich jedoch nahezu konstante Werte aufweist (siehe Abbildung 5.7), ist ein konstanter Verlauf der Aktivierungsenergie der Beweglichkeit bei einem Wert von 0,12 eV eingezeichnet. Da wie Eingangs erwähnt, aufgrund der beobachteten Verschmelzung der Bismutsulfid-Nanopartikel zu erwarten ist, dass die irreversible Steigerung der absoluten Beweglichkeit im zweiten Maximaltemperaturbereich mit einer Abnahme der Aktivierungsenergie der Beweglichkeit verbunden ist, wurde diese Abnahme im zweiten Maximaltemperaturbereich bis auf einen Wert von 0,03 eV eingezeichnet. Die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit von 0,03 eV entspricht dem nahezu konstanten Wert im dritten Maximaltemperaturbereich. An dieser Stelle ist anzumerken, dass im Vergleich zu den untersuchten Hämatit-Proben (Abbildung 4.7) eine Aktivierungsenergie der Beweglichkeit der temperaturbehandelten Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht von rund 0,03 eV auf eine erheblich schwächer ausgeprägte Potentialbarriere hinweist. Dieser Vergleich unterstützt die Erwartung, dass die Potentialbarriere an der Grenzschicht der Nanopartikel in Folge der Verschmelzung reduziert wird.

Des Weiteren ist Abbildung 5.11(c) zu entnehmen, dass die Aktivierungsenergie der Ladungsträgerkonzentration im ersten Maximaltemperaturbereich Werte oberhalb von 0,2 eV aufweist. Im dritten Maximaltemperaturbereich beträgt die Aktivierungsenergie der Ladungsträgerkonzentration zwischen 0,1 eV und 0,2 eV, weswegen ein konstanter Verlauf bei einer Energie von 0,15 eV als gestrichelte Linie eingezeichnet ist. Da die (absolute) Ladungsträgerkonzentration sowohl im ersten als auch im zweiten Maximaltemperaturbereich gesteigert wird, ist eine kontinuierliche Abnahme der Aktivierungsenergie im ersten und zweiten Bereich eingezeichnet.

Nach dem ersten Lauf in Vakuum wurde der Messaufbau mit synthetischer Luft befüllt



**Abbildung 5.11.:** Thermische Aktivierungsenergie einer Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht (mit Ligandenaustausch in der DLE-Abfolge) als Funktion der Maximaltemperatur (a) der elektrischen Leitfähigkeit, (b) der Beweglichkeit und (c) der Ladungsträgerkonzentration. Die der Bestimmung der Aktivierungsenergien zugrundeliegenden Datensätze sind im Anhang A.8 dargestellt. Nach dem initialen Lauf (schwarzen Kreise) wurde der Aufbau mit synthetischer Luft befüllt und anschließend ein zweiter Lauf (rote Diamanten) in Vakuum durchgeführt. Die Maximaltemperaturbereiche sind erneut durch vertikale Linien markiert. Der grüne Pfeil markiert den Maximaltemperaturbereich, in welchem die Bestimmung der Aktivierungsenergien als stark fehlerbehaftet einzuschätzen ist (siehe Text).

und anschließend der zweite Lauf erneut in Vakuum durchgeführt (rote Diamanten). Die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit weist einen (im Rahmen der Messgenauigkeit) vergleichbaren Verlauf zum ersten Lauf auf. Im ersten Maximaltemperaturbereich beträgt die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit rund 0,3 eV und wird mit zunehmender Maximaltemperatur bis auf einen Wert von 0,19 eV reduziert.

Die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit unterscheidet sich während des zweiten Laufs gegenüber dem ersten Lauf und weist überwiegend Werte unterhalb von 0,1 eV auf, welche erneut erwähnt auf eine reduzierte Potentialbarriere infolge der Verschmelzung der Bismutsulfid-Nanopartikel zurückgeführt werden kann. Im dritten Maximaltemperaturbereich beträgt die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit rund 0,06 eV, was rund 0,03 eV oberhalb des Minimalwerts der Aktivierungsenergie des ersten Laufs ist. Eine mögliche Erklärung wäre, dass infolge der Besetzung der Schwefelfehlstellen mit Sauerstoffatomen die Potentialbarriere am Ort der Grenzschicht der Nanopartikel erhöht wird. Da jedoch die absolute Beweglichkeit des ersten und des zweiten Laufs im dritten Maximaltemperaturbereich vergleichbare Werte von rund  $10^{-1}$  Vs/cm<sup>2</sup> aufweisen (siehe Abbildung 5.7), ist diese Erklärung nicht widerspruchsfrei.

Da die (absolute) Ladungsträgerkonzentration im zweiten und dritten Maximaltemperaturbereich während des zweiten Laufs im Vergleich zum ersten Lauf leicht geringere Werte aufweist, ist die Ausgleichskurve der Aktivierungsenergie der Ladungsträgerkonzentration im zweiten und dritten Maximaltemperaturbereich oberhalb des ersten Laufes eingezeichnet. Hierbei wurde darauf geachtet, dass die Summe aus den jeweiligen Ausgleichskurven der Aktivierungsenergie der Beweglichkeit und der Ladungsträgerkonzentration weitestgehend mit der Ausgleichskurve der Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit übereinstimmt. Insbesondere im dritten Maximaltemperaturbereich konnte die Kongruenz der Aktivierungsenergien ( $E_{\sigma} = E_{\mu} + E_n$ ) jedoch nicht ausreichend hergestellt werden. Daher sei an dieser Stelle erneut auf die beschriebene Unsicherheit der Bestimmung der Aktivierungsenergien verwiesen.

Trotz der beschriebenen Unsicherheit bei der Bestimmung der jeweiligen Aktivierungsenergien lässt sich jedoch festhalten, dass die gezeigten Werte und Verläufe infolge der Temperaturbehandlung und der Behandlung mit synthetischer Luft die Interpretation einer irreversibel reduzierten Potentialbarriere an den Kontaktflächen der Bismutsulfid-Nanopartikeln unterstützen. In Abbildung 5.12(a) ist das Bild einer Potentialbarriere am Ort der Kontaktfläche der Nanopartikel, welches in Abschnitt 4.2.5 für Eisenoxid-Nanopartikel hergeleitet wurde, auf die unbehandelten Bismutsulfid-Nanopartikel übertragen. Hier sei jedoch anzumerken, dass die Potentialbarriere im Falle von Bismutsulfid-Nanopartikeln durch die den Nanopartikel umgebenden Liganden verursacht werden können.

Da die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit nach erfolgter Temperaturbehandlung (im Vergleich zu den Hämatit-Proben) geringe Werte von rund 0,03 eV aufweist, kann angenommen werden, dass die Form der Potentialbarriere vergleichbar mit einer Potentialbarriere an dem Ort einer Korngrenze einer polykristallinen Dünn-Schicht ist. Daher ist

**Abbildung 5.12.:** Vorgeschlagenes Bild für die den Ladungsträgertransport limitierenden Potentialbarrieren (a) einer unbehandelten Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht und (b) nach der Verschmelzung der Nanopartikel infolge der Temperaturbehandlung jeweils am Ort der (verschmolzenen) Kontaktfläche der Nanopartikel. Die Lage der Fermi-Energie würde in (b) nach erfolgter Behandlung der Probe mit synthetischer Luft und somit der Lage der Fermi-Energie der unbehandelten Nanopartikel-Schicht entsprechen (siehe Text).

in Abbildung 5.12(b) das Bild der Potentialbarriere für polykristalline Dünn-Schichten aus Abschnitt 2.1.7 auf den Fall der verschmolzenen Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht übertragen.

An dieser Stelle ergibt sich die Frage, ob sich die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit einer polykristallinen Dünn-Schicht auch quantitativ auf die verschmolzene Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht übertragen lässt. Literatur-Referenzwerte für die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit von Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichten existieren nach bisheriger Kenntnis nicht. Es wurden jedoch in einigen Veröffentlichungen die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit von (nominellen) Bismutsulfid-Einkristallen anhand von Hall-Effekt-Messungen ermittelt. Diese Daten sind im Anhang A.9 als Funktion der Temperatur dargestellt. Die anhand dieser Daten ermittelten Aktivierungsenergien der Beweglichkeit sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Zunächst ist der Tabelle zu entnehmen, dass die berichteten Beweglichkeiten einige Größenordnungen oberhalb der in der vorliegenden Arbeit bestimmten Beweglichkeit liegen. Des Weiteren weisen die Aktivierungsenergien der Beweglichkeit negative Werte überwiegend im Bereich zwischen -0,03 eV und -0,06 eV auf. In der Regel wird in den genannten Veröffentlichungen die negative Aktivierungsenergie der Beweglichkeit auf eine dominante Streuung der Ladungsträger an akustischen Phononen zurückgeführt. Dementsprechend weisen die untersuchten Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichten (auch nach der Verschmelzung in Folge der Temperaturbehandlung) deutlich unterschiedliche elektrische Transporteigenschaften gegenüber den bisher berichteten Transporteigenschaften von kristallinem Bismutsulfid auf. Referenzwerte der Aktivierungsenergie der Beweglichkeit für (nominell) polykristalline Bismutsulfid-Dünn-Schichten existieren nach bisheriger Kenntnis ebenfalls nicht. Daher ist ein quantitativer Vergleich der Aktivierungsenergie der Beweglichkeit zwischen der verschmolzenen Nanopartikel-Schicht und einer polykristallinen Dünn-Schicht an dieser Stelle nicht möglich.

Die nach bisheriger Kenntnis einzige Veröffentlichung über nano-strukturiertes Bismutsulfid, in der die Beweglichkeit als Funktion der Temperatur bestimmt wurde, stammt

von Liufu *et al.* [156]. Es werden in dieser Veröffentlichung jedoch stark widersprüchliche Werte und Temperaturabhängigkeiten der Thermokraft und der Ladungsträgerkonzentration gezeigt und (leider) die zugrundeliegende Berechnung nicht genannt. Daher sind die angegebenen Werte der (absoluten) Beweglichkeit und der daraus bestimmten Aktivierungsenergie der Beweglichkeit (siehe Anhang A.9) unter Vorbehalten zu verwenden.

Ausgehend von diesem Bild der Potentialbarriere (der verschmolzenen Nanopartikel-Schicht) wäre die während des zweiten Laufs um eine halben Größenordnung gesteigerte Beweglichkeit der Ladungsträger erneut auf eine Reduzierung der Potentialbarriere durch die um rund zwei Größenordnung gesteigerte Ladungsträgerkonzentration und die damit verbundene Reduzierung der Raumladungszone um die jeweilige Potentialbarriere zurückzuführen. Die gezeigten Werte der Aktivierungsenergie der Beweglichkeit während des zweiten Laufs geben diesen Zusammenhang aufgrund der beschriebenen Unsicherheit der ermittelten Werte jedoch nicht wider.

**Tabelle 5.1.:** Veröffentlichte Referenzwerte der Beweglichkeit von verschiedenen Bismutsulfid-Proben. Die angegebene Messmethode wurde verwendet, um die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit zu bestimmen (bei Hall-Messungen entspricht die angegebene Beweglichkeit der Hall-Beweglichkeit). Die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit wurde anhand der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit jeweils in dem angegebenen Temperaturbereich bestimmt. Die Bestimmung der hier angegebenen Aktivierungsenergien ist im Anhang A.9 dargestellt. Von jeder Probe wurden auch Thermokraft-Messungen angegeben, dessen Wert bei Raumtemperatur ebenfalls aufgelistet ist. Die Bezeichnung senk. und para. steht für die Bestimmung der Beweglichkeit senkrecht bzw. parallel zu den ausgedehnten Kristallbändern des Einkristalls, wobei hier davon auszugehen ist, dass der Autor diese Bezeichnungen vertauscht hat [152] (siehe auch Abschnitt 3.2.1).

| Schicht             | Messmethode | $\mu(T)$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ] | $E$      | Bereich   | $S(300\text{ K})$    | Referenz               |
|---------------------|-------------|--------------------------------------|----------|-----------|----------------------|------------------------|
| Einkristall         | Hall-Effekt | 21 (300 K)                           | -44 meV  | 236-300 K | -524 $\mu\text{V/K}$ | Glatz (1963) [203]     |
| Einkristall         | Hall-Effekt | 31 (300 K)                           | -34 meV  | 246-300 K | -650 $\mu\text{V/K}$ | Cantarero (1987) [153] |
| n.a.                | Hall-Effekt | 80 (282 K)                           | -32 meV  | 240-282 K | -325 $\mu\text{V/K}$ | Chen (1997) [149]      |
| Nanostäbe           | Thermokraft | 1100 (300 K)                         | -56 meV  | 267-348 K | -755 $\mu\text{V/K}$ | Liufu (2007) [156]     |
| Einkristall (senk.) | Hall-Effekt | 3453 (300 K)                         | -196 meV | 274-337 K | -215 $\mu\text{V/K}$ | Shaban (2008) [152]    |
| Einkristall (para.) | Hall-Effekt | 138 (300 K)                          | -54 meV  | 298-337 K | -84 $\mu\text{V/K}$  | Shaban (2008) [152]    |

### 5.2.6. Fehlstellendotierung

In diesem Abschnitt soll die Dotierung von Bismutsulfid mittels Schwefelfehlstellen in Bezug auf die energetische Lage der Schwefelfehlstelle innerhalb der Bandlücke genauer betrachtet werden. In Abschnitt 3.2.1 (Abbildung 3.5) sind die theoretisch berechneten Energieniveaus der möglichen nativen Punktdefekte von Bismutsulfid als Volumenmaterial gezeigt. Unter reduzierenden Bedingungen werden vorzugsweise Schwefelfehlstellen gebildet, deren energetischer Abstand zur Leitungsbandkante mindestens 0,42 eV beträgt [146]. Es ergibt sich hier die Frage, ob die im vorherigen Abschnitt gezeigten Ladungsträgerkonzentrationen von bis zu  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (bei 300 K) auf Donatorzustände mit einem energetischen Abstand zur Leitungsbandkante von  $E_D^* = E_D - E_C = 0,42 \text{ eV}$  plausibel zurückgeführt werden können. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Donatorzustand (eine Schwefelfehlstelle) ionisiert wird und somit das Material dotiert, hängt von der Fermi-Funktion und somit vom energetischen Abstand des Donatorzustands zur Fermi-Energie (und somit wiederum von der Ladungsträgerkonzentration) ab. Daraus folgt zunächst qualitativ, dass umso tiefer sich eine Schwefelfehlstelle innerhalb der Bandlücke befindet, desto unwahrscheinlicher wird diese Fehlstelle ionisiert. Zusätzlich folgt, dass umso mehr Fehlstellen das Material bereits dotiert haben, desto unwahrscheinlicher wird ebenfalls, dass *eine* Fehlstelle das Material dotiert.

Im Folgenden soll abgeschätzt werden, welche Fehlstellenkonzentration  $N_D$  vonnöten ist, um eine gegebene Ladungsträgerkonzentration  $n$  zu erreichen. Die Anzahl der ionisierten Donatorzustände  $N_D^+$  pro Kubikzentimeter kann durch den Ausdruck

$$N_D^+ = \frac{N_D}{1 + 2 \exp\left(\frac{E_F - E_D}{k_B T}\right)} \quad (5.1)$$

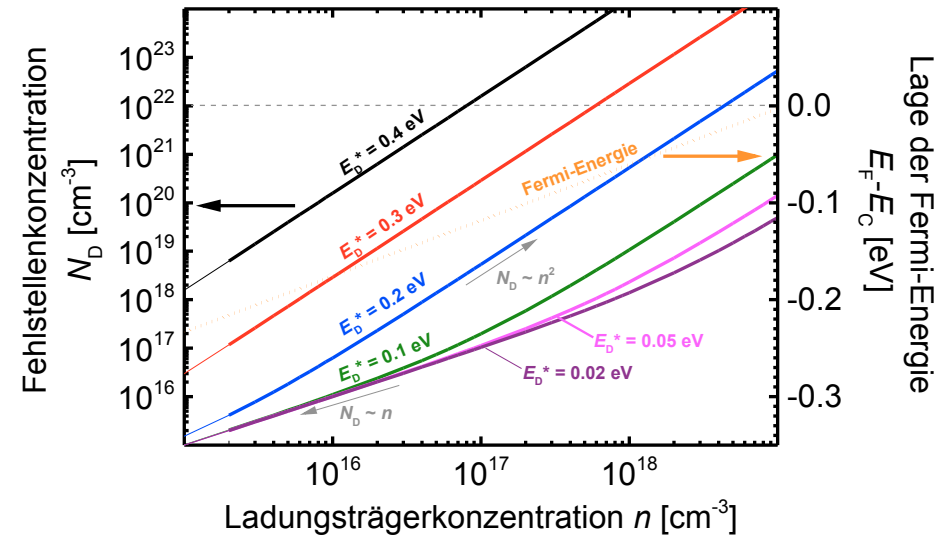
ermittelt werden [205, 206]. Wird zunächst angenommen, dass die Anzahl der ionisierten Donatorzustände der Ladungsträgerkonzentration entspricht ( $N_D^+ = n$ ), und wird der Ausdruck der Ladungsträgerkonzentration in der Boltzmann-Näherung<sup>1</sup> (siehe Gleichung 2.9) nach der Fermi-Energie aufgelöst, kann die Fermi-Energie in Gleichung 5.1 eingesetzt werden und nach der Fehlstellenkonzentration  $N_D$  aufgelöst werden. Daraus folgt

$$N_D = n + 2 \frac{n^2}{N_C} \exp\left(\frac{E_D^*}{k_B T}\right), \quad (5.2)$$

wobei  $E_D^*$  den energetischen Abstand des Donatorniveaus zur Leitungsbandkante darstellt. Für die effektive Zustandsdichte  $N_C$  wird in der vorliegenden Arbeit eine effektive Elek-

---

<sup>1</sup>Um eine analytische Lösung für die Fehlstellenkonzentration zu ermitteln, wird an dieser Stelle die Boltzmann-Näherung statt des halbzahligen Fermi-Dirac-Integrals zur Bestimmung der Fermi-Energie verwendet. Diese ist ausreichend genau für einen Abstand der Fermi-Energie von der Leitungsbandkante von mindestens  $2k_B T$  (siehe auch Anhang A.1). Bei höheren Ladungsträgerkonzentrationen ( $n > 0,1N_C$ ) wird anhand der Boltzmann-Näherung der Abstand der Fermi-Energie zur Leitungsbandkante überschätzt, d.h. die exakte Lösung würde einen geringeren Abstand der Fermi-Energie bei identischer Ladungsträgerkonzentration ergeben. Für die Abschätzung der Fehlstellenkonzentration in diesem Abschnitt ist die Boltzmann-Näherung ausreichend.



**Abbildung 5.13.:** Fehlstellenkonzentration  $N_D$  für verschiedene energetische Abstände  $E_D^*$  der Donatorzustände (der Fehlstellen) zur Leitungsbandkante ( $E_D^* = E_D - E_C$ ) als Funktion der Ladungsträgerkonzentration (siehe Gleichung 5.2). Die dominierende Proportionalität zwischen  $N_D$  und  $n$  ist exemplarisch in Grau angegeben. Die orangefarbenen Punkte stellen den Abstand der Fermi-Energie zur Leitungsbandkante (gestrichelte horizontale Linie) in der Boltzmann-Näherung ebenfalls als Funktion der Ladungsträgerkonzentration dar. Die Berechnungen wurden mit  $T = 300$  K und  $m_{\text{eff}} = 0,587 m_e$  durchgeführt.

tronenmasse von  $0,587 m_e$  verwendet (siehe Abschnitt 3.2.1), was bei Raumtemperatur  $N_C(300\text{K}) = 1,13 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  entspricht.

In Abbildung 5.13 ist die Fehlstellenkonzentration  $N_D$  aus Gleichung 5.2 als Funktion der Ladungsträgerkonzentration für verschiedene Abstände  $E_D^*$  der Donatorzustände zur Leitungsbandkante aufgetragen. Des Weiteren ist der Abstand  $E_F - E_C$  der Fermi-Energie zur Leitungsbandkante anhand der Boltzmann-Näherung (orange Punkte) ebenfalls als Funktion der Ladungsträgerkonzentration dargestellt.

Es ist der Abbildung zu entnehmen, dass die notwendige Konzentration von Schwefelfehlstellen mit  $E_D^* = 0,4 \text{ eV}$  (schwarze Linie) bereits bei einer Ladungsträgerkonzentration von  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  rund  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$  und über  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$  bei  $n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  beträgt. Anhand der molaren Masse von Bismutsulfid von  $514 \text{ g/mol}$  und der spezifischen Dichte von  $6,78 \text{ g/cm}^3$  ergibt sich jedoch eine Moleküldichte von  $7,9 \times 10^{21} \text{ Bi}_2\text{S}_3$ -Molekülen pro Kubikzentimeter (für Volumenmaterial) [207]. Dementsprechend wäre anhand der vorher abgeschätzten Fehlstellenkonzentration bereits bei  $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (und  $E_D^* = 0,4 \text{ eV}$ ) jedes Bismutsulfid-Molekül mit einer Schwefelfehlstelle versehen ( $\text{Bi}_2\text{S}_2$ ). Diese Schlussfolgerung ist jedoch nicht plausibel.

Daher ist davon auszugehen, dass entweder der energetische Abstand der Schwefelfehlstelle zur Leitungsbandkante für Bimuttsulfid als Volumenmaterial von Tumelero *et al.* [146] erheblich überschätzt wurde oder, dass sich die Zustände von Schwefelfehlstellen an Oberflächen (oder in oberflächennahen Bereichen) deutlich näher an der Leitungsbandkante befinden. Im Folgenden soll daher anhand Abbildung 5.13 ein oberes Limit des energetischen Abstands der Schwefelfehlstellen zur Leitungsbandkante abgeschätzt werden.

Bei einer Ladungsträgerkonzentration im Grenzbereich der Boltzmann-Näherung (d.h.  $n \approx 0,1 N_C \cong 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) wäre bei  $E_D^* = 0,1 \text{ eV}$  (magentafarbene Linie) eine Fehlstellenkonzentration von rund  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  zu erwarten. Die daraus folgende mittlere Stöchiometrie entspräche rund  $\text{Bi}_2\text{S}_{2,99}$ . Bei  $E_D^* = 0,2 \text{ eV}$  und  $n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  würde  $N_D = 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  betragen und somit der mittleren Stöchiometrie  $\text{Bi}_2\text{S}_{2,9}$  entsprechen. Anhand des Phasendiagramms von Bismuttsulfid (Abbildung 3.3 in Abschnitt 3.2) kann die Stabilität von nicht-stöchiometrischem Bismuttsulfid an dieser Stelle jedoch nicht abgeschätzt werden. Aufgrund der erwähnten Moleküldichte ist jedoch eine energetische Lage von  $E_D^* > 0,2 \text{ eV}$  nicht plausibel.

Des Weiteren lässt sich an dieser Stelle die Schlussfolgerung ziehen, dass die beobachtete Sättigung der Ladungsträgerkonzentration im dritten Maximaltemperaturbereich (siehe Abbildung 5.7) auf eine maximale Schwefelfehlstellenkonzentration der Bismuttsulfid-Nanopartikel-Schicht zurückzuführen ist. Der Wert dieser maximalen Schwefelfehlstellenkonzentration lässt sich jedoch nicht weiter eingrenzen. Dass bei den untersuchten Eisenoxid-Nanopartikel- und Dünn-Schichten kein Maximalwert der Ladungsträgerkonzentration (bis  $n \approx 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) zu beobachten ist (siehe Abbildung 4.5), lässt sich hierbei auf eine Rekonstruktion der Kristallstruktur (Phasenumwandlung von Hämatit in Magnetit) erklären. Da hingegen bei Bismuttsulfid keine Phasenumwandlung zu erwarten ist (siehe Abschnitt 3.2), ist (erneut erwähnt) davon auszugehen, dass die maximale Ladungsträgerkonzentration auf eine maximale Schwefelfehlstellenkonzentration zurückzuführen ist.

Wie in Abschnitt 5.2.4 gezeigt wurde, wird die Ladungsträgerkonzentration einer temperaturbehandelten Bismuttsulfid-Nanopartikel-Schicht ( $\text{Bi}_2\text{S}_{3-x}$ ,  $n = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) durch eine Befüllung des Messaufbaus mit synthetischer Luft nahezu auf den ursprünglichen Wert (der unbehandelten Probe) verringert. Hierbei ist davon auszugehen, dass die zuvor gebildeten Schwefelfehlstellen mit Sauerstoffatomen besetzt werden ( $\text{Bi}_2\text{S}_{3-x}\text{O}_x$ ). Während der Temperaturbehandlung dieser oxidierten Bismuttsulfid-Probe ließ sich eine Sättigung der Ladungsträgerkonzentration bei  $n = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  beobachten. Da diese geringe Differenz der Maximalwerte signifikant ist (siehe Abbildung 4.5), wäre aufgrund der in Abschnitt 5.2.4 erwähnten höheren Bindungsenergie der Sauerstoffatome von Bismutoxid im Vergleich zur Bindungsenergie der Schwefelatome in Bismuttsulfid zu vermuten, dass die zuvor beschriebene maximale Fehlstellenkonzentration infolge der Sauerstoffbehandlung reduziert wird. Insofern unterstützt die beobachtete Differenz der maximalen Ladungsträgerkonzentrationen die Schlussfolgerung, dass eine maximale Ladungsträgerkonzentration auf eine maximale Schwefelfehlstellenkonzentration zurückzuführen ist.

### 5.3. Optische Charakterisierung von temperaturbehandelten Bismutsulfid-Nanopartikeln

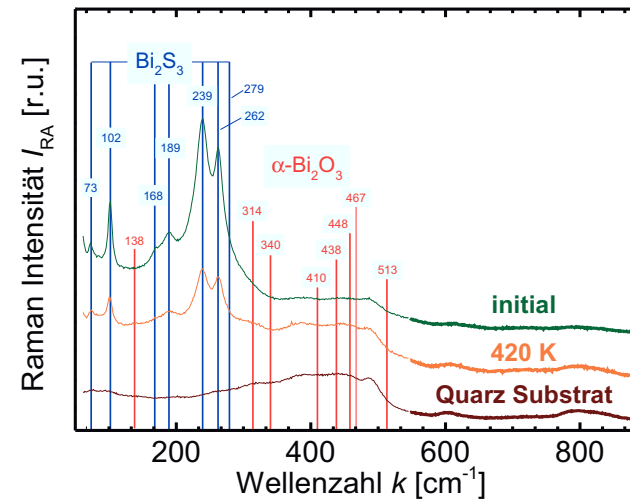
Vergleichbar den Untersuchungen der temperaturbehandelten Eisenoxid-Nanopartikel-Schichten in Abschnitt 4.3 werden in diesem Abschnitt zunächst Raman-Messungen vor und nach einer Temperaturbehandlung einer Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht gezeigt und anschließend das Absorptionsverhalten von unterschiedlich behandelten Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichten untersucht.

#### 5.3.1. Raman-Spektroskopie

Um die These zu überprüfen, ob infolge einer Temperaturbehandlung erzeugte Schwefelfehlstellen durch Sauerstoffatome besetzt werden, wurden Raman-Messungen einer Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht in Laboratmosphäre vor und nach erfolgter Temperaturbehandlung durchgeführt. In Abbildung 5.14 sind Raman-Messungen der gleichen Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht jeweils direkt nach der Schichtherstellung (initial, grün) und nach erfolgter Temperaturbehandlung im Leitfähigkeitsmessplatz (Vakuum-Basisdruck  $10^{-6}$  mbar) bis zu einer Maximaltemperatur von 420 K (orange) dargestellt. Ebenfalls ist eine Raman-Messung eines gereinigten Quarz-Glas-Substrats (braun) dargestellt. Erwartete Raman-Moden sind für Bismutsulfid nach [208, 209] durch vertikale blaue Linien und erwartete Moden für Bismutoxid ( $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nach [210–212] durch rote vertikale Linien markiert. Sowohl vor als auch nach der Temperaturbehandlung lassen sich die charakteristischen Raman-Moden von Bismutsulfid insbesondere bei den Wellenzahlen von 73, 102, 168, 189, 239 und 262 cm<sup>-1</sup> erkennen. Raman-Moden von Bismutoxid lassen sich nach der Temperaturbehandlung jedoch nicht nachweisen.

Daher soll im Folgenden eine Abschätzung des Mengenanteils des mutmaßlich gebildeten Bismutoxids anhand der Ladungsträgerkonzentration erfolgen. Anhand der im vorherigen Abschnitt 5.2.6 beschriebenen Moleküldichte von  $7,9 \times 10^{21}$  Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Molekülen pro Kubikzentimeter und anhand der Ladungsträgerkonzentration einer vergleichbaren, temperaturbehandelten Bismutsulfid-Probe von  $3 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> (nach 420 K) und anhand der im vorherigen Abschnitt abgeschätzten (notwendigen) Schwefelfehlstellenkonzentration  $N_D$  lässt sich der Mengenanteil des gebildeten Bismutoxids (für  $E_D^* = 0,2$  eV) auf über 10 % abschätzen. Sei hier angenommen, dass die Anregungs-Querschnitte der Raman-Moden von Bismutoxid vergleichbar zu den Moden von Bismutsulfid sind, dann wäre zu erwarten, dass sich Raman-Moden von Bismutoxid in Abbildung 5.14 nachweisen lassen. Es ist daher zu bezweifeln, dass entweder sich im oxidierten Bismutsulfid stabile Raman-Moden von Bismutoxid anregen lassen oder, dass der energetische Abstand  $E_D^*$  der Zustände der Schwefelfehlstellen zur Leitungsbandkante 0,2 eV entspricht. Würde  $E_D^* \leq 0,1$  eV entsprechen, so würde sich der Mengenanteil des Bismutoxids auf unter ein Prozent verringern. Es ist davon auszugehen, dass sich ein solch geringer Mengenanteil unterhalb der Nachweisgrenze der Raman-Messung befinden kann.

Dementsprechend kann die eingangs formulierte These anhand von Raman-Messungen

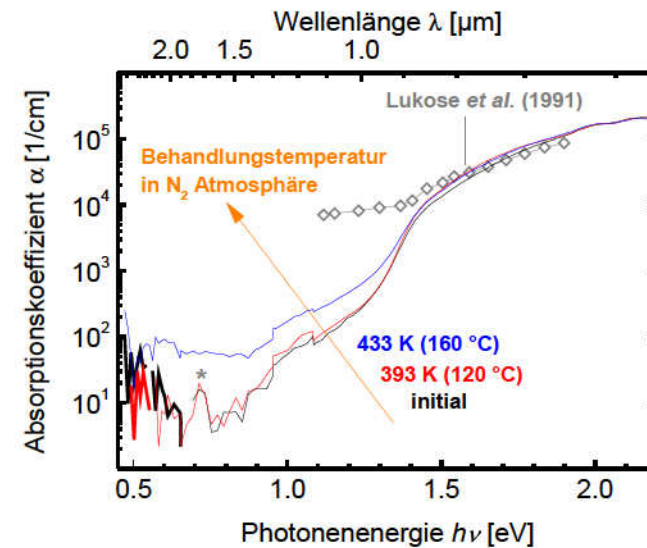


**Abbildung 5.14.:** Raman-Messungen jeweils von einer Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht direkt nach der Schichtherstellung (initial, grün) und nach einer Messung im Leitfähigkeitsmessplatz bis zu einer Maximaltemperatur von 420 K (orange) und ein gereinigtes Quarz-Glas-Substrat (braun). Die Messungen wurden unter Laboratmosphäre durchgeführt. Erwartete Raman-Moden für Bismutsulfid sind nach [208, 209] durch blaue vertikale Linien markiert. Erwartete Raman-Moden für Bismutoxid ( $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) sind nach [210–212] durch rote vertikale Linien markiert.

weder bestätigt noch widerlegt werden. Die Raman-Messung liefert jedoch einen Hinweis darauf, dass der energetische Abstand der dotierenden Schwefelfehlstellen zur Leitungsbandkante geringer als 0,2 eV ist.

### 5.3.2. Photothermische Deflektionsspektroskopie

Aufgrund der Bildung von Sauerstofffehlstellen in temperaturbehandelten Eisenoxid-Nanopartikel-Schichten, bei denen eine gesteigerte Absorption bei Energien unterhalb der optischen Bandlücke zu beobachten war (siehe Abschnitt 4.3.2), ist zu erwarten, dass die Bildung von Schwefelfehlstellen bei temperaturbehandelten Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichten eine vergleichbare Steigerung der Absorption bei Photonenenergien unterhalb der optischen Bandlücke verursacht. Daher wird in diesem Abschnitt der Absorptionskoeffizient von drei unterschiedlich behandelten Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichten untersucht. Zunächst wird die Absorbanz mittels photothermischer Deflektionsspektroskopie (PDS, siehe Abschnitt 2.2.2) durch Normierung auf das jeweilige Maximum der Signalintensität ermittelt, welche im Anhang A.10 dargestellt ist. Der Absorptionskoeffizient wird anschließend unter Einbezug einer effektiven Nanopartikel-Schichtdicke bestimmt. Um die Absorption des Substrats zu kompensieren, wurde eine Korrektur des PDS-Signals anhand der ebenfalls gemessenen Phase des Signals des Lock-In-Verstärkers durchgeführt. Ein Vergleich der Absorptionen mit und ohne diese Korrektur ist im Anhang A.10 dargestellt.



**Abbildung 5.15.:** Optischer Absorptionskoeffizient von drei Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichten, welcher mittels photothermischer Deflektionsspektroskopie (PDS) ermittelt wurde, als Funktion der Photonenenergie. In Schwarz dargestellt ist der Absorptionskoeffizient einer Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht, welcher unmittelbar nach der Schichtherstellung ermittelt wurde (initial). In Rot und Blau ist der Absorptionskoeffizient von Nanopartikel-Schichten nach einer Temperaturbehandlung in Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 120 °C (rot) und 160 °C (blau) dargestellt. Trotz der hier durchgeführten Korrektur der Absorption des Substrats lässt sich ein für Quarz-Glas charakteristischer Peak der Absorption bei rund 0,7 eV erkennen (graues Sternchen). Zur Berechnung des Absorptionskoeffizienten wurde eine effektive Schichtdicke der jeweiligen Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichten verwendet (siehe Text). Als Vergleich ist der Absorptionskoeffizient einer polykristallinen (stöchiometrischen) Bismutsulfid-Dünn-Schicht nach Lukose *et al.*[148] (graue Rauten) dargestellt.

Die Temperaturbehandlung der Proben erfolgte in Stickstoffatmosphäre, woraufhin die PDS-Messungen ohne einen Bruch der inerten Bedingung erfolgten. In Abbildung 5.15 ist der Absorptionskoeffizient einer unbehandelten (initialen) Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht in Schwarz dargestellt. Des Weiteren ist der Absorptionskoeffizient von zwei Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichten dargestellt, welche jeweils bei einer Temperatur von 393 K (120 °C, rote Linie) und bei einer Temperatur von 433 K (160 °C, blaue Linie) für eine Dauer von zehn Minuten geheizt wurden. Zur Berechnung des Absorptionskoeffizienten wurden die effektiven Schichtdicken von 85 nm bei der unbehandelten Nanopartikel-Schicht und jeweils 120 nm der temperaturbehandelten Nanopartikel-Schichten angenommen. Diese Schichtdicken wurden durch Anpassung an den Absorptionskoeffizienten einer polykristallinen (nominell stöchiometrischen) Bismutsulfid-Dünn-Schicht (graue Rauten) von Lukose *et al.* ermittelt [148]. Die Abweichung zwischen den mittels PDS ermittelten Absorptionskoeffizienten für Photonenenergien unterhalb von 1,4 eV und dem Absorpti-

onskoeffizienten von Lukose *et al.* ist auf die verwendete Messmethode zurückzuführen. Der Absorptionskoeffizient von Lukose *et al.* wurde durch Messung der optischen Transmission bestimmt, welche typischerweise im Photonenenergiebereich der schwachen Absorption unterhalb der optischen Bandlücke keine genaue Bestimmung des Absorptionskoeffizienten ermöglicht. In diesem Energiebereich wird der Vorteil der PDS-Messmethode deutlich, indem Intensitäten der Absorption über einen Dynamikbereich von mehreren Größenordnungen ermittelt werden können.

Zunächst lässt sich der Abbildung 5.15 entnehmen, dass bei Energien oberhalb von 1,35 eV die Absorption um mehr als zwei Größenordnungen ansteigt, was der Absorption von Photonen mit einer Energie größer als der optischen Bandlücke von Bismutsulfid zuzuordnen ist (siehe Abschnitt 3.2). Der Absorptionskoeffizient der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht, welche bei einer Temperatur von 393 K (rote Linie) geheizt wurde, weist bei Energien unterhalb der optischen Bandlücke vergleichbare Werte auf im Vergleich zu der unbehandelten Nanopartikel-Schicht. Nach einer Temperaturbehandlung von 433 K (blaue Linie) ist die Absorption bei Photonenenergien unterhalb der optischen Bandlücke im Vergleich zu den bisher beschriebenen Nanopartikel-Schichten erhöht. Insbesondere weist diese Probe im Bereich zwischen rund 0,5 eV und 0,9 eV eine um rund eine Größenordnung gesteigerte Absorption gegenüber den anderen Proben auf. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass durch diese Temperaturbehandlung (433 K bzw. 160 °C) der Nanopartikel-Schicht zusätzliche Energiezustände innerhalb der optischen Bandlücke erzeugt werden, welche der Bildung von Schwefelfehlstellen zuzuordnen sind.

Die Steigerung der Absorption bei Photonenenergien unterhalb der optischen Bandlücke (Defektabsorption) wird an dieser Stelle auf zwei Absorptionsmechanismen zurückgeführt. Es können sowohl Elektronen aus dem Valenzband in unbesetzte Defektzustände (d.h. ionisierte Schwefelfehlstellen) angeregt als auch Elektronen aus besetzten Defektzuständen innerhalb der optischen Bandlücke in freie Zustände oberhalb der Leitungsbandkante angeregt werden. Eine Absorption durch freie Ladungsträger lässt sich anhand Abbildung 5.15 nicht zweifelsfrei nachweisen, da diese eine deutliche Steigerung der Absorption bei abnehmenden Photonenenergien aufweisen würde (siehe zum Beispiel [26]).

Da jedoch aufgrund der Ergebnisse der Thermokraft-Messungen zu erwarten ist, dass ebenfalls bei einer Behandlungstemperatur von 393 K (120 °C, rote Linie) eine signifikante Erhöhung der Schwefelfehlstellenkonzentration stattfindet, ist der nahezu identische Verlauf der Absorptionskoeffizienten der unbehandelten und der bei einer Temperatur von 120 °C behandelten Probe zunächst unerwartet. Wie sich jedoch anhand des für Quarzglas charakteristischen Absorptionspeaks bei rund 0,7 eV (graues Sternchen) erkennen lässt, konnte trotz der durchgeführten Korrektur des PDS-Signals keine vollständige Kompensation der Absorption des Substrats erreicht werden. Insofern ist es möglich, dass der Absorptionskoeffizient unterhalb der optischen Bandlücke weiterhin vom Beitrag des Substrats dominiert wird und sich die erwartete Veränderung der Defektkonzentration trotz des weiten Dynamikbereichs der PDS-Messung nicht detektieren lässt.

## 5.4. Hybrid-Solarzellen mit Bismutsulfid-Nanopartikeln

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Solarzellen mit Bismutsulfid-Nanopartikeln in Kombination mit dem organischen Halbleiter P3HT entwickelt. Der Begriff einer Hybrid-Solarzelle bezeichnet hier die Kombination von organischen mit anorganischen halbleitenden Materialien. Es wurde dabei erneut auf die vorherige Arbeit von Martinez *et al.* aufgebaut [177–180]. Wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben, erfüllen die Bismutsulfid-Nanopartikel zwei Aufgaben. Zum einen wird einfallendes Licht zum Teil innerhalb der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht absorbiert und dadurch photogenerierte Ladungsträger erzeugt. Zum anderen dient das Bismutsulfid als Kontaktschicht für die Dissoziation von Exzitonen, welche innerhalb der P3HT-Schicht erzeugt werden. Zunächst wird die Architektur der Hybrid-Solarzelle dargestellt. Anschließend werden ausgewählte Entwicklungsschritte und der Einfluss der Prozessparameter beschrieben. Abschließend werden die gewonnenen Erkenntnisse der elektrischen Transportuntersuchungen während der zuvor beschriebenen Temperaturbehandlung auf das Bauelement übertragen.

### 5.4.1. Architektur und Herstellung

In Abbildung 5.16 ist eine schematische Darstellung des verwendeten Schichtstapels der Bismutsulfid-P3HT-Solarzelle gegeben. Als optisch durchsichtiges und elektrisch leitendes Material für den Frontkontakt wird kommerziell erworbenes Indiumzinnoxid (ITO) verwendet. ITO ist eine Legierung aus rund 90 % Indiumoxid ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) und rund 10 % Zinnoxid ( $\text{SnO}_2$ ). Als Elektronen-selektiver Kontakt wird undotiertes Zinkoxid (i-ZnO) per Rotationslagenabscheidung aufgebracht und anschließend bei einer Temperatur von 200 °C für eine Dauer von 30 Minuten in Stickstoffatmosphäre kristallisiert. Die Bezeichnung der Zinkoxid-Schicht durch i-ZnO soll hier keine intrinsische Eigenschaft des Materials im Bezug auf die Ladungsträgerkonzentration darstellen, sondern gilt als Unterscheidungsmerkmal gegenüber dem mit Fremdatomen dotierten Zinkoxid. Die resultierende Schichtdicke wurde auf rund 50 nm bestimmt. Der Herstellungsprozess der i-ZnO-Schicht wurde parallel zu der vorliegenden Arbeit auf die genannten Herstellungsparameter optimiert.

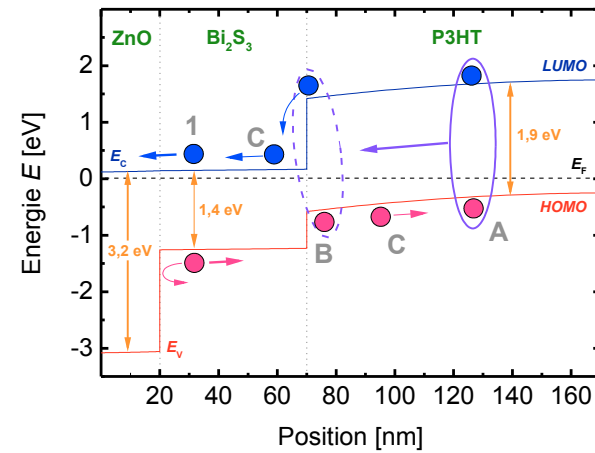
Die Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht wird mittels des in Abschnitt 5.1.2 beschriebenen Ligandenaustauschs in doppelter Abfolge (DLE) aufgebracht. Die Schichtdicke der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht kann durch wiederholte Durchführung der Rotationslagenabscheidung variiert werden. Die Optimierung der Schichtdicke wird in Abschnitt 5.4.2 dargestellt. Anschließend wird gegebenenfalls eine Temperaturbehandlung der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht durchgeführt, welche genauer in Abschnitt 5.4.4 beschrieben wird. Die P3HT-Schicht wird ebenfalls per Rotationslagenabscheidung aufgebracht und anschließend bei einer Temperatur von 100 °C für eine Dauer von 15 Minuten unter Stickstoffatmosphäre geheizt. Die Optimierung der P3HT-Schichtdicke wird im folgenden Abschnitt dargestellt. Als Material für den p-Kontakt (Anodenkontakt) wurde circa 30 nm Molybdänoxid ( $\text{MoO}_x$ ) und anschließend circa 200 nm Silber als metallischer Rückkontakt thermisch aufgedampft.

**Abbildung 5.16.:** Schematische Darstellung der Hybrid-Solarzelle. Auf einem mit 120 nm Indiumzinnoxid (ITO) beschichtetem Glas-Substrat ist 50 nm undotiertes Zinkoxid (i-ZnO) als Elektronen-selektiver Kontakt aufgebracht. Die Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht mit einer Schichtdicke von rund 50 nm ist mit dem organischen Polymer P3HT (ca. 80 nm) bedeckt. Als p-Kontakt (Anodenkontakt) wird ca. 30 nm Molybdänoxid ( $\text{MoO}_x$ ) und anschließend ca. 200 nm Silber als metallischer Rückkontakt thermisch aufgedampft. Das einfallende Licht wird sowohl innerhalb der Bismutsulfid-Nanopartikel als auch in der P3HT-Schicht absorbiert. Die photogenerierten Elektronen fließen im Idealfall zum ITO-Frontkontakt. Die photogenerierten Löcher fließen dementsprechend durch die P3HT-Schicht, welche auch als Loch-Transport-Schicht (HTL, engl. für *hole-transport layer*) bezeichnet wird, zum Silber-Rückkontakt. Die angegebenen Schichtdicken spiegeln das Ergebnis des Optimierungsprozesses aus Abschnitt 5.4.2 wider.

Die Größe der verwendeten Substrate beträgt  $12 \times 12 \text{ mm}^2$ . Auf jedem Substrat werden durch eine im Anhang A.11 dargestellte Schattenmaske während der Aufdampfung des Molybdänoxids und anschließend des Silbers sechs Solarzellen (Subzellen) jeweils mit einer Fläche von  $6 \text{ mm}^2$  hergestellt. Wenn nicht anders angegeben, werden in diesem Abschnitt die Maximalwerte der jeweiligen Kenngrößen der Subzellen dargestellt.

In Abbildung 5.17 ist ein berechnetes, schematisches Banddiagramm des Schichtstapels i-ZnO| $\text{Bi}_2\text{S}_3$ |P3HT dargestellt. Die Berechnungen wurden mittels der Software SCAPS durchgeführt [213]. Ein Auszug der dafür verwendeten Materialparameter ist in Tabelle 5.2 aufgelistet. Des Weiteren wurde für jede Schicht eine effektive Zustandsdichte von  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  angenommen.

Die in der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht photogenerierten Elektronen (Markierung 1) fließen im Idealfall durch das i-ZnO zum ITO-Frontkontakt. Photogenerierte Löcher werden an der i-ZnO-Schicht aufgrund der energetisch niedrigeren Valenzbandkante zurückgehalten (gekrümmter pinker Pfeil), weswegen die i-ZnO-Schicht im Englischen auch als



**Abbildung 5.17.:** Schematisches Banddiagramm der Bismutsulfid-P3HT-Solarzelle, welches mittels der Software SCAPS berechnet wurde [213]. Dargestellt ist der Schichtstapel aus undotiertem ZnO, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und P3HT (von links nach rechts). Die Beträge der optischen Bandlücken sind in Orange dargestellt. Für die Energieachse wurde die Fermi-Energie als Referenz gewählt und als horizontale gestrichelte schwarze Linie eingezeichnet. Neben den in der Bismutsulfid-Schicht photogenerateden Ladungsträgern (Markierung 1) werden ebenfalls Elektronen-Loch-Paare im P3HT erzeugt (Markierung A). Diese bilden aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung einen Exzitonenzustand (violetter Kreis), welcher zunächst zur Bismutsulfid-P3HT-Grenzschicht diffundiert (violetter Pfeil). Die Exzitonen dissoziieren vorzugsweise an der Grenzschicht zum Bismutsulfid (Markierung B). Anschließend fließen die Ladungsträger in die jeweilige Richtung zu den Kontakten ab (Markierung C).

*hole-blocking layer* bezeichnet wird. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellte Solarzellen ohne die i-ZnO-Schicht zeigten keinen detektierbaren Photostrom. Daher ist davon auszugehen, dass, wenn die Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht direkt auf dem ITO deponiert wird, die Rekombinationsrate von photogenerateden Löchern an der Kontaktschicht ITO-Bismutsulfid vergleichsweise hoch ist. Es wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch ZnO-Nanopartikel-Schichten untersucht, welche jedoch keine geschlossene Bedeckung aufwiesen und somit keine ausreichende Isolierung gegenüber den photogenerateden Löchern zur ITO-Schicht gewährleisten.

Die photogenerateden Löcher fließen im Idealfall durch die P3HT-Schicht zum MoO<sub>x</sub>, an welchem sie mit Elektronen aus dem geschlossenen Stromkreis rekombinieren. P3HT besitzt eine optische Bandlücke von 1,9 eV und absorbiert dementsprechend Photonen mit einer Wellenlänge unterhalb von 650 nm [221]. Die photogenerateden Elektron-Loch-Paare bilden Exzitonenzustände (Markierung A) aufgrund der (verglichen zu anorganischen Halbleitern starken) Coulomb-Wechselwirkung. Die Bindungsenergie des Exzitons muss für eine Dissoziation überwunden werden. Diese Dissoziation findet vorzugsweise an der Grenzschicht zum Bismutsulfid statt (Markierung B). Das Elektron geht in das Leitungsband vom Bismutsulfid über, während das Loch im HOMO (engl. für *highest occupied mo-*

**Tabelle 5.2.:** Verwendete Parameter zur Berechnung des Banddiagramms in Abbildung 5.17

| Schicht                        | Bandlücke $E_g$ [eV] | Elektronenaffinität $\chi$ [eV] | Dotierung                       | Referenz        |
|--------------------------------|----------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------|
| ZnO                            | 3,2                  | 4,5                             | $n_D = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ | [214, 215]      |
| Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | 1,4                  | 4,5                             | $n_D = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ | [172, 216, 217] |
| P3HT                           | 1,9                  | 3,25                            | $n_A = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ | [218–220]       |

lecular orbital), welches vergleichbare Eigenschaften zum Valenzband von anorganischen Halbleitern besitzt, verbleibt. Die Löcher fließen anschließend durch die P3HT-Schicht zum MoO<sub>x</sub> (Markierung C), welches im schematischen Banddiagramm in Abbildung 5.17 nicht dargestellt ist, während die Elektronen durch die Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht über Perkolationen zum Frontkontakt gelangen.

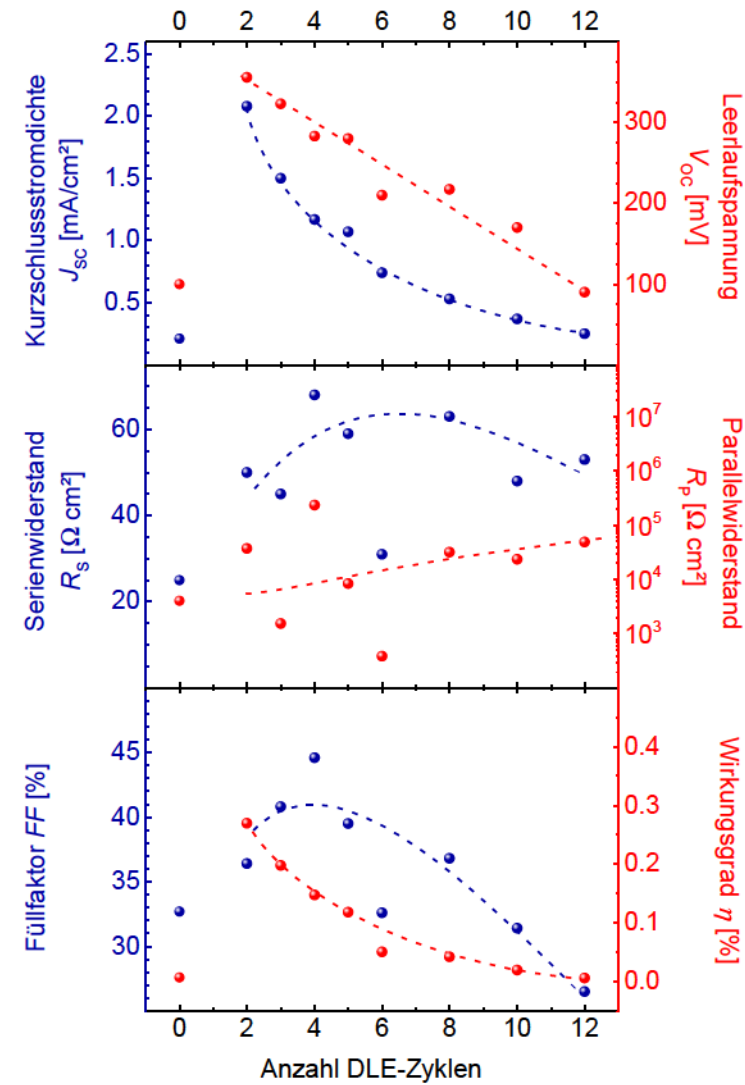
### 5.4.2. Optimierung der Herstellungsparameter

In diesem Abschnitt wird die Optimierung von zwei Herstellungsparametern der Hybrid-Solarzellen beschrieben. Als Erstes wird die Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichtdicke variiert. Anschließend wird die P3HT-Schichtdicke variiert. Die Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichtdicke kann durch mehrfaches Wiederholen des in Abschnitt 5.1.2 beschriebenen Rotationslagenabscheide-Verfahrens mit durchgeführtem zweifachen Ligandenaustausch (DLE) gesteigert werden.

#### Variation der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichtdicke

In Abbildung 5.18 sind die jeweiligen Bestwerte<sup>1</sup> der Kenngrößen einer Solarzellen-Serie (Zellserie) dargestellt, bei der die Anzahl von zwei bis zwölf DLE-Zyklen variiert wurde. Durch Bestimmungen der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichtdicken (einer anderen Probenserie) mittels Profilometer kann davon ausgegangen werden, dass die Anzahl der DLE-Zyklen direkt linear mit der Schichtdicke korreliert. Ein DLE-Zyklus entspricht einer Schichtdicke von rund 25 nm. Die Strom-Spannungskennlinien der Bauelemente wurden mittels des in Abschnitt 2.2.5 beschriebenen Messplatzes mit und ohne Beleuchtung aufgezeichnet. Anhand der Kennlinien wurden die relevanten Kenngrößen der Bauelemente ermittelt, welche in Abbildung 5.18 als Funktion der Anzahl der durchgeführten DLE-Zyklen dargestellt sind. Die Bismutsulfid-Nanopartikel wurden bei dieser Zellserie auf der Elektronen-Transport-Schicht Titandioxid (TiO<sub>2</sub>) aufgebracht, welche zum Zeitpunkt der dargestellten Zellserie als mögliche Alternative zum i-ZnO untersucht wurde. Alle Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichten wurden im Anschluss an die Rotationslagenabscheidung bei einer Temperatur von 80 °C für eine Dauer von zehn Minuten unter Stickstoffatmosphäre geheizt. Der Einfluss der Temperaturbehandlung wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels genauer untersucht. Die P3HT-Schicht wurde bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 3000 rpm abgeschieden. Die dargestellten Datenpunkte bei einer Anzahl von null DLE-Zyklen entsprechen einem Referenz-Bauelement ohne Bismutsulfid-

<sup>1</sup>Wie zuvor erwähnt, werden auf einer Probe sechs Subzellen hergestellt. In diesem Abschnitt werden die Kenngrößen der jeweils besten Subzelle in Bezug auf den erreichten Wirkungsgrad dargestellt.



**Abbildung 5.18.:** Kenngrößen von hergestellten Bismutsulfid-P3HT-Solarzellen, bei welchen die Schichtdicke der Bismutsulfid-Nanopartikel variiert wurde, als Funktion der DLE-Zyklen (siehe Abschnitt 5.1.2). Die Anzahl der DLE-Zyklen korrelieren direkt linear mit der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichtdicke, wobei ein DLE-Zyklus einer Schichtdicke von rund 25 nm entspricht. Die weiteren Herstellungsparameter der gezeigten Serie sind wie folgt: Als Elektronen-Transport-Schicht (ETL) wurde Titandioxid (TiO<sub>2</sub>) verwendet. Die Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht wurde im Anschluss an die Abscheidung bei einer Temperatur von 80 °C für eine Dauer von zehn Minuten in Stickstoffatmosphäre geheizt. Die Rotationsgeschwindigkeit bei der Auftragung der P3HT-Schicht betrug 3000 rpm.

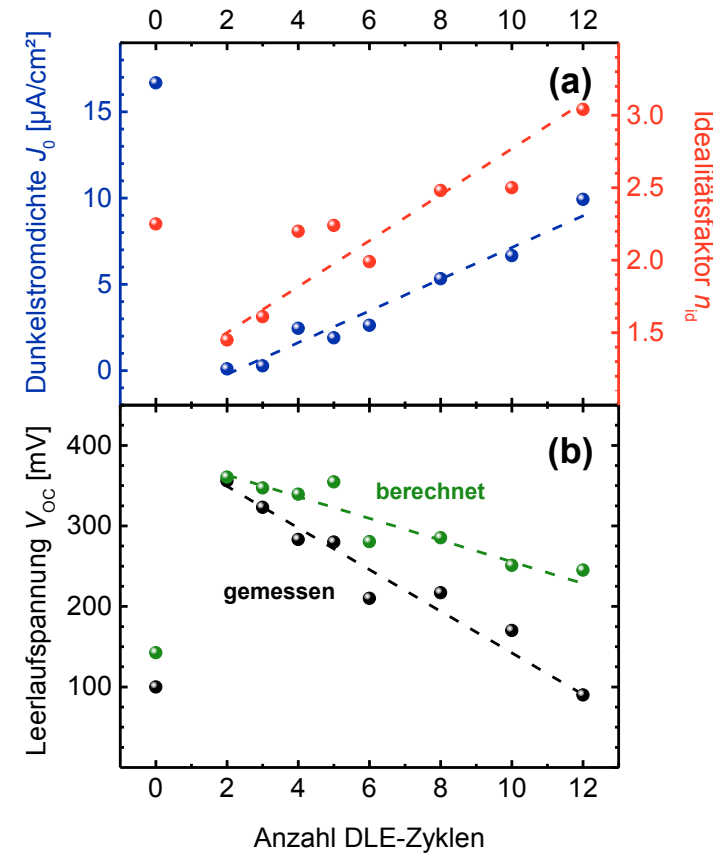
Nanopartikel-Schicht.

Es ist der Abbildung 5.18 zu entnehmen, dass mit zunehmender Anzahl von DLE-Zyklen sowohl die Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$  als auch die Leerlaufspannung  $V_{OC}$  signifikant abnimmt. Die Abnahme dieser Größen führt direkt zu einer vergleichbaren Reduzierung des Wirkungsgrades  $\eta$ . Es wurden ebenfalls mehrere Bauelemente mit einem DLE-Zyklus hergestellt. Dabei wurde jedoch eine nicht ausreichende Reproduzierbarkeit der ermittelten Kenngrößen festgestellt. Es ist davon auszugehen, dass die Bismutsulfid-Nanopartikel keine vollständig geschlossene Schicht ausbilden und daher die Ergebnisse nicht ausreichend reproduzierbar waren. Demnach wurde im Bezug auf den Wirkungsgrad des Bauelements eine optimale Anzahl von zwei DLE-Zyklen bestimmt, welche einer Schichtdicke von rund 50 nm entspricht. Bei einer höheren Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichtdicke ist anzunehmen, dass die photogenerateden Löcher (Minoritätsladungsträger) in der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht mit zunehmender Wahrscheinlichkeit mit Elektronen rekombinieren, weswegen sowohl die Kurzschlussstromdichte als auch die Leerlaufspannung reduziert wird. Eine steigende Rekombination der photogenerateden Ladungsträger würde sich in einer steigenden Dunkelstromdichte  $J_0$  der Diodengleichung 2.17 (siehe Abschnitt 2.2.5) widerspiegeln. Anhand des Fits der Diodengleichung an die gemessene Dunkelkennlinie kann sowohl die Dunkelstromdichte als auch der Idealitätsfaktor  $n_{id}$  ermittelt werden. Die durchgeführten Fits der Dunkelkennlinien sind im Anhang A.12 dargestellt. Hierbei ist anzumerken, dass die durchgeführten Fits der Dunkelkennlinien zum Teil erheblich von den Messwerten abweichen, was auf ein Verhalten der Solarzellen hinweist, welches nicht vollständig durch die Diodengleichung 2.17 ausgedrückt werden kann.

In Abbildung 5.19(a) ist die Dunkelstromdichte (blau) und der Idealitätsfaktor (rot) jeweils als Funktion der Anzahl der DLE-Zyklen der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht dargestellt. Zunächst ist der Abbildung zu entnehmen, dass mit zunehmender Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichtdicke (steigende Anzahl an DLE-Zyklen) die Dunkelstromdichte von rund 0,1  $\mu A/cm^2$  auf rund 10  $\mu A/cm^2$  ansteigt. Dieser Anstieg unterstützt die Aussage, dass mit zunehmender Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichtdicke die Rekombinationsrate zunimmt [222]. Des Weiteren ist der Abbildung zu entnehmen, dass der Idealitätsfaktor mit zunehmender Nanopartikel-Schichtdicke von rund 1,5 auf über 3 ansteigt. Ein Idealitätsfaktor, welcher anhand der Dunkelkennlinie ermittelt wurde und Werte oberhalb von zwei aufweist, kann auf ein durch den Serienwiderstand und den Parallelwiderstand dominiertes Verhalten hinweisen [222] oder auch auf Tunnel-unterstützte Rekombination hinweisen [223]. Für eine ideale Solarzelle kann die Leerlaufspannung durch den Ausdruck

$$V_{OC} = \frac{n_{id} k_B T}{q} \ln \left( \frac{J_{SC}}{J_0} \right) \quad (5.3)$$

nachgebildet werden [64]. In Abbildung 5.19(b) ist die direkt gemessene Leerlaufspannung (schwarz) und die mittels Gleichung 5.3 berechnete Leerlaufspannung (grün) dargestellt. Die berechnete Leerlaufspannung entspricht bei der (optimalen) Schichtdicke von rund 50 nm (zwei DLE-Zyklen) der direkt gemessenen Leerlaufspannung. Mit zunehmender



**Abbildung 5.19.:** (a) Dunkelstromdichte  $J_0$  und Idealitätsfaktor  $n_{id}$  der Bismutsulfid-P3HT-Solarzellen aus Abbildung 5.18 als Funktion der Anzahl der DLE-Zyklen (Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichtdicke). Beide Kenngrößen wurden über den Fit der Diodengleichung an die Dunkelkennlinie ermittelt (siehe Abschnitt 2.2.5). Um die Abnahme der Leerlaufspannung mit zunehmender Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichtdicke mit den vorherigen Kenngrößen zu korrelieren, ist in (b) die am I-V-Messplatz direkt gemessene Leerlaufspannung (schwarz) und die mittels Gleichung 5.3 berechnete Leerlaufspannung (grün) dargestellt.

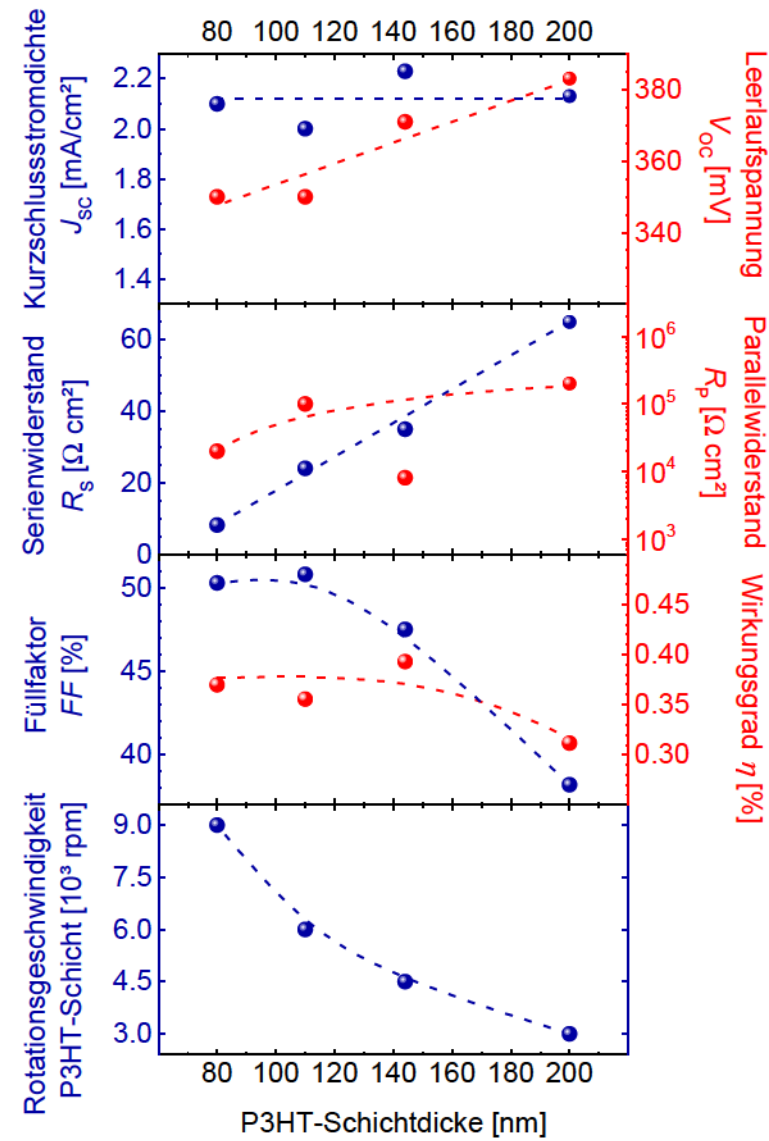
Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichtdicke weist jedoch die berechnete Leerlaufspannung eine zunehmende Abweichung gegenüber der direkt gemessenen Leerlaufspannung von bis zu 150 mV (zwölf DLE-Zyklen) auf. Diese Abweichung ist zunächst nicht zu erwarten und weist auf ein nicht-lineares Verhalten des Bauelements hin. Insbesondere ist daher davon auszugehen, dass sowohl die Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$  als auch die Dunkelstromdichte  $J_0$  spannungsabhängig sind, was jedoch in dem verwendeten Diodenmodell nicht berücksichtigt wird, und somit das Superpositionsprinzip für die untersuchten Solarzellen nicht gültig ist [64]. Die Untersuchung der genauen Ursache für das geschilderte Verhalten liegt jedoch nicht im Rahmen der vorliegenden Arbeit, weswegen an dieser Stelle festzuhalten ist, dass eine auf 50 nm reduzierte Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichtdicke als optimal (in Bezug auf den erzielten Wirkungsgrad der Solarzelle) im weiteren Verlauf dieses Kapitels verwendet wird.

Der Serienwiderstand der gezeigten Zellserie ist für Solarzellen vergleichsweise hoch und beträgt überwiegend mehr als  $40 \Omega\text{cm}^2$ . Der Serienwiderstand wird durch den Ladungsträgertransport durch das Schichtsystem beeinflusst. Insbesondere könnte der Transport der photogenerierten Löcher durch die P3HT-Schicht die Ladungsträger-Extraktion limitieren. Daher wird in der nächsten Zellserie die P3HT-Schichtdicke variiert.

#### **Variation der P3HT-Schichtdicke**

In Abbildung 5.20 sind die Kenngrößen einer Zellserie als Funktion der Schichtdicke der P3HT-Schicht dargestellt. Die Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht wurde jeweils mit zwei DLE-Zyklen auf i-ZnO abgeschieden und anschließend bei einer Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  für eine Dauer von zehn Minuten in Stickstoffatmosphäre geheizt. Bei höherer Rotationsgeschwindigkeit nimmt die P3HT-Schichtdicke ab. Die Schichtdickenbestimmung der P3HT-Schicht wurde parallel durchgeführt und weist keine lineare Korrelation zur Rotationsgeschwindigkeit auf (unterer Graph). Es ist der Abbildung zu entnehmen, dass die Kurzschlussstromdichte nahezu konstante Werte von  $2,1 \text{ mA/cm}^2$  aufweist, während die Leerlaufspannung bei sinkender Schichtdicke (steigender Rotationsgeschwindigkeit) von rund 380 mV auf rund 350 mV abnimmt. Den stärksten Einfluss hat eine Reduzierung der P3HT-Schichtdicke auf die Höhe des Serienwiderstands, dessen Wert von rund  $65 \Omega\text{cm}^2$  bis auf  $8 \Omega\text{cm}^2$  reduziert wird. Dieser Abfall spiegelt sich insbesondere im Füllfaktor wider, dessen Wert mit zunehmender Schichtdicke von 50 % auf unter 38 % abfällt.

Des Weiteren ist der Abbildung zu entnehmen, dass die Schichtdicke direkt linear mit dem Serienwiderstand korreliert. Daher ist davon auszugehen, dass die P3HT-Schichtdicke den Ladungstransport der Löcher maßgeblich limitiert. Eine weitere Reduzierung der P3HT-Schichtdicke führte zu kurzgeschlossenen Bauelementen. Es ist daher davon auszugehen, dass mit weiter abnehmender Schichtdicke keine geschlossene P3HT-Schicht sichergestellt werden kann und somit ein direkter Kontakt vom thermisch aufgedampften Molybdänoxid bis auf die i-ZnO-Schicht hergestellt wird. In Bezug auf den Füllfaktor wurde somit eine optimale Rotationsgeschwindigkeit von 9000 rpm (80 nm Schichtdicke) der Rotationslagenabscheidung der P3HT-Schicht ermittelt. Eine wiederholte Variation der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichtdicke mit optimierter P3HT-Schichtdicke ergab keine signifikante Verbesserung der relevanten Kenngrößen.



**Abbildung 5.20.:** Kenngrößen von hergestellten Bismutsulfid-P3HT-Solarzellen, bei denen die P3HT-Schichtdicke variiert wurde, als Funktion der Schichtdicke der P3HT-Schicht. Die P3HT-Schichtdicken wurden mittels Profilometer an einer parallel hergestellten Schichtserie bestimmt und sind im unteren Graphen in Korrelation mit der Rotationsgeschwindigkeit der Rotationslagenabscheidung dargestellt. Weitere Herstellungsparameter sind wie folgt: Als ETL wurde i-ZnO verwendet. Die Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht wurde mit zwei DLE-Zyklen abgeschieden und anschließend bei einer Temperatur von 80 °C für eine Dauer von zehn Minuten in Stickstoffatmosphäre geheizt.

### 5.4.3. Beitrag der Bismutsulfid-Nanopartikel zur spektralen Quantenausbeute

Wie in Abschnitt 5.4.1 beschrieben, werden sowohl in der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht als auch in der P3HT-Schicht photogeneratede Ladungsträger erzeugt. Um den spektralen Beitrag der jeweiligen Schichten zur Kurzschlussstromdichte zu identifizieren, wurde die Quantenausbeute mittels fouriertransformierter Photostrom-Spektroskopie (FTPS, siehe Abschnitt 2.2.6) ermittelt. Die Quantenausbeute beschreibt das Verhältnis aus der Anzahl der extrahierten Ladungsträger zur Anzahl der eingestrahnten Photonen in einem gegebenen Wellenlängenintervall. Die Bestimmung der Quantenausbeute mittels FTPS ermöglicht es den Kurzschlussstrom über einen vergleichsweise weiten Dynamikbereich von mehreren Größenordnungen zu detektieren und ist daher insbesondere geeignet, um vergleichsweise geringe Beiträge zum Kurzschlussstrom zu detektieren.

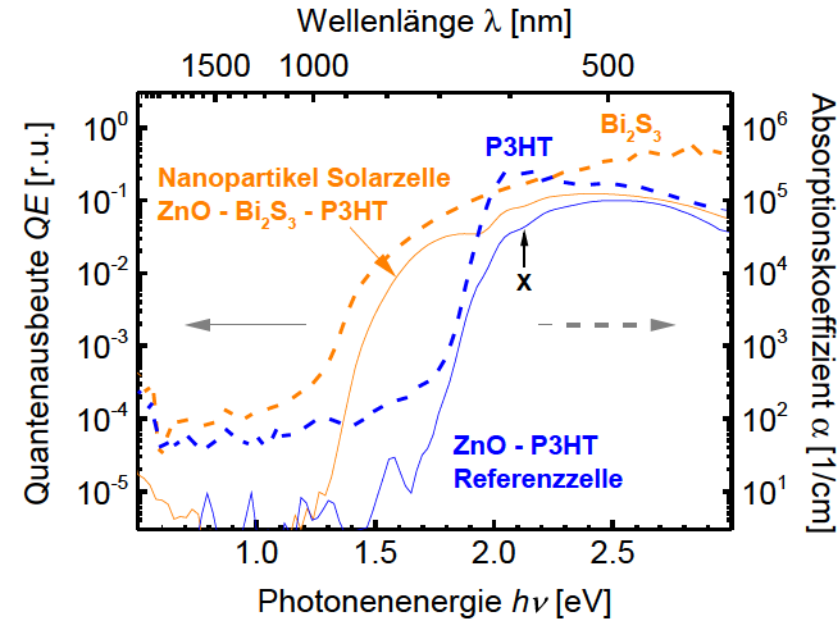
In Abbildung 5.21 ist die Quantenausbeute einer Bismutsulfid-P3HT-Solarzelle (orange durchgezogene Linie) und zum Vergleich die Quantenausbeute einer Referenzsolarzelle (Referenzzelle) ohne Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht (blaue durchgezogene Linie) dargestellt. Die Bismutsulfid-Nanopartikel-Solarzelle wurde mit den im vorherigen Abschnitt 5.4.2 optimierten Prozessparametern<sup>1</sup> hergestellt. Des Weiteren ist der Absorptionskoeffizient, welcher anhand von PDS-Messungen ermittelt wurde, jeweils einer Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht und einer P3HT-Schicht als gestrichelte Linie dargestellt. Eine lineare Auftragung der genannten Größen ist im Anhang A.13 dargestellt.

Wie in Abschnitt 3.2.2 bereits beschrieben, beträgt die optische Bandlücke von Bismutsulfid circa 1,4 eV, was einer Wellenlänge von 885 nm entspricht. Die optische Bandlücke von P3HT beträgt circa 1,9 eV, was einer Wellenlänge von 652 nm entspricht. In Abbildung 5.21 ist ein Anstieg der Quantenausbeute der Bismutsulfid-Nanopartikel-Solarzelle für eine Photonenenergie größer als 1,3 eV festzustellen, welche dem Anstieg des gezeigten Absorptionskoeffizienten einer Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht folgt. Die Referenzzelle ohne Bismutsulfid-Nanopartikel weist einen Anstieg der Quantenausbeute für Photonenenergien größer als 1,8 eV auf, deren Anstieg ebenfalls dem Verlauf des gezeigten Absorptionskoeffizienten einer P3HT-Schicht folgt. Hierbei sei angemerkt, dass der gezeigte Absorptionskoeffizient der P3HT-Schicht für Photonenenergien oberhalb von 2,2 eV abnimmt. Dieses Verhalten wird durch die gewählte Messmethode verursacht und gibt nicht den tatsächlichen Verlauf des Absorptionskoeffizienten wider. Aufgrund der Sättigung der mittels PDS ermittelten Absorbanz lässt sich der damit berechnete Absorptionskoeffizient im Bereich der vollständigen Absorption nicht mehr bestimmen, was jedoch für die folgende Diskussion irrelevant sein wird.

Die im Vergleich zur Referenzzelle gestiegene Quantenausbeute im Photonenenergie-Bereich von 1,3 eV bis 1,8 eV lässt sich demnach auf photogeneratede Ladungsträger in der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht zurückführen. Für Photonenenergien oberhalb von 1,8 eV setzt sich die Quantenausbeute der Nanopartikel-Solarzelle sowohl aus den in

---

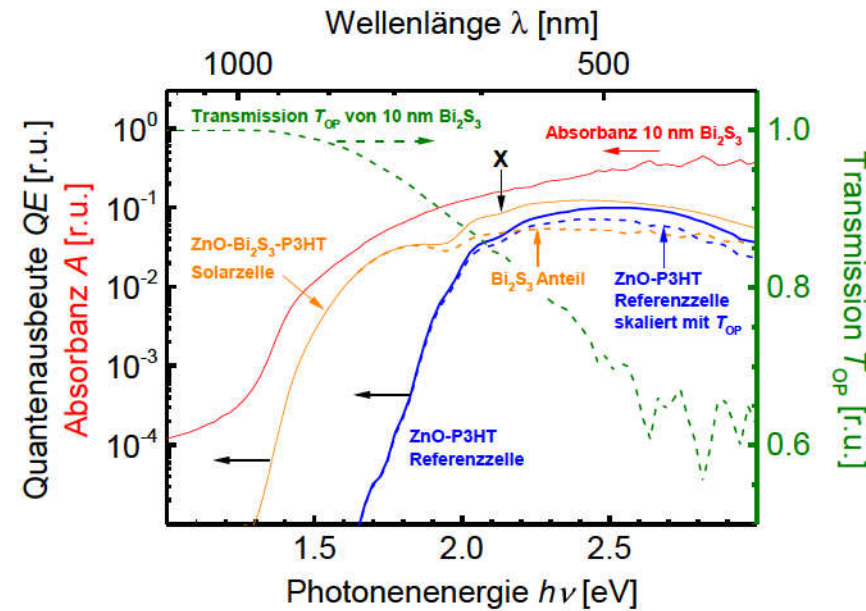
<sup>1</sup>i-ZnO als ETL, zwei DLE-Zyklen Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Nanopartikel, anschließend geheizt bei 80 °C für eine Dauer von 10 Minuten in N<sub>2</sub>, P3HT-Schicht aufgetragen mit 9000 rpm.



**Abbildung 5.21.:** Quantenausbeute  $QE$  einer Bismut sulfid-Nanopartikel-P3HT-Solarzelle (orange durchgezogene Linie) und zum Vergleich die Quantenausbeute einer Referenzsolarzelle ohne Bismut sulfid-Nanopartikel-Schicht (blaue durchgezogene Linie), welche mittels fourier-transformierter Photostrom-Spektroskopie ermittelt wurde (FTPS, siehe Abschnitt 2.2.6), als Funktion der Energie der eingestrahlten Photonen. Die Bismut sulfid-Nanopartikel-Solarzelle wurde mit den in Abschnitt 5.4.2 optimierten Prozessparametern<sup>1</sup> hergestellt. Der Absorptionskoeffizient, welche durch PDS-Messungen bestimmt wurde, einer Bismut sulfid-Nanopartikel-Schicht und einer P3HT-Schicht sind jeweils als gestrichelte Linien dargestellt. Eine lineare Auftragung der Größen ist im Anhang A.13 dargestellt.

der Bismut sulfid-Nanopartikel-Schicht photogenerierten Ladungsträgern als auch aus den in der P3HT-Schicht photogenerierte Ladungsträgern zusammen. Insbesondere sind die typischen Stufen der Quantenausbeute bei beiden Solarzellen im Energiebereich zwischen 1,9 eV und 2,1 eV (Markierung X) zu erkennen, welche durch die Bindungszustände der photogenerierten Exzitonen innerhalb der P3HT-Schicht entstehen. Für Photonenenergien größer als 2,7 eV verringert sich die Quantenausbeute von beiden Solarzellen. Diese Verringerung kann zum Teil auf parasitäre Absorption innerhalb der Zinkoxid-Schicht, deren optische Bandlücke auf eine Energie von rund 3,1 eV im Anhang A.14 bestimmt wurde, zurückgeführt werden.

An dieser Stelle sei zunächst festzuhalten, dass sowohl die P3HT-Schicht als auch die Bismut sulfid-Nanopartikel-Schicht für Photonenenergien oberhalb von 1,8 eV zur Kurzschlussstromdichte beitragen. Um den Anteil der innerhalb der Bismut sulfid-Nanopartikel-Schicht photogenerierten Ladungsträger in diesem Energiebereich abzuschätzen, können



**Abbildung 5.22.:** Zur Abschätzung des Anteils der innerhalb der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht photogenerierten Ladungsträger sind in dieser Abbildung die Quantenausbeute der Nanopartikel-Solarzelle (orangefarbene durchgezogene Linie) und die Quantenausbeute der Referenzzelle (durchgezogene blaue Linie) aus Abbildung 5.21 als Funktion der Photonenenergie erneut dargestellt. Des Weiteren ist die Absorbanz einer Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht (rote Linie) mit einer angenommenen (optischen) Schichtdicke von 10 nm und die daraus folgende Transmission dieser Schicht (grüne gestrichelte Linie) dargestellt (siehe Text). Die mit dieser Transmission skalierte Quantenausbeute der Referenzzelle (blaue gestrichelte Linie) kann von der Quantenausbeute der Nanopartikel-Solarzelle subtrahiert werden (orangefarbene gestrichelte Linie), was als Abschätzung der innerhalb der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht photogenerierten Ladungsträger für Photonenenergien oberhalb von 1,8 eV dient.

die Quantenausbeuten wie folgt miteinander kombiniert werden. Zunächst ist zu berücksichtigen, dass die Beleuchtung der Nanopartikel-Solarzelle auf der Seite der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht stattfindet (siehe Abbildung 5.16). Daher wird ein Teil des einfallenden Lichts innerhalb der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht absorbiert und der nicht absorbierte Anteil kann innerhalb der P3HT-Schicht absorbiert werden. Dementsprechend ist die P3HT-Schicht in der Referenzzelle im Vergleich zur Nanopartikel-Solarzelle einer höheren Einstrahlungsleistung ausgesetzt. Der Anteil des eingestrahnten Lichts, welcher in der Nanopartikel-Schicht absorbiert wird, entspricht der Absorbanz der Schicht bei gegebener effektiver Nanopartikel-Schichtdicke. Wenn bei dieser Abschätzung der Anteil des reflektierten Lichts nicht berücksichtigt wird, ist die Quantenausbeute der Referenzzelle folglich mit der Transmission der Nanopartikel-Schicht zu skalieren. Die mit der Transmission der Nanopartikel-Schicht skalierten Quantenausbeute der Referenzzelle kann dann von der

Quantenausbeute der Nanopartikel-Solarzelle subtrahiert werden, was die Quantenausbeute der innerhalb der Nanopartikel-Schicht photogenerierten Ladungsträger wiedergibt. Dabei ist insbesondere die Abschätzung einer effektiven Nanopartikel-Schichtdicke (und der daraus folgenden Absorbanz bzw. Transmission) kritisch, weil diese Abschätzung ausgehend von einem planaren, homogenen Schichtsystem erfolgt. Da davon auszugehen ist, dass die Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht eine hohe Rauigkeit aufweist, erfolgt hier eine Näherung durch eine optische Schichtdicke der Nanopartikel-Schicht, welche geringer als die effektive Schichtdicke ist. Dem liegt zugrunde, dass durch eine hohe Rauigkeit der Nanopartikel-Schicht Bereiche existieren können, in denen das einfallende Licht durch die Nanopartikel-Schicht (hindurch) gestreut wird, ohne absorbiert zu werden. Dieser Prozess soll durch die Verwendung einer optischen Schichtdicke, welche geringer als die effektive Schichtdicke ist, angenähert werden.

In Abbildung 5.22 ist die beschriebene Abschätzung dargestellt. Erneut ist die Quantenausbeute der Nanopartikel-Solarzelle als orangefarbene durchgezogene Linie und die Quantenausbeute der P3HT-Referenzzelle als blaue durchgezogene Linie dargestellt. Die Absorbanz der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht unter der Annahme einer optischen Schichtdicke von 10 nm ist als rote Linie eingezeichnet. Die daraus ermittelte Transmission  $T_{OP}$  ist als grüne gestrichelte Linie dargestellt. Die mit dieser Transmission skalierte Quantenausbeute der Referenzzelle ( $QE_{ZnO-P3HT} \cdot T_{OP}$ ) ist als gestrichelte blaue Linie eingezeichnet. Die Quantenausbeute der Nanopartikel-Solarzelle, von der die skalierte Quantenausbeute der Referenzzelle subtrahiert wurde, ist als orangefarbene gestrichelte Linie ( $Bi_2S_3$ -Anteil) dargestellt. Die Bestimmung der optischen Schichtdicke der Nanopartikel-Schicht erfolgte dabei, sodass die zuvor beschriebenen Stufen der Quantenausbeute der exzitonischen Bindungszustände insbesondere bei Photonenenergien zwischen 2,0 eV und 2,2 eV (Markierung X) kompensiert sind. Dadurch lässt sich eine nahezu konstante (externe) Quantenausbeute der innerhalb der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht photogenerierten Ladungsträger in einem Bereich von Photonenenergien zwischen 2,0 eV und 2,7 eV auf rund 5 % abschätzen. Im Anhang A.13 sind die genannten Größen für optische Schichtdicken zwischen 2 nm und 50 nm dargestellt. Die Quantenausbeute der (gesamten) Nanopartikel-Solarzelle beträgt im gleichen Photonenenergie-Bereich rund 10 %. Daher kann der Beitrag der Bismutsulfid-Nanopartikel zum Kurzschlussstrom in diesem spektralen Bereich auf rund 50 % abgeschätzt werden. Diese Abschätzung ist aufgrund der zu treffenden Annahmen mit einer Unsicherheit belastet. Sie kann jedoch als Anhaltswert für den folgenden Abschnitt dienen.

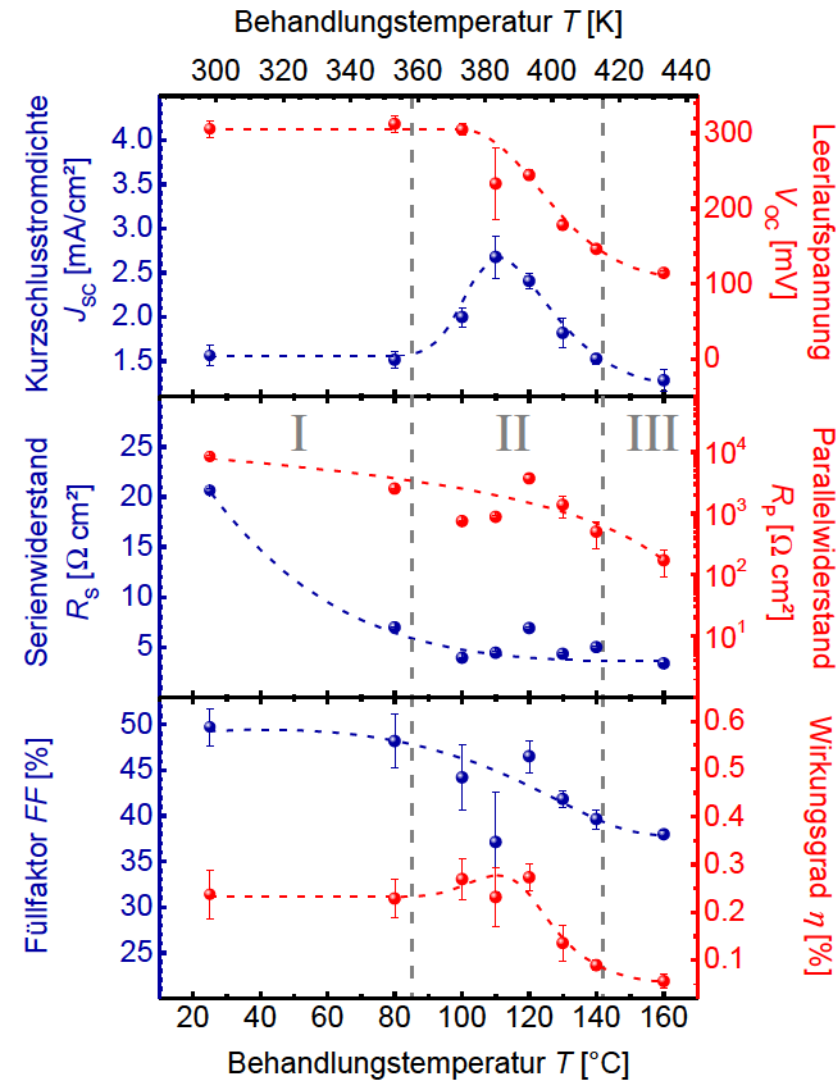
#### 5.4.4. Temperaturbehandlung der Bismutsulfid-Nanopartikel

Wie in Abschnitt 5.2.4 gezeigt, können die elektrischen Transporteigenschaften der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht durch eine Temperaturbehandlung bei geringem Sauerstoffpartialdruck gesteigert werden. Der Einfluss einer Temperaturbehandlung der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht auf die Eigenschaften der Solarzelle wird in diesem Abschnitt untersucht. Zunächst werden die Voraussetzungen für diese Untersuchung dargestellt.

Die Bestimmung der Transporteigenschaften während der in Abschnitt 5.2.4 beschriebenen Temperaturbehandlung fand bei einem Vakuum-Basisdruck zwischen rund  $10^{-6}$  mbar und  $10^{-7}$  mbar statt. Die Solarzellen werden allerdings in einer Stickstoffatmosphäre mit einem Sauerstoffgehalt von unter einem Teilchen pro einer Million Teilchen (ppm) prozessiert, was einem Sauerstoffgehalt bei einem Vakuum-Basisdruck von maximal rund  $10^{-3}$  mbar entspricht. Prinzipiell ist die Generierung von Schwefelfehlstellen im Bismutsulfid direkt abhängig vom Schwefelpartialdruck der umgebenden Atmosphäre, welcher jedoch für die beiden genannten Prozessumgebungen unbekannt ist. Wie jedoch in Abschnitt 5.2.1 behauptet und in Abschnitt 5.2.4 bestätigt wurde, steht die Ladungsträgerkonzentration ebenfalls im direkten Zusammenhang mit dem Sauerstoffpartialdruck der umgebenden Atmosphäre. Dieser Zusammenhang wird wie folgt erklärt. Die infolge einer Temperaturbehandlung gesteigerte Ladungsträgerkonzentration wird einer zunehmenden Bildung von Schwefelfehlstellen zugeordnet. Diese Schwefelfehlstellen können bei hohem Sauerstoffpartialdruck durch Sauerstoffatome vollständig besetzt werden und somit wird die Ladungsträgerkonzentration bis auf ihren ursprünglichen Wert verringert. Da davon auszugehen ist, dass die Anzahl von Schwefelfehlstellen, welche mit Sauerstoffatomen besetzt werden vom Sauerstoffpartialdruck der umgebenden Atmosphäre abhängt (siehe Abbildung 5.4), welcher bei den Transportmessungen bis zu vier Größenordnungen geringer ist als in der Prozessatmosphäre der Bauelemente, ist ein direkter Transfer der Erkenntnisse über die Ladungsträgerkonzentration aus den Transportmessungen auf die Eigenschaften von temperaturbehandelten Bauelementen nur eingeschränkt möglich.

Des Weiteren wurde gezeigt, dass die Beweglichkeit der Ladungsträger ebenfalls infolge einer Temperaturbehandlung um rund zwei Größenordnungen gesteigert werden kann. Diese Steigerung wird maßgeblich auf eine veränderte Morphologie der Nanopartikel-Schicht zurückgeführt. Insbesondere wird die gesteigerte Beweglichkeit der Reduzierung einer den Ladungstransport limitierenden Potentialbarriere am Ort der Kontaktstellen der Nanopartikel untereinander zugeordnet. Aufgrund der vergleichsweise geringen Auswirkung der Oxidierung des Materials auf die Beweglichkeit der Ladungsträger (siehe Abbildung 5.7 und die Interpretation in Abschnitt 5.2.5), ist zu erwarten, dass der Transfer der Erkenntnisse über eine gesteigerte Beweglichkeit infolge einer Temperaturbehandlung auf die Eigenschaften des Bauelements zunächst uneingeschränkt möglich sein sollte.

Es ist jedoch noch ein weiterer Aspekt zu beachten. Die Temperaturbehandlung während der Bestimmung der Transporteigenschaften erfolgte über einen Zeitraum von einigen Stunden bei gegebener Maximaltemperatur. Die Solarzellen, welche im vorherigen Ab-



**Abbildung 5.23.:** Kenngrößen einer Bismutsulfid-P3HT-Solarzellenserie als Funktion der Behandlungstemperatur der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht in Stickstoffatmosphäre. Die Temperaturbehandlung wurde nach der Abscheidung der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht und vor der Auftragung der P3HT-Schicht mit einer Dauer von einer Stunde durchgeführt. Die Bismutsulfid-Nanopartikel wurden in zweifacher DLE-Abfolge auf zuvor deponiertes i-ZnO aufgetragen, wobei die P3HT-Schicht bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 9000 rpm aufgetragen wurde. Die in Abschnitt 5.2.4 identifizierten drei Maximaltemperaturbereiche sind durch vertikale graue Linien markiert. Die dargestellten Datenpunkte entsprechen dem Mittelwert der Kenngrößen von jeweils sechs Subzellen, welche auf einem Substrat hergestellt wurden. Der Fehlerbalken entspricht der Standardabweichung um den Mittelwert der Kenngrößen der sechs Subzellen.

schnitt 5.4.2 beschrieben und optimiert worden sind, wurden jedoch für eine Dauer von zehn Minuten einer Temperaturbehandlung unterzogen. Um eine ausreichende Vergleichbarkeit zwischen der Temperaturbehandlungen während der Transportmessungen und des Herstellungsverfahrens der Solarzellen zu gewährleisten, wurde die Dauer der Temperaturbehandlung bei der Herstellung auf eine Stunde für die im Folgenden beschriebenen Solarzellen erhöht. Eine genaue Untersuchung des Einflusses der Dauer der Temperaturbehandlung wurde jedoch nicht durchgeführt.

In Abbildung 5.23 sind die Kenngrößen der Bismutsulfid-P3HT-Solarzellen als Funktion der Temperatur der Nachbehandlung der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht (nach der Abscheidung der Nanopartikel und vor der Auftragung der P3HT-Schicht) dargestellt. Erneut sind die zuvor identifizierten Maximaltemperaturbereiche eins bis drei durch vertikale graue Linien markiert. Wie bereits erwähnt, werden auf einem Substrat sechs Subzellen hergestellt. Die angegebenen Kenngrößen stellen den Mittelwert der Kenngrößen der sechs Subzellen und die angegebenen Fehlerbalken die Standardabweichung um den Mittelwert dar. Im ersten Maximaltemperaturbereich beträgt die Kurzschlussstromdichte rund  $1,5 \text{ mA/cm}^2$  und die Leerlaufspannung rund  $300 \text{ mV}$ . Im zweiten Maximaltemperaturbereich erhöht sich die Kurzschlussstromdichte auf bis zu  $2,7 \text{ mA/cm}^2$  bei einer Temperaturbehandlung von  $110^\circ\text{C}$  ( $383 \text{ K}$ ) und verringert sich anschließend bei erhöhter Behandlungstemperatur auf  $1,5 \text{ mA/cm}^2$  und nimmt im dritten Temperaturbereich weiter auf unter  $1,3 \text{ mA/cm}^2$  ab. Die Leerlaufspannung wird im kompletten zweiten Maximaltemperaturbereich von rund  $300 \text{ mV}$  auf  $150 \text{ mV}$  reduziert und beträgt im dritten Bereich rund  $120 \text{ mV}$ . Daher sei zunächst festzuhalten, dass die Kurzschlussstromdichte einen Maximalwert bei einer (zunächst zu bezeichnenden) optimalen Temperaturbehandlung aufweist, während die Leerlaufspannung im Zuge einer erhöhten Behandlungstemperatur im zweiten und dritten Temperaturbereich kontinuierlich verringert wird. Der Betrag des Füllfaktors wird ebenfalls maßgeblich im zweiten und dritten Temperaturbereich von rund  $50 \%$  auf unter  $40 \%$  verringert.

Da der Wirkungsgrad der Bauelemente aus dem Produkt von der Kurzschlussstromdichte mit der Leerlaufspannung und mit dem Füllfaktor ermittelt wird, weist der Wirkungsgrad mit zunehmender Behandlungstemperatur trotz der gesteigerten Kurzschlussstromdichte einen nahezu konstanten Verlauf bis zu einer Behandlungstemperatur von  $392 \text{ K}$  auf. Mit weiter steigender Behandlungstemperatur wird der Wirkungsgrad vergleichbar den bisher genannten Kenngrößen von rund  $0,25 \%$  auf unter  $0,1 \%$  verringert. Im Gegensatz zu den zuvor genannten Kenngrößen wird der Serienwiderstand maßgeblich im ersten Temperaturbereich von rund  $20 \Omega\text{cm}^2$  auf unter  $8 \Omega\text{cm}^2$  reduziert und verbleibt anschließend nahezu konstant bei einem Wert von rund  $5 \Omega\text{cm}^2$ .

Die Diskussion der Kenngrößen ist im Folgenden in zwei Teile gegliedert. Zunächst wird die Kurzschlussstromdichte anhand der Quantenausbeute der temperaturbehandelten Solarzellen näher untersucht. Anschließend wird die Reduzierung der Leerlaufspannung bei zunehmender Behandlungstemperatur diskutiert.

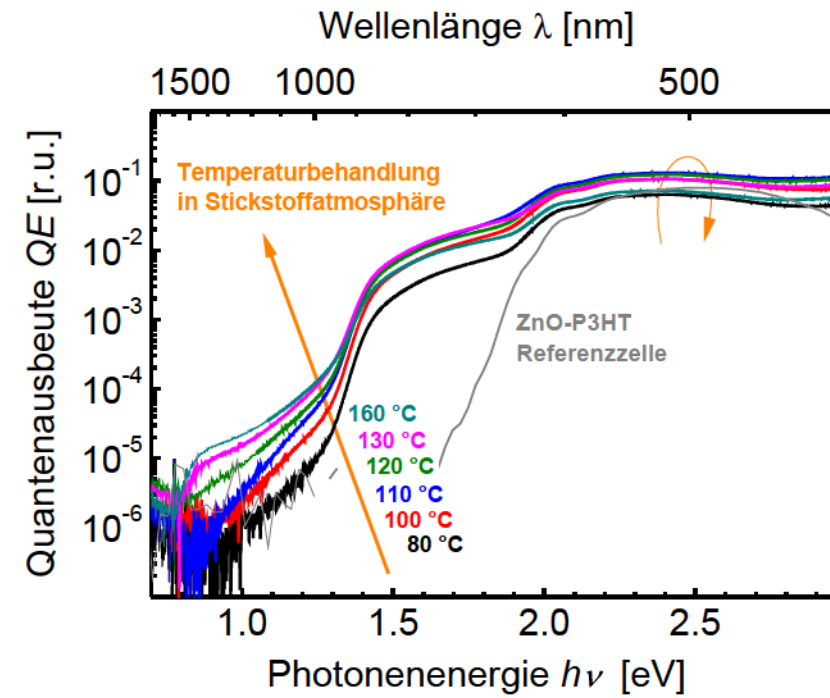
**Verlauf der Kurzschlussstromdichte**

Anhand der eingangs erwähnten Ergebnisse aus den Untersuchungen der elektronischen Transporteigenschaften der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht ist zu erwarten, dass die Beweglichkeit der Ladungsträger maßgeblich im zweiten Maximaltemperaturbereich gesteigert wird. Die Ladungsträgerkonzentration wird sowohl im ersten als auch im zweiten Maximaltemperaturbereich gesteigert. Eine direkte Zuordnung des beschriebenen Verhaltens der Kenngrößen der temperaturbehandelten Solarzellen zu den genannten elektronischen Transporteigenschaften ist aufgrund der bisherigen Erkenntnisse nicht möglich. Insbesondere die Zuordnung der Steigerung und anschließender Reduzierung der Kurzschlussstromdichte mit zunehmender Temperaturbehandlung zu einem Bereich des eingestrahnten Lichtspektrums könnte jedoch dafür einen Hinweis liefern. Daher wurden ebenfalls die spektrale Quantenausbeute der Solarzellen ermittelt. Um einen Vergleich der zunächst relativen Quantenausbeute untereinander zu ermöglichen, wurde eine Kalibrierung der Quantenausbeute durchgeführt. Dabei wurde die Solarzelle mit einer zuvor ermittelten Bestrahlungsstärke eines Helium-Neon-Lasers mit einer Wellenlänge von 633 nm beleuchtet. Anhand des gemessenen Kurzschlussstroms unter der Beleuchtung konnte die Quantenausbeute nachträglich kalibriert werden. Diese Kalibrierung wurde anhand eines Nd:YAG-Lasers mit einer Wellenlänge von 532 nm anschließend überprüft.

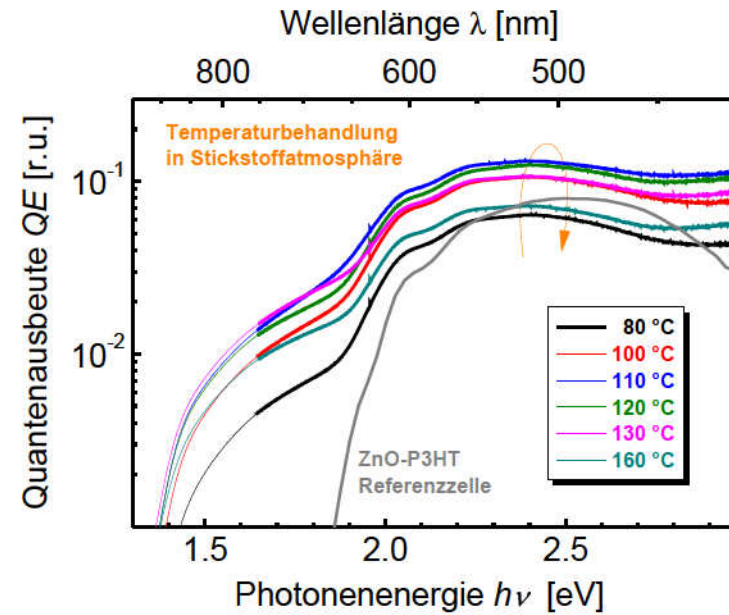
In Abbildung 5.24 ist die Quantenausbeute der zuvor beschriebenen Zellserie<sup>1</sup> als Funktion der Energie der eingestrahnten Photonen dargestellt. Es ist der Abbildung zu entnehmen, dass mit steigender Behandlungstemperatur die Quantenausbeute für Photonenenergien unterhalb der optischen Bandlücke des Bismutsulfids von rund 1,4 eV zunimmt (gerader orangefarbener Pfeil). Dies lässt auf einen erhöhten Beitrag von photogenerierten Ladungsträgern schließen, welche durch Photonen mit einer Energie unterhalb der optischen Bandlücke von der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht erzeugt werden. Aufgrund der in Abschnitt 5.3.2 dargestellten Absorptionsmessungen ist davon auszugehen, dass mit erhöhter Behandlungstemperatur eine zunehmende Bildung von energetischen Zuständen innerhalb der optischen Bandlücke erzeugt werden.

Demzufolge ist die gesteigerte Quantenausbeute für Photonenenergien unter 1,4 eV (Wellenlängen über 950 nm) auf eine zunehmende Bildung von Defektzuständen zurückzuführen. Aufgrund der vergleichsweise geringen Quantenausbeute ( $<10^{-4}$ ) in diesem Wellenlängenbereich kann die zuvor beobachtete Steigerung der Kurzschlussstromdichte jedoch nicht auf die Bildung von Defektzuständen innerhalb der Bandlücke zurückgeführt werden. Des Weiteren weist die zur Bestimmung der Kurzschlussstromdichte verwendete LED des I-V-Messplatzes eine zu vernachlässigende Bestrahlungsstärke bei Wellenlängen über 850 nm auf (siehe Abbildung 2.7). Dementsprechend ist die Quantenausbeute bei Photonenenergien oberhalb der optischen Bandlücke des Bismutsulfids genauer zu betrachten. In Abbildung 5.24 ist ein gekrümmter orangefarbener Pfeil bei einer Photonenenergie von rund 2,5 eV eingezeichnet, welcher die zunächst steigende Quantenausbeute bis zu einer Behandlungstemperatur von 110 °C (383 K) und die anschließenden Abnahme bei weiter

<sup>1</sup>Leider ist die Nanopartikel-Solarzelle, welche bei einer Temperatur von 25 °C behandelt wurde, im Zuge des Probentransfers zum FTPS-Messplatz irreversibel beschädigt worden, weswegen die Quantenausbeute nicht bestimmt werden konnte.



**Abbildung 5.24.:** Quantenausbeute einer Bismutsulfid-Nanopartikel-P3HT-Solarzellenserie, bei der die Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht mit zunehmender Temperatur (orangefarbener Pfeil) in Stickstoffatmosphäre nachbehandelt wurde, als Funktion der Energie der eingestrahlt Photonen. Die Quantenausbeute wurde mittels FTPS-Messungen (siehe Abschnitt 2.2.6) ermittelt und anhand einer bekannten Bestrahlungsstärke eines Helium-Neon-Lasers kalibriert. Lineare und logarithmische Auftragungen der Quantenausbeute als Funktion der Wellenlänge sind im Anhang A.15 gezeigt.

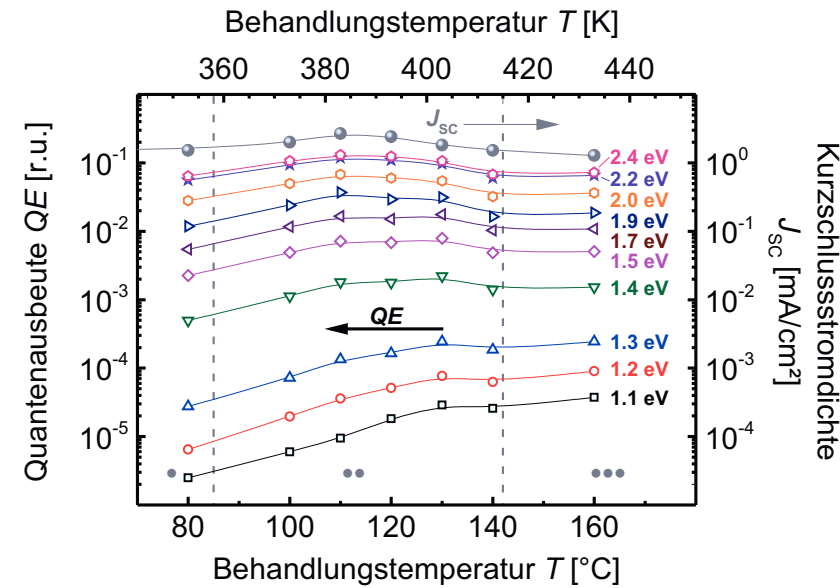


**Abbildung 5.25.:** Quantenausbeute einer Bismutsulfid-Nanopartikel-P3HT-Solarzellenserie, bei der die Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht mit zunehmender Temperatur (orangefarbener Pfeil) in Stickstoffatmosphäre nachbehandelt wurde, als Funktion der Energie der eingestrahnten Photonen. Die Daten sind identisch zu denen in Abbildung 5.24.

steigender Behandlungstemperatur verdeutlicht.

In Abbildung 5.25 ist dieser Bereich vergrößert dargestellt. Es ist zu entnehmen, dass die zunächst ansteigende Kurzschlussstromdichte aus Abbildung 5.23 bis zum Maximalwert bei einer Behandlungstemperatur von 110 °C vergleichbar mit dem Trend der Quantenausbeute für Photonenenergien oberhalb von 2 eV bis zu dieser Behandlungstemperatur ist. Mit weiter steigender Behandlungstemperatur verringert sich sowohl die Kurzschlussstromdichte als auch die Quantenausbeute. Im Photonenenergiebereich zwischen 1,4 eV und 2 eV ist der Trend der Quantenausbeute nicht vergleichbar mit dem Trend der Kurzschlussstromdichte. Insbesondere bei Photonenenergien unterhalb von 1,7 eV (730 nm) weist die Quantenausbeute der bei einer Temperatur von 130 °C (403 K) behandelten Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht die vergleichsweise höchsten Werte auf. Des Weiteren ist der Trend in diesem Bereich nicht stetig, da die Quantenausbeute der bei 120 °C (393 K) behandelten Solarzelle geringer als die Quantenausbeute der bei 110 °C behandelten Solarzelle ist.

Um den beschriebenen Trend der Quantenausbeute bei zunehmender Behandlungstemperatur zu verdeutlichen, ist in Abbildung 5.26 die Quantenausbeute aus Abbildung 5.24 bei verschiedenen Photonenenergien (farbige Linien) als Funktion der Behandlungstem-



**Abbildung 5.26.:** Quantenausbeute einer Bismutsulfid-Nanopartikel-P3HT-Solarzellenserie bei verschiedenen Photonenenergien (farbige Linien) und die Kurzschlussstromdichte (graue Kreise) aus Abbildung 5.23 jeweils als Funktion der Behandlungstemperatur der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht. Die Quantenausbeuten sind identisch zu denen in Abbildung 5.24.

peratur aufgetragen. Des Weiteren ist die Kurzschlussstromdichte (graue Kreise) aus Abbildung 5.23 ebenfalls als Funktion der Behandlungstemperatur dargestellt. Es ist der Abbildung zu entnehmen, dass bei Photonenenergien von bis zu 1,3 eV die Quantenausbeute mit steigender Behandlungstemperatur (nahezu kontinuierlich) zunimmt. Bei höheren Photonenenergien weist der Verlauf der Quantenausbeute ein Maximum als Funktion der Behandlungstemperatur auf. Wie zuvor beschrieben, befindet sich dieses Maximum bei rund 130 °C (Photonenenergie von 1,4 eV) und bei 110 °C (2,4 eV). Dementsprechend folgt der Verlauf der Kurzschlussstromdichte (graue Kreise) dem Verlauf der Quantenausbeute bei einer Photonenenergie von 2,4 eV mit zunehmender Behandlungstemperatur.

An dieser Stelle ist anzumerken, dass die Abnahme der Leerlaufspannung von rund 300 mV nach einer Temperaturbehandlung von 80 °C auf rund 100 mV (160 °C) sich hier zumindest qualitativ mit dem inversen Verlauf der Quantenausbeute bei einer Photonenenergie von 1,1 eV korrelieren lässt. Weil diese Photonenenergie geringer als die optische Bandlücke von Bismutsulfid ist, liefert dieser Anstieg der Quantenausbeute einen Hinweis auf die zunehmende Bildung von Defektzuständen innerhalb der Bandlücke. Diese Korrelation zwischen der Defektkonzentration und der Leerlaufspannung wird im weiteren Verlauf dieses Abschnitts bei der detaillierteren Diskussion der Leerlaufspannung aufgegriffen.

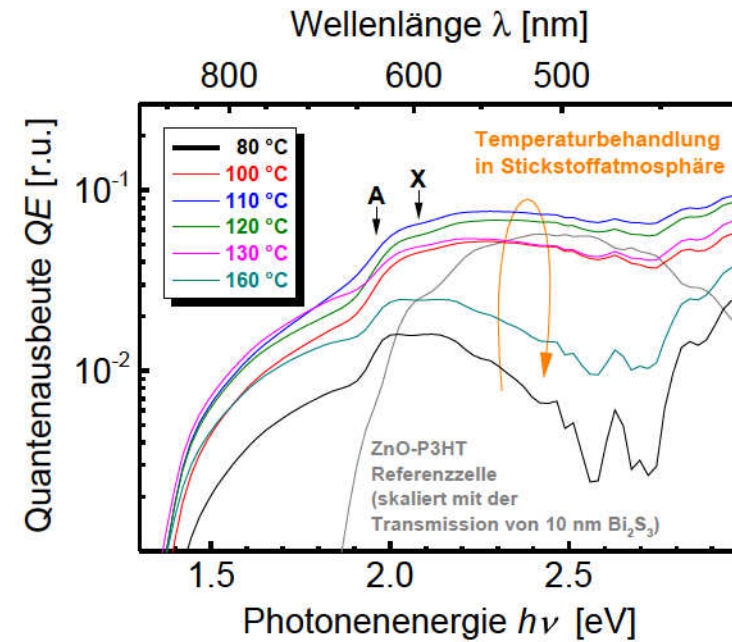
Des Weiteren ist anzumerken, dass die spektrale Bestrahlungsstärke der beim I-V-

Messplatz verwendeten LED (siehe Abschnitt 2.2.5, Abbildung 2.7) für Wellenlängen oberhalb von 730 nm (Photonenergien kleiner als 1,7 eV) stark abnimmt und weniger als 10 % der solaren spektralen Bestrahlungsstärke entspricht. Dem entgegen entspricht die spektrale Bestrahlungsstärke der LED in dem Wellenlängenbereich zwischen 450 nm und 680 nm (rund 1,8 eV bis 2,75 eV) bis zum Dreifachen der solaren Bestrahlungsstärke.<sup>1</sup> Dementsprechend entspricht die am I-V-Messplatz gemessene Kurzschlussstromdichte maßgeblich photogenerierten Ladungsträgern, welche von Photonen mit Energien zwischen 1,8 eV und 2,75 eV erzeugt wurden.

Da im vorherigen Abschnitt 5.4.3 gezeigt wurde, dass in diesem Spektralbereich (1,8 eV bis 2,75 eV) sowohl die in der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht als auch die in der P3HT-Schicht photogenerierten Ladungsträger zur Kurzschlussstromdichte beitragen, soll im Folgenden eine Abschätzung durchgeführt werden, inwieweit sich der Anteil der innerhalb der Nanopartikel-Schicht photogenerierten Ladungsträger im Zuge der Temperaturbehandlung verändert. Dabei wird analog zur Abschätzung in Abschnitt 5.4.3 die Quantenausbeute der Referenzzelle (ZnO-P3HT) mit der Transmission der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht (mit einer optischen Schichtdicke von 10 nm) skaliert und anschließend von der Quantenausbeute der temperaturbehandelten Nanopartikel-Solarzellen subtrahiert.

In Abbildung 5.27 sind die Quantenausbeuten der innerhalb der Nanopartikel-Schicht photogenerierten Ladungsträger mit dieser Abschätzung dargestellt. Die graue Linie entspricht der mit der Transmission skalierten Quantenausbeute der ZnO-P3HT-Referenzzelle. Es ist der Abbildung zu entnehmen, dass im Vergleich zu Abbildung 5.25 insbesondere die Quantenausbeute bei Photonenenergien zwischen 2,4 eV und 2,8 eV der bei einer Temperatur von 80 °C (schwarz) und von 160 °C (cyan) behandelten Nanopartikel-Schicht vergleichsweise stark verringert ist. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass die Schulter der Quantenausbeute (Markierung X) der bei 110 °C, 120 °C und der bei 130 °C behandelten Solarzellen, welche den exzitonischen Bindungszuständen der innerhalb der P3HT-Schicht photogenerierten Ladungsträgern zugeschrieben werden kann, durch die durchgeführte Abschätzung nicht vollständig kompensiert ist. Da jedoch keine (stabilen) exzitonischen Bindungszustände von photogenerierten Ladungsträgern innerhalb der Nanopartikel-Schicht zu erwarten sind, können die gezeigten Quantenausbeuten nicht ausschließlich der innerhalb der Nanopartikel photogenerierten Ladungsträger zugeschrieben werden. Diese Schlussfolgerung wird dadurch unterstützt, dass eine Schulter der Quantenausbeute bei rund 1,9 eV festzustellen ist (Markierung A), welche sich zweifelsfrei auf die optische Bandlücke der P3HT-Schicht zurückführen lässt.

<sup>1</sup>Die Strahlungsleistung der verwendeten LED wurde auf die bekannte Kurzschlussstromdichte einer Silizium-Referenzsolarzelle eingestellt.



**Abbildung 5.27.:** Abschätzung der Quantenausbeute der innerhalb der Bismutsulfid-Nanopartikel photogenerateden Ladungsträger einer Bismutsulfid-Nanopartikel-P3HT-Solarzellenserie, bei der die Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht mit zunehmender Temperatur (orangefarbener Pfeil) in Stickstoffatmosphäre nachbehandelt wurde, als Funktion der Energie der eingestrahnten Photonen. Die Quantenausbeute der Referenzzelle (ZnO-P3HT) wurde mit der Transmission einer 10 nm Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht skaliert und anschließend von den Quantenausbeuten der Nanopartikel-Solarzellen (aus Abbildung 5.25) subtrahiert. Aufgrund der Stufen der abgeschätzten Quantenausbeuten (Markierung A und X) ist davon auszugehen, dass die gezeigten Quantenausbeuten nicht ausschließlich den innerhalb der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht photogenerateden Ladungsträgern zugeordnet werden können (siehe Text).

Es ist naheliegend davon auszugehen, dass die Annahme einer optischen Schichtdicke von 10 nm bei der durchgeführten Abschätzung der Quantenausbeute nicht ausreichend genau ist. Daher wurde die optische Schichtdicke der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht in einem weiten Bereich variiert (nicht gezeigt), was jedoch zu keiner ausreichenden Kompensation der Schulter der Quantenausbeute bei 1,9 eV führte. Auch durch eine Anpassung (Reskalierung) der Quantenausbeute der Referenzzelle konnte keine ausreichende Kompensation dieser Schulter erreicht werden.

Daher ist zu schlussfolgern, dass die im Vergleich zur Referenzzelle erhöhte Quantenausbeute der Nanopartikel-Solarzellen auf eine Steigerung der Ladungsträgerextraktion der photogenerateden Ladungsträger innerhalb der P3HT-Schicht durch die Kombination mit

der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht zurückzuführen ist. Dem könnte zum einen eine gesteigerte Dissoziationswahrscheinlichkeit der Exzitonen durch den Übergang der Elektronen ins Bismutsulfid anstatt in das Zinkoxid der Referenzzelle zugrunde liegen, oder zum anderen wird durch die Infiltration der P3HT-Schicht in die Nanopartikel-Schicht die Oberfläche der Grenzfläche im Vergleich zur planaren Zinkoxid-Schicht erhöht. Durch die Oberflächenvergrößerung würde bei konstanter Diffusionslänge der Exzitonen eine höhere Anzahl von photogenerierten Exzitonen in der P3HT-Schicht die Grenzfläche zum Bismutsulfid erreichen. Um diese Interpretation mit den eingangs erwähnten Ergebnissen der Untersuchungen der elektrischen Transporteigenschaften zu erweitern, ist jedoch davon auszugehen, dass die infolge der Temperaturbehandlung verschmolzene Nanopartikel-Schicht ebenfalls eine Verringerung der Oberfläche darstellen sollte. Dem entgegen steht jedoch, dass die durch die Temperaturbehandlung gesteigerte Beweglichkeit der Elektronen einen besseren Transport der Elektronen der dissoziierten Exzitonen ermöglichen sollte. Weil in Abbildung 5.25 jedoch weder eine signifikante Steigerung noch eine signifikante Verringerung der exzitonischen Stufen der Quantenausbeute festzustellen ist, ist davon auszugehen, dass sich diese beiden Effekte entweder im Zuge der Temperaturbehandlung der Nanopartikel-Schicht gegenseitig kompensieren oder der Ansatz der Erklärung anhand einer Vergrößerung der Grenzschichtoberfläche (Bismutsulfid-P3HT) keinen dominanten Effekt darstellt.

Demnach lässt sich festhalten, dass die Abschätzung der Quantenausbeute in Abbildung 5.27 nicht ausschließlich den innerhalb der Nanopartikel-Schicht photogenerierten Ladungsträgern zuzuordnen ist. Dementsprechend lässt sich anhand dieser Abschätzung nicht abschließend klären, ob die Temperaturbehandlung der Nanopartikel-Schicht lediglich die innerhalb der Nanopartikel-Schicht photogenerierten Ladungsträger oder ebenfalls die (Extraktion der) innerhalb der P3HT-Schicht photogenerierten Ladungsträger beeinflusst. Die Untersuchung der Eigenschaften der Solarzellen unter Kurzschlussbedingungen ist somit nicht ausreichend, um den Verlauf der Kurzschlussstromdichte zweifelsfrei erklären zu können.

### Verlauf der Leerlaufspannung

Anhand des Fits der Dunkelkennlinien der Solarzellen an die Diodengleichung des Ersatzschaltbildes (siehe Abschnitt 2.2.5, Gleichung 2.17) kann sowohl der Idealitätsfaktor  $n_{id}$  als auch die Dunkelstromdichte  $J_0$  ermittelt werden.<sup>1</sup> Wie in Abschnitt 5.4.2 beschrieben, kann die Leerlaufspannung mittels Gleichung 5.3 anschließend berechnet werden, um den Fit bzw. die Anwendbarkeit des Ersatzschaltbildes zu überprüfen. Die gemessenen Dunkelkennlinien und die entsprechenden Fits sind im Anhang A.16 dargestellt.

Die ermittelten Werte der Dunkelstromdichte und des Idealitätsfaktors sind in Abbildung 5.28(a) als Funktion der Behandlungstemperatur der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht dargestellt. Erneut sind die drei Maximaltemperaturbereiche durch vertikale graue Linien

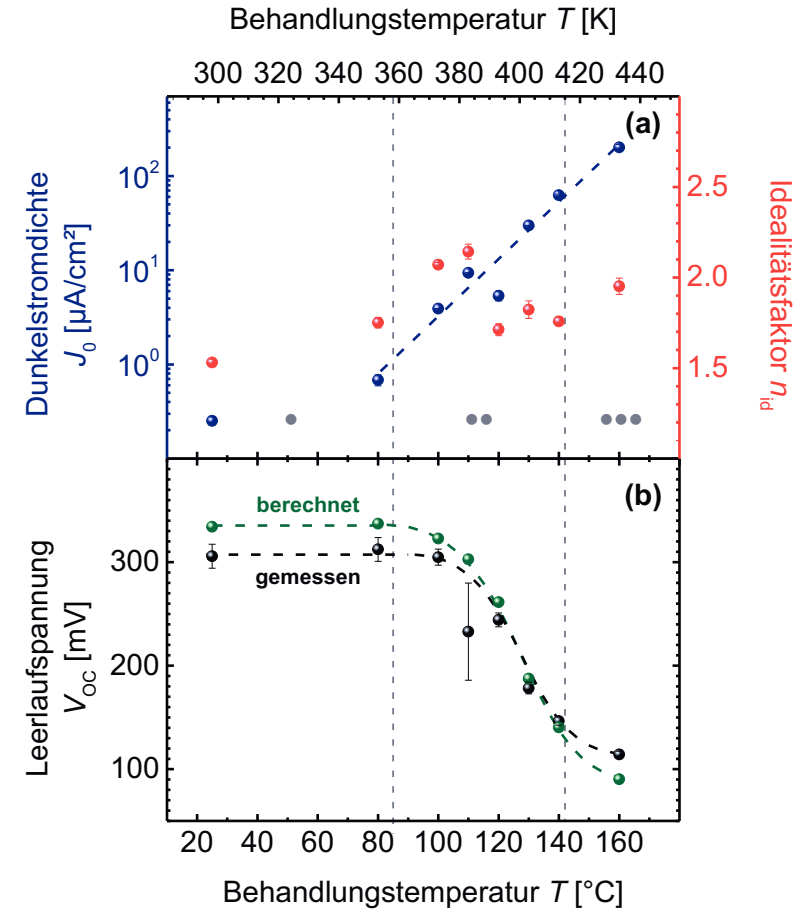
<sup>1</sup>Eine alternative Methode zur Bestimmung der Idealitätsfaktoren und Dunkelstromdichten (anhand der Veränderung der Kurzschlussstromdichte und der Leerlaufspannung bei zunehmender Beleuchtungsstärke) ist im Anhang A.18 dargestellt, wobei die daraus ermittelten Größen in Abbildung A.27 verglichen werden.

en markiert. Es ist der Abbildung zu entnehmen, dass die Dunkelstromdichte (blau) im ersten Maximaltemperaturbereich von rund  $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  auf rund  $0,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ansteigt. Im zweiten und dritten Maximaltemperaturbereich wird die Dunkelstromdichte um mehr als zwei Größenordnungen auf über  $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  gesteigert (blau gestrichelte Linie). Der Idealitätsfaktor (rot) hingegen beträgt zunächst rund 1,5 und weist im zweiten und dritten Maximaltemperaturbereich Werte zwischen 1,7 und 2,2 auf.

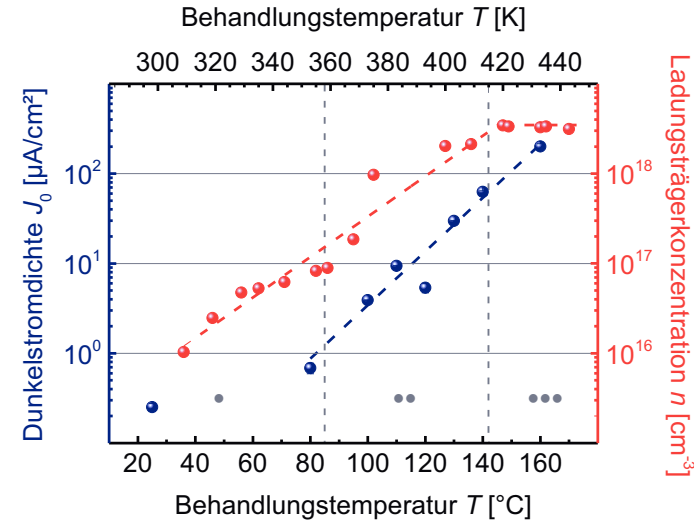
Die Belastbarkeit der ermittelten Werte spiegelt sich in der Vergleichbarkeit der berechneten Leerlaufspannungen (grün) zu den gemessenen Werten (schwarz) in Abbildung 5.28(b) wider. Demnach sind (im Gegensatz zu den berechneten Leerlaufspannungen in Abschnitt 5.4.2) die durchgeführten Fits der Dunkelkennlinien ausreichend genau, um das Verhalten der Leerlaufspannung der (beleuchteten) Solarzelle mit steigender Behandlungstemperatur zu beschreiben. Insbesondere kann daher die Abnahme der Leerlaufspannung maßgeblich auf die Zunahme der ermittelten Dunkelstromdichte zurückgeführt werden.

Es ergibt sich daher die Frage, worauf sich die um mehr als zwei Größenordnungen gesteigerte Dunkelstromdichte zurückführen lässt. Zunächst soll eine phänomenologische Betrachtung erfolgen. Wie bereits erwähnt, wird die Ladungsträgerkonzentration infolge der Temperaturbehandlung ebenfalls um mehr als zwei Größenordnungen erhöht. Daher ist in Abbildung 5.29 die Dunkelstromdichte (blau) und die Ladungsträgerkonzentration (rot, aus Abbildung 5.7) jeweils als Funktion der Behandlungstemperatur der Nanopartikel-Schicht der Solarzellenserie bzw. der Maximaltemperatur der Thermokraft-Messung dargestellt. Es lässt sich der Abbildung 5.29 entnehmen, dass die Dunkelstromdichte im zweiten Maximaltemperaturbereich im Vergleich zu der Ladungsträgerkonzentration eine stärkere Zunahme aufweist. Daher soll die Korrelation beider Größen zueinander genauer untersucht werden. Dafür kann die Ladungsträgerkonzentration im ersten und zweiten Maximaltemperaturbereich durch eine Exponentialfunktion angenähert werden (rot gestrichelte Linie) und im dritten Maximaltemperaturbereich durch einen konstanten Wert ersetzt werden. Dadurch lässt sich die Dunkelstromdichte als Funktion der Ladungsträgerkonzentration darstellen, was in Abbildung 5.30 erfolgt ist. Als Anhaltswert für diese phänomenologische Betrachtung ist eine Steigung der Dunkelstromdichte mit einer Proportionalität von  $J_0 \propto n^{3/2}$  (graue Linie) eingezeichnet.

Die dunkelgraue Linie gibt für Ladungsträgerkonzentrationen oberhalb von  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  den Verlauf der Dunkelstromdichte wider. Der erste Wert der Dunkelstromdichte (Markierung 1) kann jedoch nicht anhand dieses simplen Zusammenhangs abgedeckt werden. Da die Leerlaufspannung nahezu konstante Werte für die Dunkelstromdichten unterhalb von  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  aufweist (erster Maximaltemperaturbereich in Abbildung 5.28), ist davon auszugehen, dass die Leerlaufspannung im erstem Maximaltemperaturbereich nicht maßgeblich durch die Dunkelstromdichte limitiert wird. Wie die Leerlaufspannung mit der Dunkelstromdichte (und somit den Rekombinationsverlusten) bei verschiedenen Arten von Solarzellen zusammenhängt, stellt ein eigenes Forschungsfeld dar und kann im Rahmen dieser Arbeit nur selektiv betrachtet werden. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass zum Beispiel eine steigende Unordnung im Halbleiter (d.h. eine steigende Zustandsdichte innerhalb der Bandlücke) eine erhebliche Reduzierung der Leerlaufspannung verursachen



**Abbildung 5.28.:** (a) Dunkelstromdichte  $J_0$  (blau) und Idealitätsfaktor  $n_{id}$  (rot) der in Abbildung 5.23 dargestellten Solarzellenserie als Funktion der Behandlungstemperatur der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht. Beide Größen wurden anhand des Fits der Diodengleichung 2.17 an die jeweiligen Dunkelkennlinien ermittelt (siehe Anhang A.16). In (b) ist die gemessene Leerlaufspannung aus Abbildung 5.23 (schwarz) und die (aus der Kurzschlussstromdichte, der Dunkelstromdichte und dem Idealitätsfaktor) mittels Gleichung 5.3 berechnete Leerlaufspannung (grün) ebenfalls als Funktion der Behandlungstemperatur dargestellt.



**Abbildung 5.29.:** Dunkelstromdichte (blau) aus Abbildung 5.28(a) der Solarzellenserie und die anhand der Thermokraft ermittelte Ladungsträgerkonzentration (rot) aus Abbildung 5.7 (siehe Abschnitt 5.2.4) einer Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht als Funktion der Behandlungstemperatur (bzw. der Maximaltemperatur der Thermokraft-Messung).

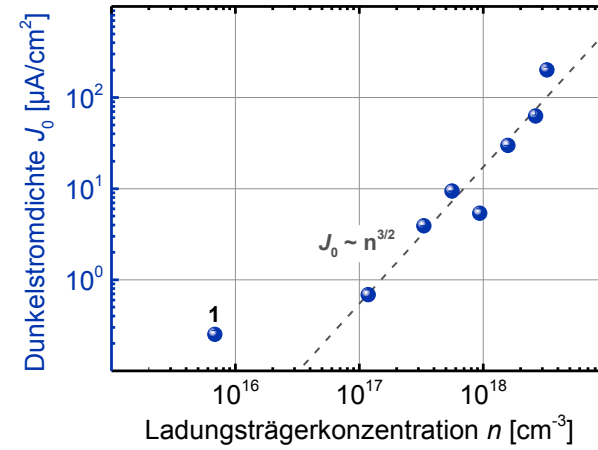
kann [224, 225].

Für eine analytische Beschreibung der Dunkelstromdichte gilt es zunächst zu klären, welcher Ausdruck für die Dunkelstromdichte verwendet werden kann. Die Werte des Idealfaktors ( $n_{\text{id}} \approx 2$  für  $J_0 > 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), welche anhand der Dunkelkennlinien ermittelt wurden, geben einen Hinweis darauf, dass der dominierende Verlustprozess an der Grenzfläche Bismutsulfid-P3HT stattfindet<sup>1</sup>. Die Dunkelstromdichte lässt sich in diesem Fall durch

$$J_0 = q p_{\text{P3HT}} S_{\text{rec}} \quad (5.4)$$

beschreiben [64, 226], wobei  $p_{\text{P3HT}}$  die Gleichgewichtskonzentration der Löcher in der P3HT-Schicht darstellt und  $S_{\text{rec}}$  der Rekombinationsgeschwindigkeit an der Bismutsulfid-P3HT-Grenzschicht entspricht. Hier sei zunächst angenommen, dass die Ladungsträgerkonzentration (der Löcher) in der P3HT-Schicht nicht signifikant von der Temperaturbehandlung der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht beeinflusst wird. Die Rekombinationsgeschwindigkeit  $S$  hingegen kann maßgeblich von der Zustandsdichte innerhalb der Band-

<sup>1</sup>Da der Idealfaktor zunächst einen Hinweis darauf gibt, unter welchen Bedingungen ( $n \approx p$  bzw.  $n \gg p$ ) der dominierende Rekombinations-Verlustprozess stattfindet, wäre ebenfalls möglich, dass  $J_0$  durch die Rekombination an den Orten der Potentialbarrieren innerhalb der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht und somit in der neutralen Zone der Solarzelle dominiert wird. Es wurde daher ebenfalls für diesen Fall der Zusammenhang zwischen  $J_0$  und der Fehlstellenkonzentration untersucht. Diese Untersuchung ist im Anhang A.17 dargestellt.



**Abbildung 5.30.:** Dunkelstromdichte  $J_0$  der Solarzellenserie (aus Abbildung 5.28) als Funktion der (interpolierten) Ladungsträgerkonzentration aus Abbildung 5.29. Als Anhaltswert ist eine Steigungen mit der Proportionalität  $J_0 \propto n^{3/2}$  (graue Linie) eingezeichnet.

lücke (bzw. zwischen der Leitungsbandkante vom Bismutsulfid und dem HOMO-Niveau der P3HT-Schicht) abhängen [224]. Der Ausdruck der Rekombinationsgeschwindigkeit  $S_{\text{rec}}$  entspräche in diesem Fall

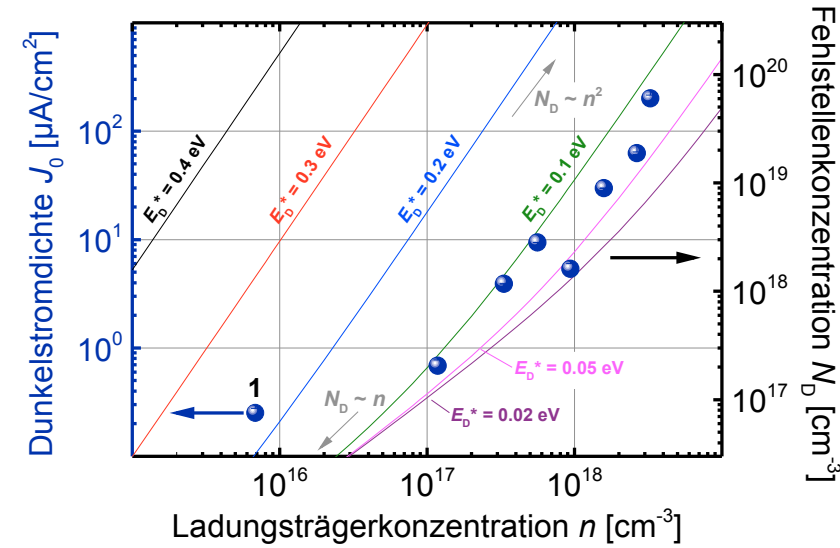
$$S_{\text{rec}} = \sigma_{\text{ww}} v_{\text{th}} N_{\text{t}} \quad (5.5)$$

wobei  $v_{\text{th}} \propto \sqrt{T}$  der mittleren thermischen Geschwindigkeit der Ladungsträger entspricht und  $N_{\text{t}}$  die Defektkonzentration darstellt, über welche mit dem Wechselwirkungsquerschnitt  $\sigma_{\text{ww}}$  die Rekombination der Elektronen und Löcher stattfindet. Sei hier angenommen, dass der Wechselwirkungsquerschnitt mit zunehmender Defektkonzentration konstant bleibt und des Weiteren, dass diese Defektkonzentration maßgeblich von der Schwefelfehlstellenkonzentration dominiert wird ( $N_{\text{t}} = N_{\text{D}}$ ), so lässt sich der Ausdruck der Dunkelstromdichte aus Gleichung 5.4 zu

$$J_0 \propto N_{\text{D}} \quad (5.6)$$

vereinfachen. Die Fehlstellenkonzentration wurde bereits in Abschnitt 5.13 (siehe Abbildung 5.2.6) für verschiedene energetische Abstände  $E_{\text{D}}^*$  der Fehlstelle zur Leitungsbandkante als Funktion der Ladungsträgerkonzentration (d.h. in diesem Fall der Anzahl an ionisierten Fehlstellen pro Kubikzentimeter) abgeschätzt.

In Abbildung 5.31 ist sowohl die Dunkelstromdichte (blaue Kreise) als auch die Fehlstellenkonzentration (farbige Linien) als Funktion der Ladungsträgerkonzentration dargestellt. Die relative Skalierung beider Größen ist identisch, um die Proportionalität aus Gleichung 5.6 überprüfen zu können. Des Weiteren ergibt sich anhand der Anpassung der absoluten Skalierung der Fehlstellenkonzentration auf den Anstieg der Dunkelstromdichte



**Abbildung 5.31.:** Dunkelstromdichte  $J_0$  (blaue Kreise) der Solarzellenserie aus Abbildung 5.30 und die Fehlstellenkonzentration  $N_D$  aus Abbildung 5.13 (Abschnitt 5.2.6) für verschiedene energetische Abstände  $E_D^*$  der Schwefelfehlstellen zur Leitungsbandkante (farbige Linien) jeweils als Funktion der Ladungsträgerkonzentration. In Grau ist die dominierende Proportionalität zwischen der Fehlstellenkonzentration und der Ladungsträgerkonzentration exemplarisch angegeben. Für eine Vergleichbarkeit zwischen der Dunkelstromdichte und der Fehlstellenkonzentration ist die relative Skalierung beider Größen identisch aufgetragen.

für  $n > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  eine ausreichende Übereinstimmung mit der Fehlstellenkonzentration für  $0,05 \text{ eV} < E_D^* < 0,1 \text{ eV}$ . Diese absolute Skalierung der Fehlstellenkonzentration unterstützt somit die in Abschnitt 5.2.6 beschriebene Schlussfolgerung, dass der energetische Abstand der dotierenden Schwefelfehlstellen kleiner als  $0,2 \text{ eV}$  ist.

Es sei hier erneut darauf hingewiesen, dass eine Schwefelfehlstelle zwei Zustände innerhalb der Bandlücke erzeugt [146]. Daher entspricht die energetischen Lage der dotierenden Schwefelfehlstellen  $E_D^*$  nicht zwangsläufig den Defektzuständen, über welche die Rekombinations-Prozesse stattfinden. Im Gegenteil ist wahrscheinlicher davon auszugehen, dass die Rekombination über die (mit Elektronen besetzten) Defektzustände stattfindet, welche sich tiefer in der Bandlücke befinden (siehe Shockley-Read-Hall-Rekombination z.B. in [64]). Die Annahme, dass die Defektkonzentration der Fehlstellenkonzentration entspricht, ist dadurch weiterhin plausibel.

Die energetische Lage der Defektzustände wurde anhand der theoretischen Berechnungen in [146] für Bismutsulfid als Volumenmaterial auf  $0,42 \text{ eV}$  bis  $1,34 \text{ eV}$  unterhalb der Leitungsbandkante bestimmt. In Abschnitt 5.2.6 wurde jedoch hergeleitet, dass die theoretischen Berechnung der Defektzustände für Bismutsulfid als Volumenmateri-

al ( $E_D^* \geq 0,42$  eV) entweder nicht zutreffen oder die Dotierung mittels Schwefelfehlstellen an Oberflächen (oder oberflächennahen Bereichen) stattfindet, wodurch sich die dotierenden (Oberflächen-)Zustände näher an der Leitungsbandkante ( $E_D^* \leq 0,2$  eV) befinden. Wie bereits erwähnt, unterstützt der in Abbildung 5.31 dargestellte Vergleich der Dunkelstromdichte mit der Fehlstellenkonzentration diese Schlussfolgerung. Insofern ist davon auszugehen, dass die energetische Lage der tieferliegenden Defektzustände, welche in der beschriebenen Solarzellenserie die Steigerung der Dunkelstromdichte verursachen, ebenfalls von den theoretischen Berechnungen für den Volumenbereich von Bismutsulfid abweichen.

An dieser Stelle lässt sich daher festhalten, dass sich die Steigerung der Dunkelstromdichte (und damit die eingangs beschriebene Reduzierung der Leerlaufspannung) infolge der zunehmenden Behandlungstemperatur der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht in bemerkenswert guter Übereinstimmung mit der Abschätzung der zunehmenden Fehlstellenkonzentration befindet. Des Weiteren ist davon auszugehen, dass die im vorherigen Unterabschnitt diskutierte Reduzierung der Kurzschlussstromdichte mit zunehmender Behandlungstemperatur ( $> 120$  °C) ebenfalls auf die steigende Defektkonzentration zurückzuführen ist. Es lässt sich somit die abschließende Schlussfolgerung ziehen, dass eine zu hohe Dotierung der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht mittels Schwefelfehlstellen durch die damit verbundene Bildung von tiefen Defektzuständen den Wirkungsgrad der Nanopartikel-Solarzellen negativ beeinflusst. Eine optimale Temperaturbehandlung der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht kann jedoch dafür verwendet werden, um die Beweglichkeit der Ladungsträger zu steigern und somit die Kurzschlussstromdichte zu erhöhen.

## 5.5. Zusammenfassung der Untersuchung von Bismutsulfid-Nanopartikeln

Während der vorliegenden Arbeit wurden erfolgreich Bismutsulfid-Nanopartikel nass-chemisch synthetisiert und damit homogene Nanopartikel-Schichten, welche frei von Agglomeraten waren, hergestellt. Zu Beginn des ersten Teils dieses Kapitels wurde gezeigt, dass durch eine zweifache Wiederholung des Austausches der Ligandenhülle der Nanopartikel (Ligandenaustausch in DLE-Abfolge, Abschnitt 5.1.2) eine Steigerung der Beweglichkeit der Ladungsträger der Nanopartikel-Schicht um drei Größenordnungen erreicht werden kann (Abschnitt 5.2.3).

Des Weiteren wurde die Dotierung von Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichten mittels nativen Punktdefekten (Schwefelfehlstellen) infolge einer schrittweisen Temperaturbehandlung in einem Bereich zwischen 300 K und 560 K bei geringem Sauerstoffpartialdruck untersucht. In Abschnitt 5.2.4 wurde gezeigt, dass bei steigenden Behandlungstemperaturen bis zu 415 K die elektrische Leitfähigkeit der Nanopartikel-Schicht bei Raumtemperatur um mehr als fünf Größenordnungen gesteigert werden kann. Durch Messungen der thermoelektrischen Kraft konnte diese Steigerung auf eine Zunahme der Ladungsträgerkonzentration von mehr als drei Größenordnungen und eine Zunahme der Beweglichkeit der Ladungsträger von rund zwei Größenordnungen zurückgeführt werden.

Die Steigerung der Beweglichkeit der Ladungsträger wurde dabei auf eine irreversible Verschmelzung der Nanopartikel-Schicht zurückgeführt, welche bei Temperaturen zwischen 356 K und 415 K stattfindet. Anhand der Untersuchung der thermischen Aktivierungsenergien der Transporteigenschaften in Abschnitt 5.2.5 konnte das für den Ladungsträgertransport in Hämatit-Nanopartikel-Schichten aufgestellte Bild der den Ladungstransport limitierenden Potentialbarrieren (siehe Abschnitt 4.2.5) auf die Bismutsulfid-Nanopartikel übertragen werden. Es wurde vorgeschlagen, dass in Bezug auf die Art der Potentialbarriere eine verschmolzene Schicht aus Bismutsulfid-Nanopartikeln als vergleichbar mit einer polykristallinen Dünn-Schicht betrachtet werden kann.

Des Weiteren wurde in Abschnitt 5.2.4 gezeigt, dass die gesteigerte Ladungsträgerkonzentration der Schwefel-defizienten Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht durch eine Behandlung mit synthetischer Luft bei Raumtemperatur auf ihren ursprünglichen Wert verringert werden kann. Daraus wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass die Sauerstoffatome die zuvor gebildeten Schwefelfehlstellen besetzen und somit die vorherige Dotierung durch Schwefelfehlstellen rückgängig machen.

In Abschnitt 5.2.6 wurde der Zusammenhang zwischen der Schwefelfehlstellenkonzentration, der energetischen Lage dieser Schwefelfehlstellen und der daraus resultierenden Ladungsträgerkonzentration diskutiert. Hierbei wurde anhand von Plausibilitätsbetrachtungen die Schlussfolgerung gezogen, dass sich die theoretischen Berechnungen der energetischen Lage der dotierenden Schwefelfehlstelle für Bismutsulfid als Volumenmaterial nicht auf die hier untersuchten Bismutsulfid-Nanopartikel übertragen lassen.

Im zweiten Teil dieses Kapitels sind die im Rahmen der vorliegenden Arbeit aus der Flüssigphase hergestellten Hybrid-Solarzellen bestehend aus Bismutsulfid-Nanopartikeln in der Kombination mit dem organischen Polymer P3HT untersucht worden. In Abschnitt 5.4.2 wurde die Optimierung von ausgewählten Herstellungsparametern beschrieben. Durch die Bestimmung der Quantenausbeute mittels FTPS-Messungen in Abschnitt 5.4.3 konnte sowohl der Beitrag der innerhalb der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht photogenerierten Ladungsträger als auch der Beitrag der innerhalb der P3HT-Schicht photogenerierten Ladungsträger zur Kurzschlussstromdichte der Nanopartikel-Solarzelle abgeschätzt werden.

Der Einfluss einer Temperaturbehandlung der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht auf die elektronischen Eigenschaften der Nanopartikel-Solarzellen wurde in Abschnitt 5.4.4 untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass durch eine Temperaturbehandlung der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht eine Steigerung der Kurzschlussstromdichte erreicht werden kann. Des Weiteren wurde eine erhebliche Reduzierung der Leerlaufspannung mit zunehmender Behandlungstemperatur beobachtet, welche auf eine steigende Dunkelstromdichte zurückgeführt wurde. Es konnte ein Zusammenhang zwischen der Dunkelstromdichte und der zunehmenden Bildung von Defektzuständen, welche den Schwefelfehlstellen zuzuordnen sind, hergestellt werden. Hierbei konnten die Ergebnisse der Charakterisierung der elektrischen Transporteigenschaften aus dem ersten Teil dieses Kapitels in gute Übereinstimmung mit der Charakterisierung der temperaturbehandelten Nanopartikel-Solarzellen gebracht werden.

---

## 6. Zusammenfassung der Arbeit

Die Herstellung von Solarzellen auf der Basis von Nanopartikeln aus Rohstoffen mit hoher Abundanz ist ein alternativer Ansatz, um die Herstellungskosten von zukünftigen Solarzellen weiter zu reduzieren. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Verbesserung der elektrischen Transporteigenschaften von Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) und Bismutsulfid ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) in Form von Nanopartikel-Schichten. Hierbei stand das Konzept der Dotierung mittels nativen Punktdefekten infolge einer schrittweisen Temperaturbehandlung im Vordergrund. Die Einführung von Fehlstellen und die damit verbundene Dotierung der halbleitenden Nanopartikel-Schichten ist ein vielversprechender Ansatz, um deren elektrischen Transporteigenschaften gezielt einzustellen.

In dieser Arbeit wurde demonstriert, dass die elektrische Leitfähigkeit der untersuchten Nanopartikel-Schichten infolge einer Temperaturbehandlung kontinuierlich über mehrere Größenordnungen hinweg gesteigert werden kann. Durch Bestimmung der thermoelektrischen Kraft wurde gezeigt, dass dabei sowohl die Ladungsträgerkonzentration als auch die Beweglichkeit der Ladungsträger gesteigert wird. Es wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass (minimale) Abweichungen der stöchiometrischen Zusammensetzung des untersuchten Materials von zentraler Bedeutung für dessen elektrischen Transporteigenschaften sind.

Im vierten Kapitel wurde erstmals gezeigt, wie sich die elektrische Leitfähigkeit von Hämatit durch eine schrittweise Temperaturbehandlung kontinuierlich über fünf Größenordnungen hinweg steigern lässt. Diese einfache Methode zur Verbesserung der Leitfähigkeit kann auf Hämatit sowohl in Form von Nanopartikel-Schichten als auch in Form von Dünn-Schichten angewendet werden. Durch Messung der thermoelektrischen Kraft wurde eine Steigerung der Ladungsträgerkonzentration von rund drei Größenordnungen ermittelt. Diese wurde auf eine zunehmende Bildung von dotierenden Sauerstofffehlstellen und somit auf eine zunehmende Abweichung der stöchiometrischen Zusammensetzung von Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_{3-x}$  mit steigendem  $x$ ) zurückgeführt. Des Weiteren wurde gezeigt, dass die Beweglichkeit der Ladungsträger ebenfalls infolge der Dotierung mittels Sauerstofffehlstellen gesteigert wird. Hierbei wurde erstmals die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit und die daraus abgeleitete Aktivierungsenergie der Beweglichkeit von Hämatit-Nanopartikel-Schichten bestimmt.

Durch den Vergleich der Aktivierungsenergie der Beweglichkeit von Nanopartikel-Schichten mit verschiedenen polykristallinen Dünn-Schichten konnte die jeweilige limitierende Potentialbarriere identifiziert werden. Es wurde gezeigt, dass im Falle von polykristallinen Dünn-Schichten Potentialbarrieren an den Korngrenzen den Ladungstransport limitieren. Im Falle von Nanopartikel-Schichten wurde eine limitierende Potentialbarriere

---

zwischen den jeweiligen Nanopartikeln identifiziert und ein Bild für diese Potentialbarriere vorgeschlagen. Die Höhe der Potentialbarriere des fundamentalen Transportmechanismus im Modell des kleinen Polaronen-Hüpfens konnte auf unter 0,1 eV eingegrenzt werden. Diese Ergebnisse stellen eine wertvolle Ergänzung für das Verständnis des Ladungsträger-transportes in Hämatit dar.

Des Weiteren wurde im vierten Kapitel gezeigt, dass die Phasenumwandlung von Hämatit in Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) bei einem Vakuum-Basisdruck von unter  $10^{-6}$  mbar bereits bei einer Temperatur von 620 K stattfindet. Dieses Ergebnis ist im Widerspruch mit dem bisherigen Stabilitätsdiagramm von Eisenoxid, in welchem diese Phasenumwandlung erst bei einer Temperatur von rund 1000 K erwartet wird. Insofern werden durch die Ergebnisse dieser Arbeit das bisherige Verständnis der Phasenumwandlung von Hämatit in Magnetit in Frage gestellt. Durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit während einer schrittweisen Temperaturbehandlung unter mehrfach alternierender Atmosphäre (Vakuum und synthetische Luft) konnte die Phasenumwandlung auf einen Temperaturbereich zwischen 597 K und 620 K eingegrenzt werden.

Zum Schluss des vierten Kapitels wurde ein Konzept zur Verwendung von Hämatit-Nanopartikeln in einer Solarzelle untersucht. Dabei wurden die Hämatit-Nanopartikel in eine isolierende Matrix eingebettet und anschließend durch einen Ätz-Schritt freigelegt und elektrisch kontaktiert. Der gemessene Kurzschlussstrom der Solarzelle konnte dabei auf die innerhalb der Hämatit-Nanopartikel photogenerierten Ladungsträger zurückgeführt werden.

Zu Beginn des fünften Kapitels wurde zunächst die nass-chemische Synthese von Bismutsulfid-Nanopartikeln und anschließend die Schichtherstellung beschrieben. Hierbei wurde ein Verfahren demonstriert, bei welchem die langkettige Ligandenhülle durch kurz-kettige Liganden ersetzt wird (Ligandenaustausch in DLE-Abfolge), wodurch eine Steigerung der Beweglichkeit der Ladungsträger um rund drei Größenordnungen erreicht wird.

Im ersten Teil des fünften Kapitels wurde das für Hämatit entwickelte Verfahren der schrittweisen Temperaturbehandlung auf die Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichten übertragen. Hierbei wurde neben der Einführung von dotierenden Schwefelfehlstellen, welche eine Steigerung der Ladungsträgerkonzentration von mehr als zwei Größenordnungen verursacht, eine irreversible Steigerung der Beweglichkeit der Ladungsträger um rund zwei Größenordnungen festgestellt. Anhand von Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen wurde diese irreversible Steigerung der Beweglichkeit auf eine Verschmelzung der Nanopartikel-Schicht zurückgeführt. Ebenfalls wurde erstmals die thermische Aktivierungsenergie der Beweglichkeit der Ladungsträger für Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichten ermittelt. Anhand der Aktivierungsenergie wurde das Bild der limitierenden Potentialbarriere der Hämatit-Nanopartikel-Schicht auf die Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht übertragen. Hierbei wurde vorgeschlagen, dass eine verschmolzene Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht als vergleichbar mit einer polykristallinen Dünn-Schicht betrachtet werden kann.

Anhand von Plausibilitätsbetrachtungen wurde die energetische Lage der dotierenden Schwefelfehlstellen diskutiert. Es wurde hierbei die Schlussfolgerung gezogen, dass sich die bisherigen theoretischen Berechnungen der energetischen Lage der Schwefelfehlstellen ( $E_D^* > 0,4$  eV) für Bismutsulfid als Volumenmaterial nicht auf die hier untersuchten Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichten ( $E_D^* < 0,2$  eV) übertragen lassen.

Im zweiten Teil des fünften Kapitels wurden hergestellte Hybrid-Solarzellen aus Bismutsulfid-Nanopartikeln in Kombination mit dem organischen Polymer P3HT untersucht. Zunächst wurde die Optimierung von ausgewählten Herstellungsparametern beschrieben. Hierbei wurde eine optimale Schichtdicke der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht von rund 50 nm und der P3HT-Schicht von rund 80 nm festgestellt.

Im Anschluss wurde der Einfluss der Schwefelfehlstellen-Dotierung auf die Eigenschaften der Solarzelle untersucht. Hierbei wurde in Bezug auf die Kurzschlussstromdichte eine optimale Behandlungstemperatur der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht von 110 °C (383 K) festgestellt. Es wurde jedoch ebenfalls eine erheblich reduzierte Leerlaufspannung mit zunehmender Behandlungstemperatur beobachtet. Diese Reduzierung wurde auf eine steigende Konzentration von Defektzuständen innerhalb der Bandlücke der Bismutsulfid-Nanopartikel zurückgeführt. Die im ersten Teil des fünften Kapitels aus den Transport-Messungen ermittelten Erkenntnisse über die Konzentration von Schwefelfehlstellen konnten anhand der Auswertung der Dunkelkennlinien und der daraus abgeleiteten Dunkelstromdichte in bemerkenswert gute Übereinstimmung mit den Eigenschaften der Solarzellen gebracht werden.

Hieraus wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass mit einer zu starken Dotierung der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht mittels Schwefelfehlstellen eine zu hohen Konzentration von tieferen Defektzuständen einhergeht, wodurch die Rekombinationsverluste innerhalb der Solarzelle erhöht werden. Insofern ist in zukünftigen Arbeiten eine Passivierung dieser Defektzustände von Nöten.

Abschließend lässt sich festhalten, dass hier demonstriert wurde, wie sensitiv durch Messungen der Transporteigenschaften minimale stöchiometrische Abweichungen detektiert werden können. Daraus ergibt sich der Hinweis, dass die untersuchten Materialien schon bei moderaten Behandlungstemperaturen ( $< 400$  K) erheblich veränderte elektrische Transporteigenschaften aufweisen. Es wurde ebenfalls gezeigt, dass diese Veränderungen anhand der in dieser Arbeit angewendeten optischen Messverfahren nur geringfügig oder gar nicht nachweisbar sind.

Solarzellen auf der Basis von Nanopartikeln in der Kombination mit organischen Polymeren mittels kostengünstigen Synthese- und Abscheideverfahren herzustellen, stellt eine spannende Alternative zu den klassischen Solarzellen dar. Um mit diesem Ansatz eine industrielle Relevanz zu erreichen, wird die Kontrolle der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Nanopartikel-Oberflächen eine Schlüsselrolle spielen. Diese Kontrolle ist die Aufgabe der zukünftigen experimentellen Grundlagenforschung.



---

## A. Anhang

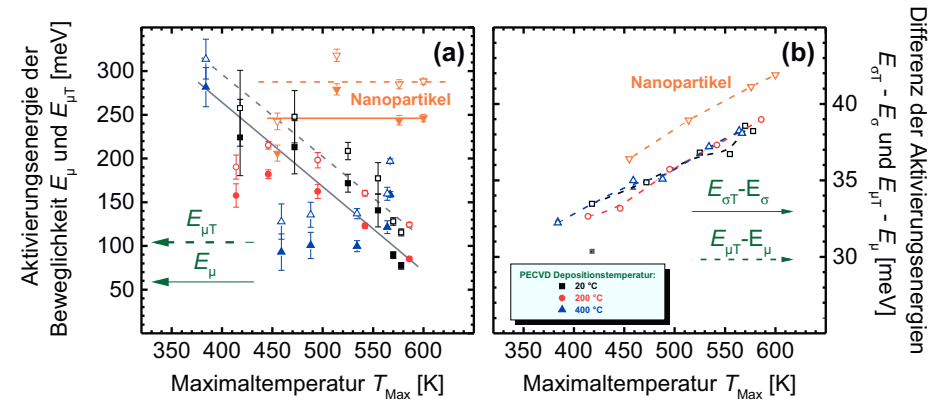
### A.1. Vergleich der Boltzmann-Näherung mit der Fermi-Dirac-Statistik

**Abbildung A.1.:** Vergleich der Boltzmann-Näherung  $e^\eta$  und des halbzahligen Fermi-Dirac-Integrals  $F_{1/2}(\eta)$  als Funktion der reduzierten Fermi-Energie  $\eta$  (in der vorliegenden Arbeit wird die reduzierte Fermi-Energie mit  $\mu^*$  dargestellt) nach [206]. Es ist zu entnehmen, dass bei einem Abstand der Fermi-Energie zur Leitungsbandkante (für n-Typ Halbleiter) über circa  $2k_B T \cong 50$  meV (bei 300 K) (vertikale schwarze Linie) die Boltzmann-Näherung zur Vereinfachung der Fermi-Dirac-Statistik verwendet werden kann.

## A.2. Kontaktierungsmaske

**Abbildung A.2.:** Schematische Zeichnung der Schattenmaske zur Aufdampfung von metallischen Kontaktstreifen für Proben der Leitfähigkeits- und Thermokraftmessung.

### A.3. Aktivierungsenergie der Beweglichkeit von Hämatit

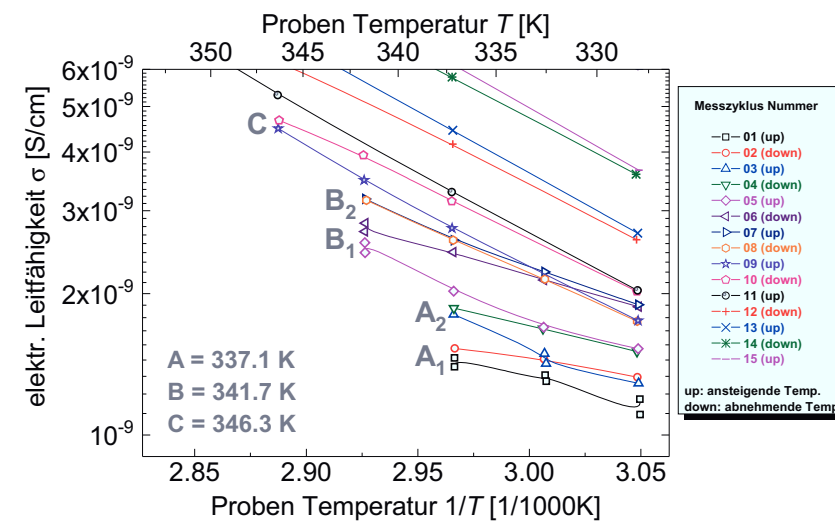


**Abbildung A.3.:** (a) Vergleich der Aktivierungsenergien der Beweglichkeit als Funktion der Maximaltemperatur einer Hämatit-Nanopartikel-Schicht (orange) und der mittels PECVD hergestellten Hämatit-Dünn-Schichten. Die Aktivierungsenergie kann durch zwei unterschiedliche Zusammenhänge bestimmt werden. Die klassische Aktivierungsenergie der Beweglichkeit  $E_{\mu}$  ist proportional zu  $e^{-\frac{E_{\mu}}{k_B T}}$  (ausgefüllte Symbole und durchgezogene Linien), während die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit im Modell des kleinen Polaronen-Hüpfens  $E_{\mu T}$  nach Jonker *et al.* durch eine zusätzliche Temperaturabhängigkeit  $1/T$  erweitert wird.[58] Der daraus resultierende Zusammenhang ist  $\mu \propto \frac{1}{T} \cdot e^{-\frac{E_{\mu T}}{k_B T}}$ . Die dadurch bestimmte Aktivierungsenergie der Beweglichkeit ist mit gestrichelten Ausgleichsgeraden und offenen Symbolen dargestellt. Die Fehlerbalken der einzelnen Datenpunkte stellt die Abweichung zu den durchgeführten Fits dar. Die Differenz der zwei Berechnungsverfahren ist in (b) dargestellt (gestrichelte Linien und offene Symbole), wobei auch die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit mit und ohne den zusätzlichem Temperaturterm  $1/T$  bestimmt worden ist (ausgefüllte Symbole und durchgezogene Linien). Es ist zu entnehmen, dass die Aktivierungsenergien nach Jonker *et al.* um rund 35 meV höher sowohl für die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit als auch der Leitfähigkeit sind, wobei mit zunehmender Dotierung mit Sauerstofffehlstellen (steigender Maximaltemperatur) die Abweichung steigt. Insbesondere ist die Abweichung der Werte zueinander von der Nanopartikel-Schicht höher als der PECVD-Dünn-Schichten.

#### **A.4. SEM-Aufnahmen des Querschnitts von Hämatit-Dünn-Schichten**

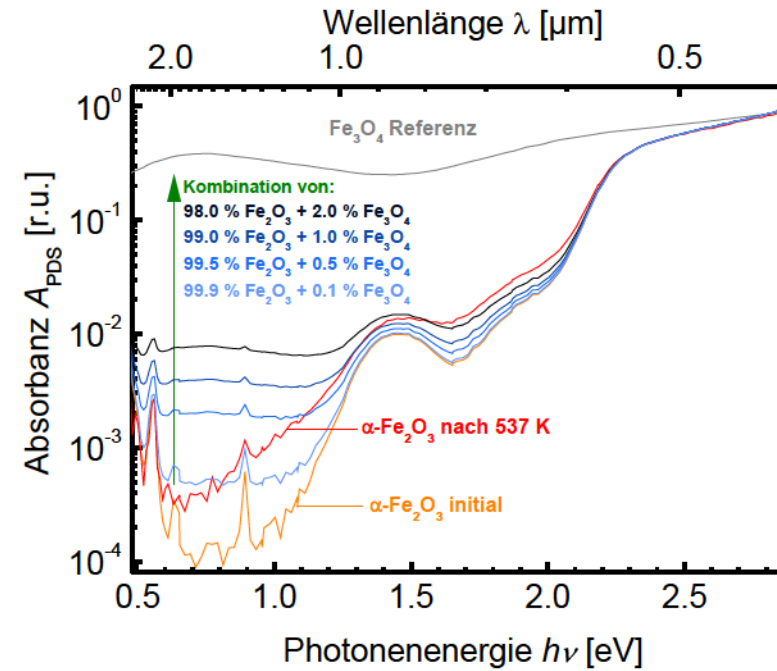
**Abbildung A.4.:** Querschnitt SEM-Aufnahmen von Hämatit-Dünn-Schichten, welche bei einer Depositionstemperatur von (a) 200 °C und (b) 400 °C mittels PECVD hergestellt wurden.[188]  
Es ist zu erkennen, dass bei der geringeren Depositionstemperatur die abgeschiedene Schicht eine stärkere Kristallisierung aufweist.

### A.5. Bestimmung der Mindesttemperatur der Leitfähigkeitssteigerung einer Hämatit-Nanopartikel-Schicht



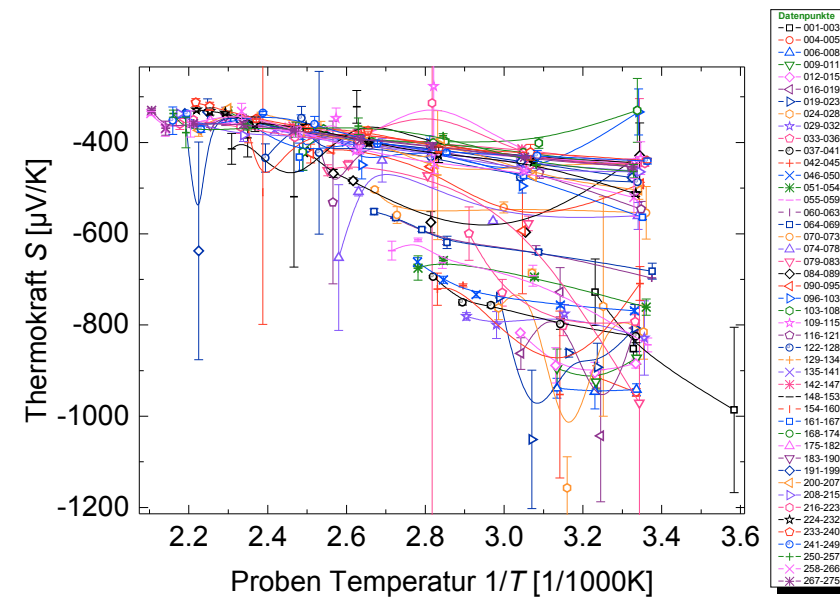
**Abbildung A.5.:** Vergrößerte Darstellung der elektrischen Leitfähigkeit des ersten Laufs bei einem Vakuum-Basisdruck von rund  $10^{-6}$  mbar aus Abbildung 4.11 in der Arrhenius-Darstellung als Funktion der Proben Temperatur. Die jeweiligen Maximaltemperaturen der einzelnen Messzyklen (A bis C) sind in grau eingefügt. Es ist zu entnehmen, dass nach zweifacher Messung bis zu der Maximaltemperatur von 337 K die elektrische Leitfähigkeit bei 327 K gesteigert wurde. Dementsprechend kann 337 K als Mindesttemperatur für die Leitfähigkeitssteigerung der Hämatit-Nanopartikel-Schicht angenommen werden. Hier sei anzumerken, dass die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit im Bereich des experimentellen Messlimits des Thermokraftmessplatzes liegt. 337 K ist somit als obere Grenze der Mindesttemperatur anzusehen.

## A.6. Absorption von Hämatit und Magnetit



**Abbildung A.6.:** Absorbanz einer Hämatit-Nanopartikel-Schicht ohne Temperaturbehandlung (orange) und nach erfolgter Temperaturbehandlung bei 573 K (rot). Für eine nähere Beschreibung siehe Abschnitt 4.3.2. Um zu überprüfen, ob die gesteigerte Absorption unterhalb der Bandlücke von Hämatit durch die Temperaturbehandlung durch eine partielle Phasenumwandlung in Magnetit verursacht werden könnte, ist anhand der Absorbanz von Magnetit nach [202] (grau) eine Überlagerung der Eisenoxid-Phasen mit unterschiedlichen Volumenanteilen berechnet worden (blau). Aufgrund des abweichenden Verlaufs der Absorbanzen für Photonenenergien unterhalb von 1,2 eV kann eine Bildung der Magnetit-Phase nach der Temperaturbehandlung der Hämatit-Nanopartikel-Schicht ausgeschlossen werden.

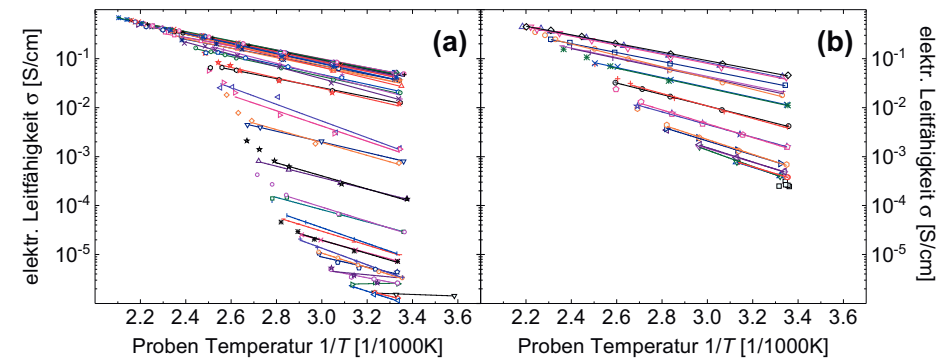
### A.7. Thermokraftmessungen einer Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht



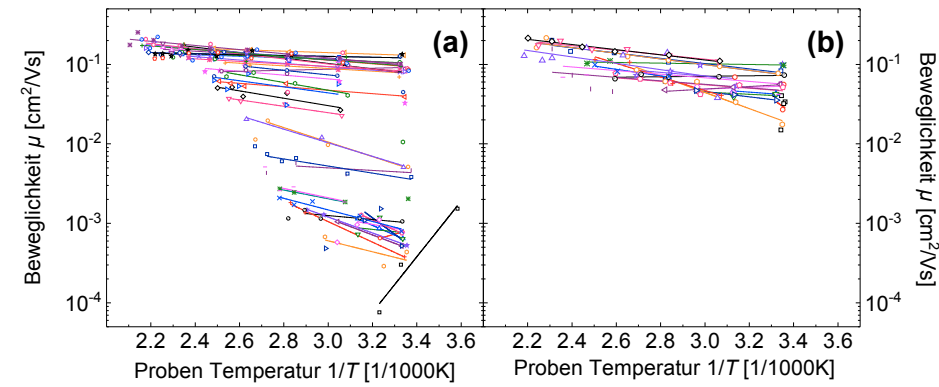
**Abbildung A.7.:** Thermokraft einer Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht, welche mittels Ligandenaustausch in DLE-Abfolge abgeschieden wurde, bei schrittweise steigender Maximaltemperatur als Funktion der Proben Temperatur. Diese Messung stellt den kompletten Datensatz aus Abbildung 5.5(b) dar.

## A.8. Aktivierungsenergien der Transporteigenschaften einer Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht

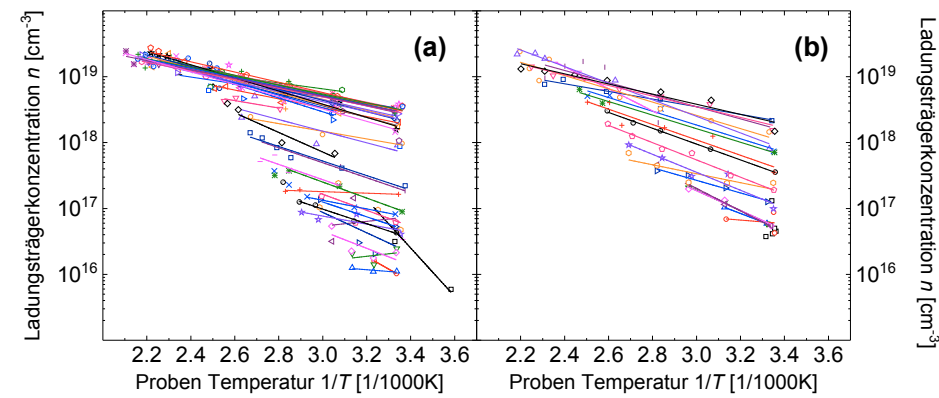
Die folgenden drei Graphen dienen der Bestimmung der Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit, der Beweglichkeit und der Ladungsträgerkonzentration einer Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht, welche mittels Ligandenaustausches in DLE-Abfolge hergestellt wurde. Die entsprechenden Aktivierungsenergien sind Abschnitt 5.2.5 in Abbildung 5.11 dargestellt. Die einzelnen Transporteigenschaften sind jeweils (a) nach der Schichtherstellung und (b) nach der Behandlung der Probe mit synthetischer Luft dargestellt (siehe Abschnitt 5.2.4). Die Aktivierungsenergien wurden durch lineare Regression der einzelnen metastabilen Niveaus ermittelt.



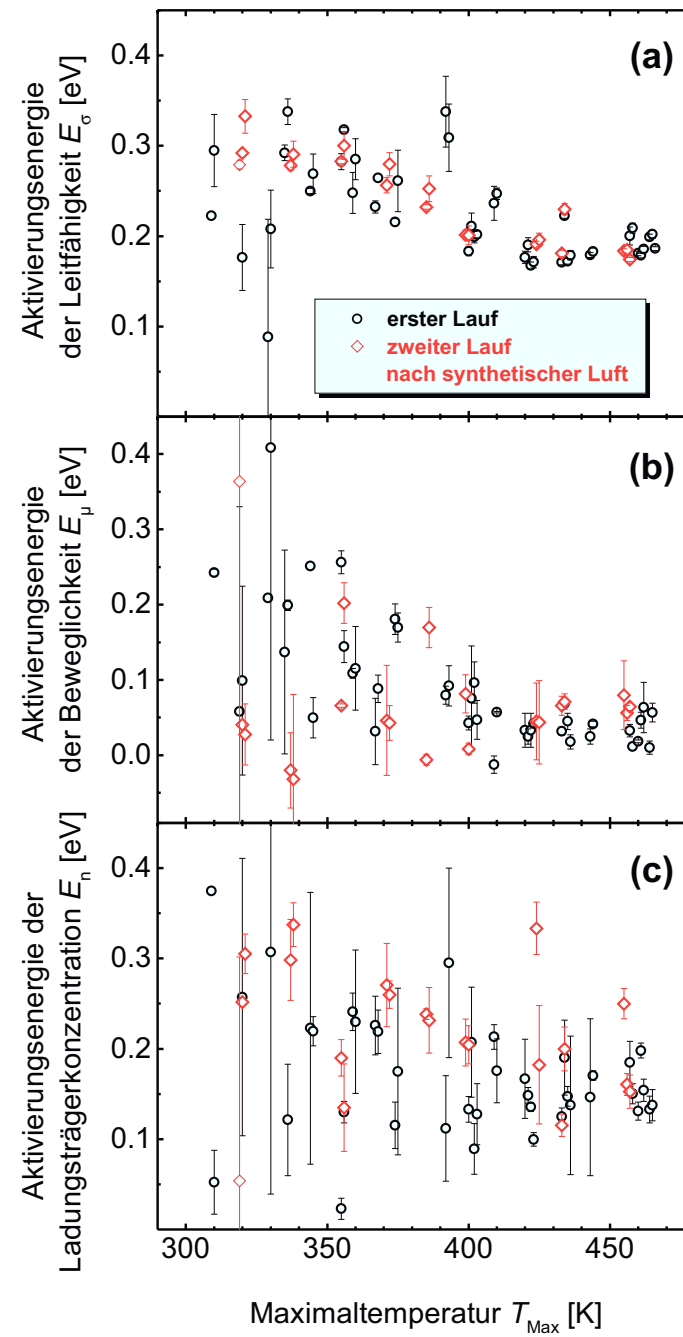
**Abbildung A.8.:** Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Proben Temperatur in der Arrhenius-Darstellung unter schrittweise gesteigerter Maximaltemperatur (a) nach der Schichtherstellung und (b) nach der Behandlung derselben Probe mit synthetischer Luft.



**Abbildung A.9.:** Beweglichkeit der Ladungsträger als Funktion der Proben Temperatur in der Arrhenius-Darstellung unter schrittweise gesteigerter Maximaltemperatur (a) nach der Schichtherstellung und (b) nach der Behandlung derselben Probe mit synthetischer Luft.

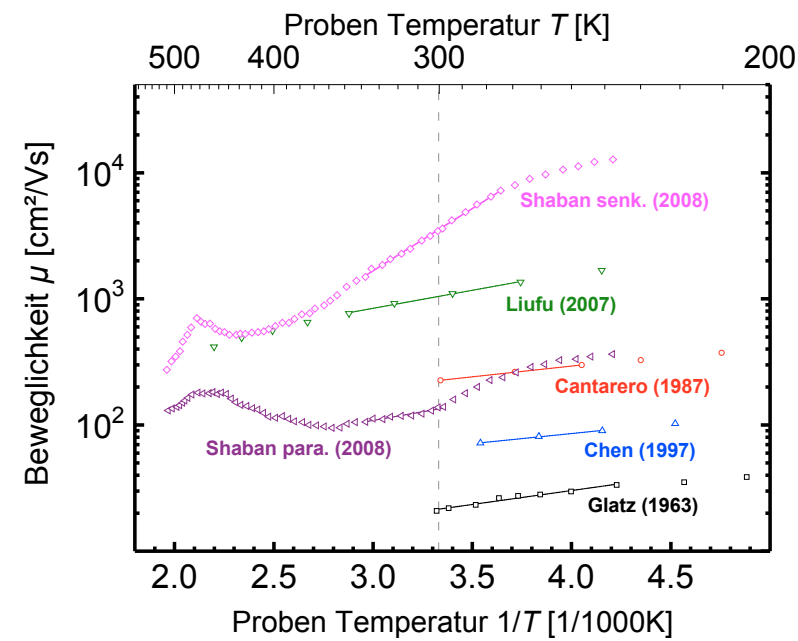


**Abbildung A.10.:** Ladungsträgerkonzentration als Funktion der Proben Temperatur in der Arrhenius-Darstellung unter schrittweise gesteigerter Maximaltemperatur (a) nach der Schichtherstellung und (b) nach der Behandlung derselben Probe mit synthetischer Luft.



**Abbildung A.11.:** Aktivierungsenergien der zuvor gezeigten Transporteigenschaften als Funktion der Maximaltemperatur.

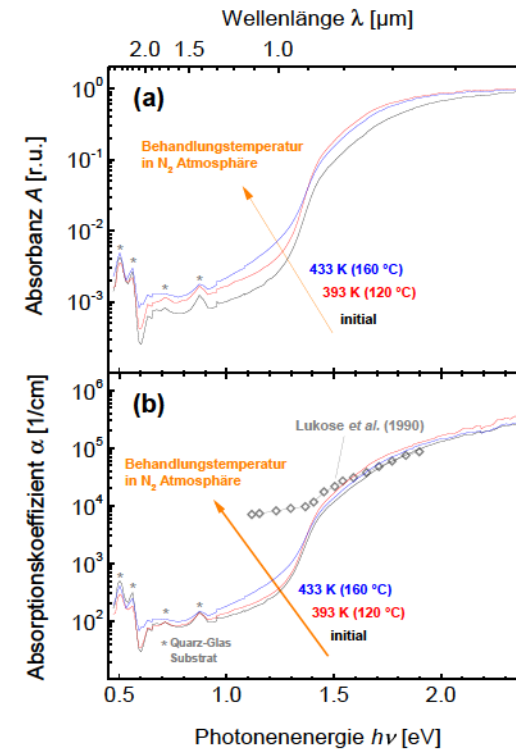
### A.9. Referenzwerte der Aktivierungsenergie der Beweglichkeit von Bismutsulfid



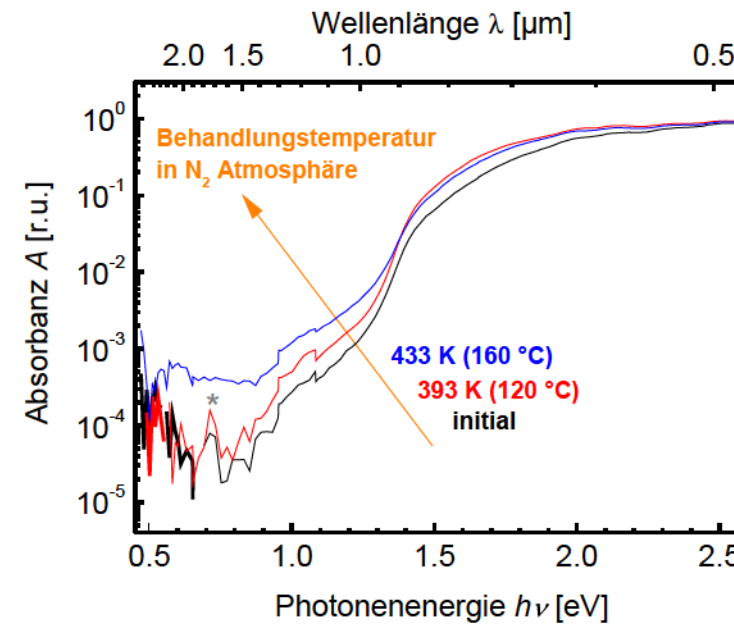
**Abbildung A.12.:** Literaturwerte der Beweglichkeit von Ladungsträgern von verschiedenen Bismutsulfid-Proben. Anhand der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit sind die Aktivierungsenergien in Tabelle 5.1 (Abschnitt 5.2.5) bestimmt worden (durchgezogene Linien). Die Daten stammen aus den folgenden Veröffentlichungen: Glatz (1963) [203], Cantarero (1987) [153], Chen (1997) [149], Liufu (2007) [156], Shaban (2008) [152].

## A.10. Absorption von temperaturbehandelten Bismut-sulfid-Nanopartikel-Schichten

Hier wird die Auswertung der PDS-Messungen von temperaturbehandelten Bismut-sulfid-Nanopartikel-Schichten aus Abschnitt 5.3.2 dargestellt. Zunächst wird in Abbildung A.13 die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten anhand der Absorbanz der unterschiedlichen Schichten ohne eine Korrektur der Absorption des Glassubstrats gezeigt. In Abbildung A.14 ist die Absorbanz der Nanopartikel-Schichten mit einer Korrektur der Absorption des Glassubstrats gezeigt, anhand derer der Absorptionskoeffizient in Abbildung 5.15 bestimmt wurde.

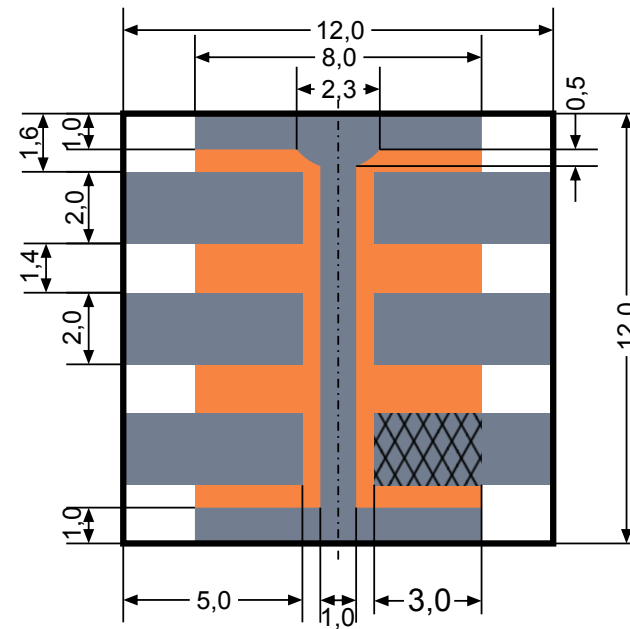


**Abbildung A.13.:** Auswertung der PDS-Messungen ohne eine Korrektur der Absorption des Substrats. (a) Die anhand der Normierung des PDS-Signals auf den jeweiligen Maximalwert ermittelte Absorbanz der unterschiedlich behandelten Bismut-sulfid-Nanopartikel-Schichten. Zur Berechnung des Absorptionskoeffizienten in (b) wurde eine effektive Schichtdicke der jeweiligen Bismut-sulfid-Nanopartikel-Schichten verwendet. Diese effektive Nanopartikel-Schichtdicke wurde anhand des Vergleichs zum Absorptionskoeffizienten einer polykristallinen (stöchiometrischen) Bismut-sulfid-Dünnschicht nach Lukose et al.[148] (graue Rauten) ermittelt. Die charakteristischen Absorptionen vom Quarz-Glas-Substrat sind durch graue Sternchen markiert.



**Abbildung A.14.:** Die Absorbanz, welche anhand der Normierung des PDS-Messsignals auf das jeweilige Maximum des Signals ermittelt wurde, mit zuvor durchgeführter Korrektur der Absorption des Glassubstrats von verschiedenen temperaturbehandelten Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichten (siehe Abschnitt 5.3.2). Anhand der hier dargestellten Absorbanzen wurden die Absorptionskoeffizienten in Abbildung 5.15 ermittelt. Es lässt sich entnehmen, dass im Vergleich zu den Absorbanzen aus Abbildung A.13(a) insbesondere für Photonenenergien unterhalb von 1,0 eV die gesteigerte Defektabsorption der bei 160 °C behandelte Probe sich stärker von den bei niedrigeren Temperaturen behandelten Proben abgrenzen lässt. Da jedoch weiterhin zumindest ein für Quarz-Glas charakteristischer Peak der Absorption bei rund 0,7 eV zu erkennen ist (graues Sternchen), ist davon auszugehen, dass trotz der durchgeführten Korrektur die Absorption des Substrats nicht vollständig kompensiert wurde.

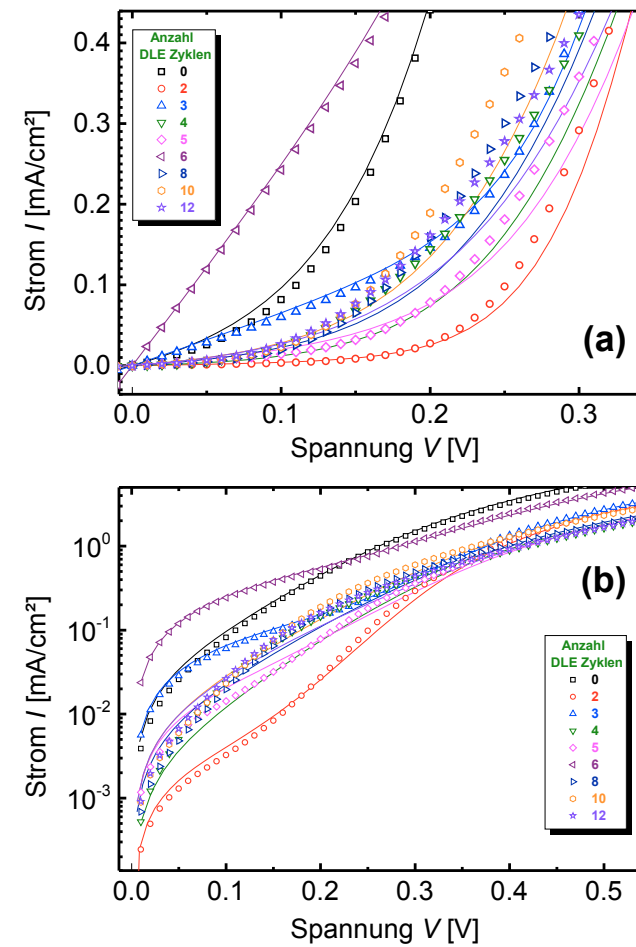
## A.11. Solarzellenlayout



**Abbildung A.15.:** Schematische Zeichnung der verwendeten Schattenmaske zur thermischen Aufdampfung vom Molybdänoxid und Silber-Rückkontakt für Nanopartikel-Solarzellen. Die Materialien werden in den grau dargestellten Bereichen auf ein  $12 \times 12 \text{ mm}^2$  Glassubstrat aufgedampft. Die in Orange dargestellte Fläche ist der ITO-Streifen, welcher auf dem Glassubstrat den Frontkontakt bildet. Somit werden auf einem Substrat insgesamt sechs einzelne Solarzellen mit einer jeweiligen resultierenden aktiven Fläche von  $2 \times 3 \text{ mm}^2$  (schwarz schraffierter Bereich) strukturiert. Die elektrische Kontaktierung des Rückkontakts wird durch angedrückte Federbeinchen im Randbereich, ausserhalb der ITO-Schicht, vorgenommen. Der Frontkontakt wird ebenfalls durch ein Federbeinchen im oberen Bereich an einer verbreiterten Stelle kontaktiert. Vor der Aufdampfung des Rückkontakts wird die aktive Schicht des Solarzellenschichtstapels durch Kratzen mit einem scharfen Gegenstand durchdrungen, wodurch das Material des Rückkontakts direkt auf die darunterliegende ITO-Schicht aufgedampft wird.

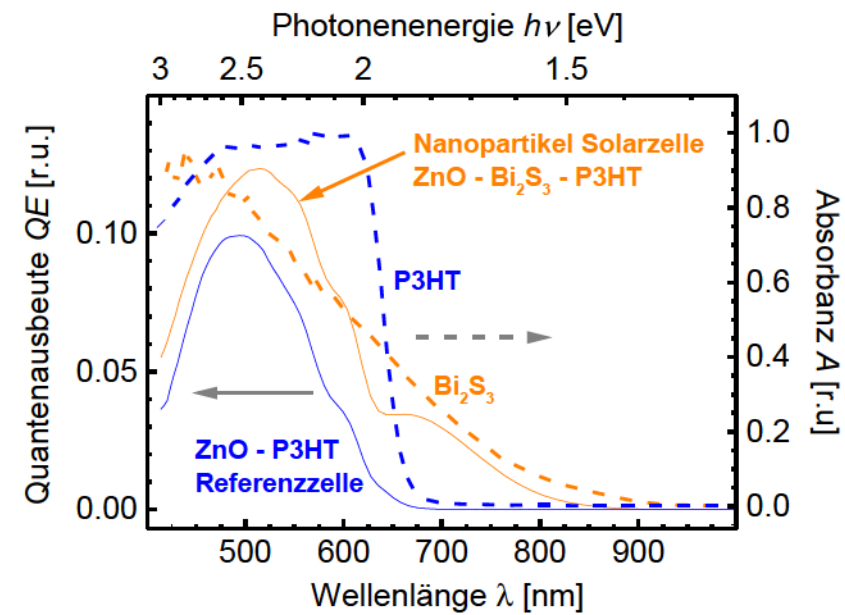
### A.12. Dunkelkennlinien von Bismutsulfid-Nanopartikel-Solarzellen (DLE-Serie)

Dunkelkennlinien der in Abschnitt 5.4.2 dargestellten Solarzellenserie, bei welcher die Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichtdicke variiert wurde (anzahl der DLE-Zyklen). Die Dunkelkennlinien wurden an die Diodengleichung 2.17 (siehe Abschnitt 2.2.5) gefittet. In der folgenden Abbildung sind die Messwerte der Dunkelkennlinie (Datenpunkte) und die durchgeführten Fits (durchgezogene Linien) sowohl (a) in linearer Auftragung als auch (b) in semi-logarithmischer Auftragung dargestellt.

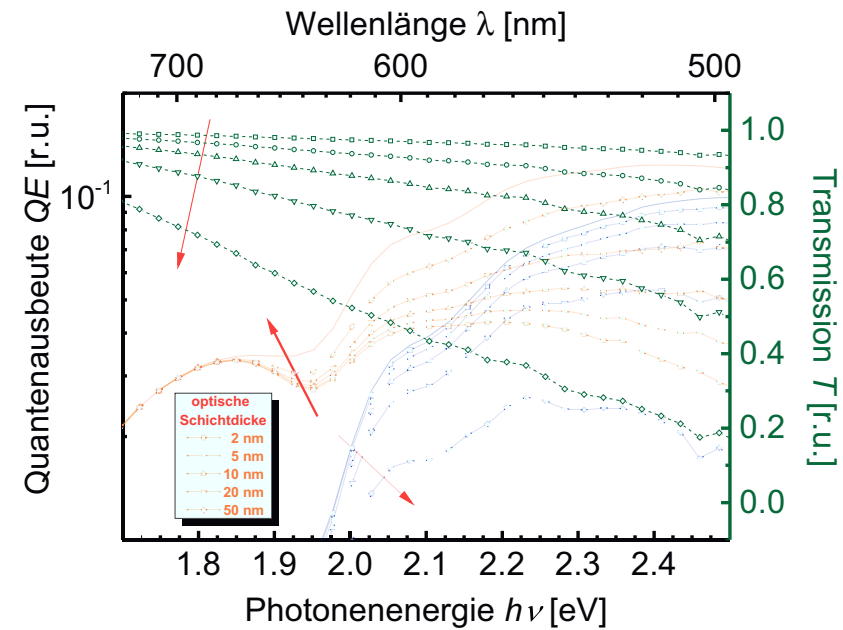


**Abbildung A.16.:** Dunkelkennlinien der Bismutsulfid-Nanopartikel-Solarzellenserie, bei der die Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichtdicke über die Anzahl der DLE-Zyklen variiert wurde, (a) in linearer und (b) in semi-logarithmischer Auftragung.

### A.13. Quantenausbeute einer Bismutsulfid-Nanopartikel-Solarzelle

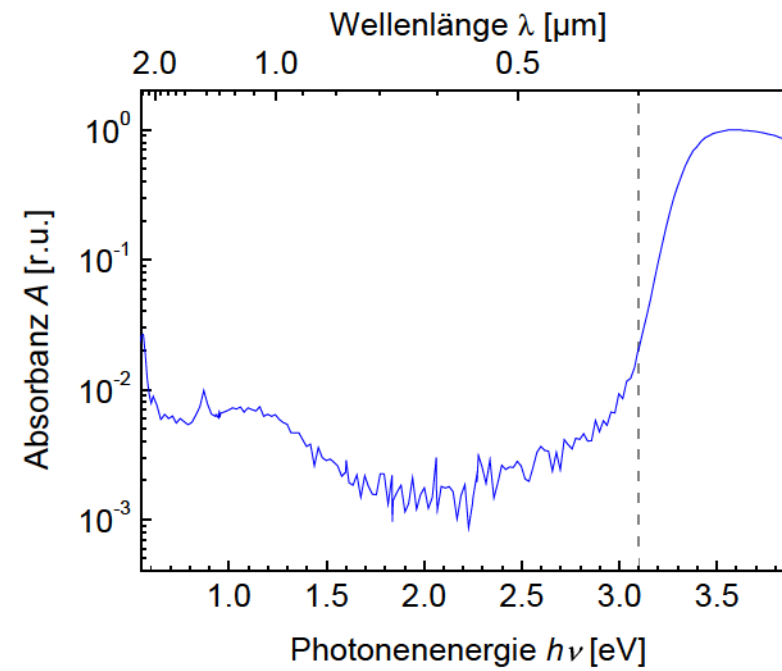


**Abbildung A.17.:** Anhand von FTPS-Messungen ermittelte Quantenausbeute einer Bismutsulfid-Nanopartikel-P3HT-Solarzelle (orange durchgezogene Linie) und zum Vergleich die Quantenausbeute einer Referenzsolarzelle ohne Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht (blaue durchgezogene Linie) als Funktion der Wellenlänge der eingestrahnten Photonen. Die Absorbanz, welche mit PDS-Messungen ermittelt wurde, einer Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht mit einer Schichtdicke von 50 nm und einer P3HT-Schicht sind als gestrichelte Linien dargestellt. Die gezeigten Daten entsprechen den Daten in Abbildung 5.21.



**Abbildung A.18.:** Zur Abschätzung der Quantenausbeute der innerhalb der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht photogenerierten Ladungsträger (siehe Abschnitt 5.4.3) kann die Quantenausbeute der ZnO-P3HT-Referenzsolarzelle (blaue durchgezogene Linie) mit der Transmission (grüne gestrichelte Linien) einer Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht mit verschiedenen angenommenen optischen Schichtdicken skaliert werden. Wird diese skalierte Quantenausbeute der P3HT-Referenzzelle (hell blaue Linien) von der Quantenausbeute der Nanopartikel-Solarzelle (orangefarbene dicke Linie) subtrahiert, so ergibt sich die Quantenausbeute der innerhalb der Nanoartikelschicht photogenerierten Ladungsträger (orangefarbene helle Linien) für die jeweiligen verwendeten optischen Schichtdicken (siehe Legende). Die roten Pfeile stellen die Zunahme der angenommenen optischen Schichtdicke der Nanopartikel-Schicht dar.

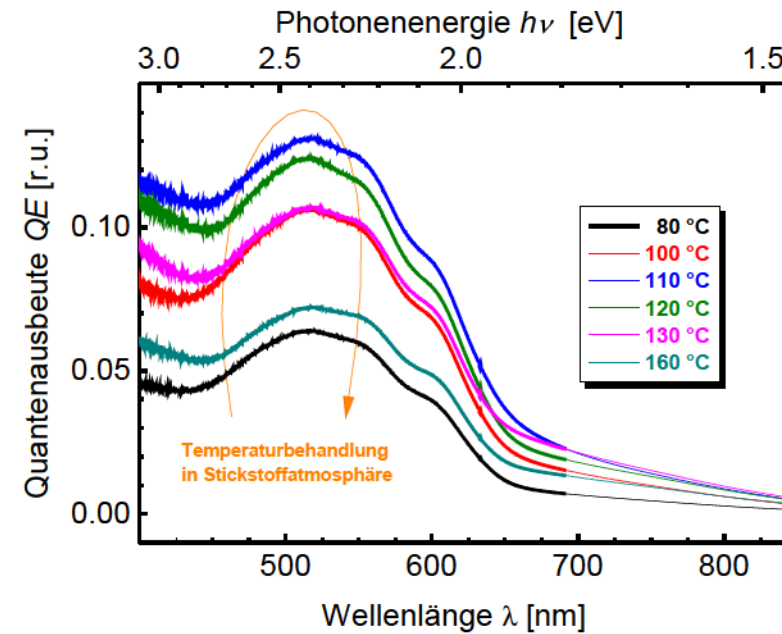
## A.14. Absorbanz von undotiertem Zinkoxid



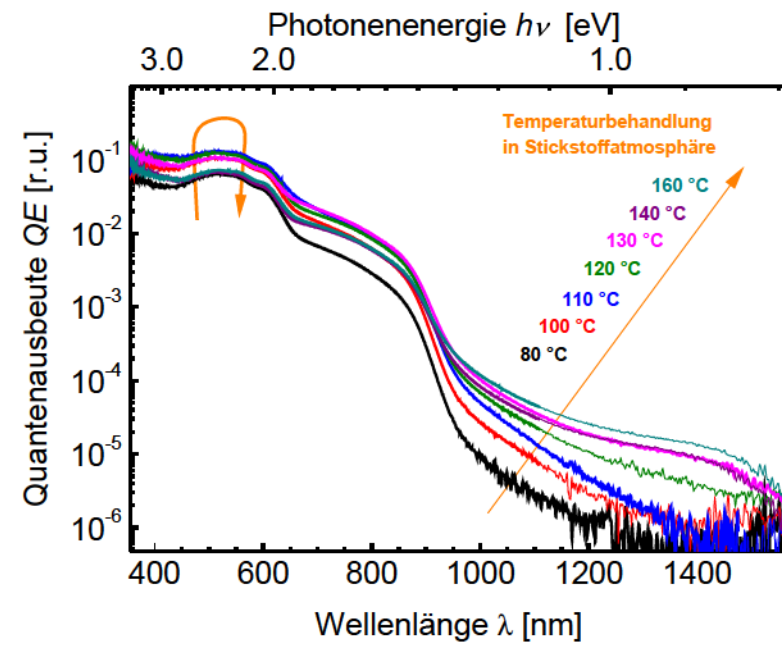
**Abbildung A.19.:** Absorbanz einer undotierten Zinkoxid-Schicht (i-ZnO), welche mittels PDS-Messung ermittelt wurde. Die gestiegene Absorption für Photonenenergien über 3,1 eV (gestrichelte Linie) ist der Fundamentalabsorption über die optische Bandlücke des Zinkoxids zuzuordnen.

### A.15. Quantenausbeute einer Bismutsulfid-Nanopartikel-Solarzellenserie

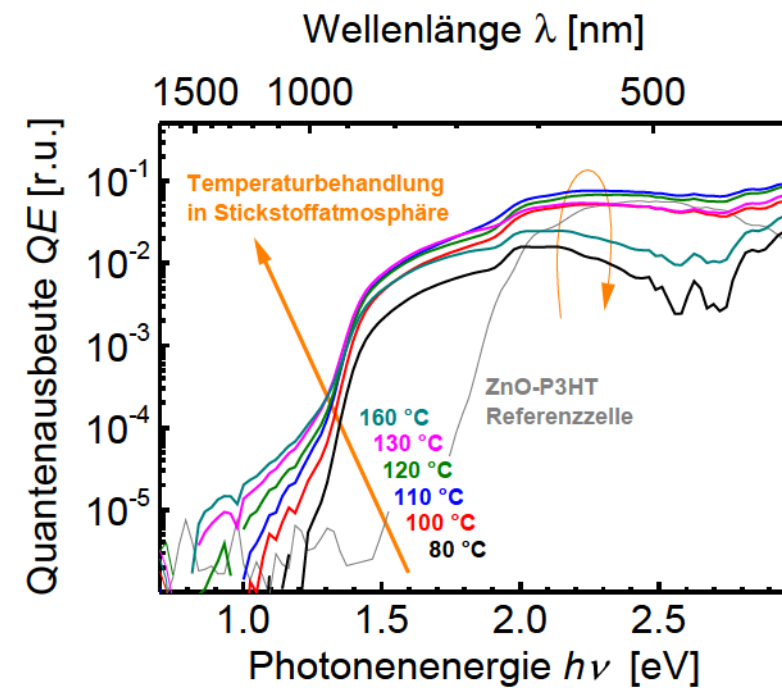
Hier werden die in Abschnitt 5.4.4 gezeigten Quantenausbeuten der temperaturbehandelten Bismutsulfid-Nanopartikel-Solarzellen in verschiedenen Darstellungsformen präsentiert.



**Abbildung A.20.:** Linear aufgetragene Quantenausbeute einer Bismutsulfid-Nanopartikel-P3HT-Solarzellenserie, bei der die Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht mit zunehmender Temperatur (oranger Pfeil) in Stickstoffatmosphäre nachbehandelt wurde, als Funktion der Wellenlänge der eingestrahnten Photonen. Dargestellt ist die Quantenausbeute aus Abbildung 5.24.



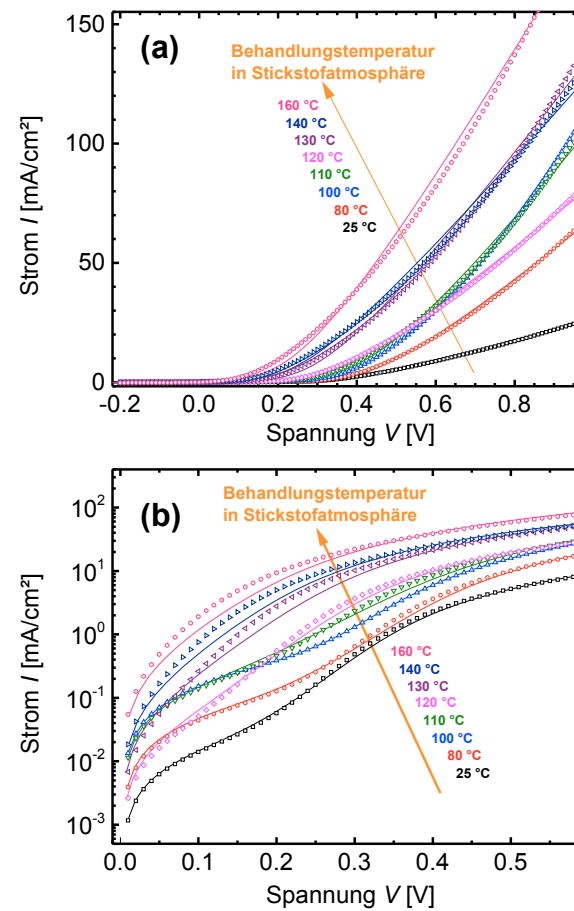
**Abbildung A.21.:** Logarithmisch aufgetragene Quantenausbeute einer Bismutsulfid-Nanopartikel-P3HT-Solarzellenserie, bei der die Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht mit zunehmender Temperatur (oranger Pfeil) in Stickstoffatmosphäre nachbehandelt wurde, als Funktion der Wellenlänge der eingestrahnten Photonen. Dargestellt ist die Quantenausbeute aus Abbildung 5.24.



**Abbildung A.22.:** Abschätzung der Quantenausbeute der innerhalb der Bismutsulfid-Nanopartikel photogenerateden Ladungsträger einer Bismutsulfid-Nanopartikel-P3HT-Solarzellenserie, bei der die Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht mit zunehmender Temperatur (oranger Pfeil) in Stickstoffatmosphäre nachbehandelt wurde, in logarithmischer Auftragung als Funktion der Energie der eingestrahlten Photonen. Dargestellt ist die Quantenausbeute aus Abbildung 5.24.

## A.16. Dunkelkennlinien von Bismutsulfid-Nanopartikel-Solarzellen (Temperatur-Serie)

Dunkelkennlinien der in Abschnitt 5.4.4 dargestellten Solarzellenserie, bei welcher die Temperaturbehandlung der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht variiert wurde (oranger Pfeil). Die Dunkelkennlinien wurden an die Diodengleichung 2.17 (siehe Abschnitt 2.2.5) gefittet. In der folgenden Abbildung sind die Messwerte der Dunkelkennlinie (Datenpunkte) und die durchgeführten Fits (durchgezogene Linien) sowohl (a) in linearer Auftragung als auch (b) in semi-logarithmischer Auftragung dargestellt.



**Abbildung A.23.:** Dunkelkennlinien der Bismutsulfid-Nanopartikel-Solarzellenserie, bei welcher die Temperaturbehandlung der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht variiert wurde, (a) in linearer und (b) in semi-logarithmischer Auftragung.

### A.17. Dunkelstromdichte und Fehlstellenkonzentration für die neutrale Zone der Bismutsulfid-Nanopartikel-Solarzellen

In Abschnitt 5.4.4 wird die Korrelation zwischen der Dunkelstromdichte  $J_0$  und der Fehlstellenkonzentration  $N_D$  der Solarzellenserie mit steigender Behandlungstemperatur der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht untersucht (siehe Abbildung 5.31). Dabei wird davon ausgegangen, dass der die Leerlaufspannung limitierende Rekombinationsprozess am Ort der Grenzschicht Bismutsulfid-P3HT stattfindet. Hier soll angenommen werden, dass der dominierende Rekombinationsprozess innerhalb der neutralen Zone der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht stattfindet. Dadurch ergibt sich zunächst ein anderer Ausdruck der Dunkelstromdichte  $J_0$  (vergleiche Gleichung 5.4), welche sich in diesem Fall durch

$$J_0 = qp_0 \frac{D_p}{L_{\text{eff}}} \quad (\text{A.1})$$

beschreiben lässt, wobei  $p_0$  die Gleichgewichtskonzentration der Löcher (Minoritäten der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht),  $D_p$  die Diffusionskonstante der Löcher und  $L_{\text{eff}}$  die effektive Diffusionslänge der Löcher in der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht darstellt [64, 206]. Die Diffusionskonstante lässt sich durch

$$D_p = \frac{k_B T}{q} \mu_p \quad (\text{A.2})$$

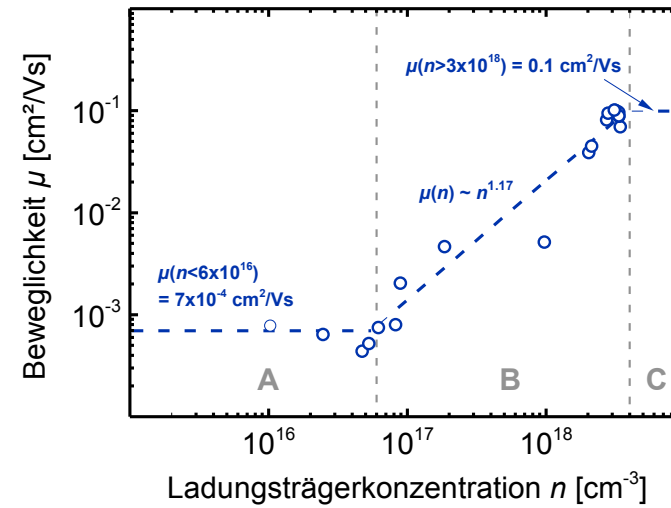
darstellen, wobei  $\mu_p$  die Beweglichkeit der Löcher beschreibt, welche zunächst unbekannt ist. Wird die effektive Diffusionslänge durch die Diffusionslänge der Löcher  $L_p$  angenähert ( $L_{\text{eff}} \approx L_p = \sqrt{D_p \tau_p}$ ), und die mittlere Lebensdauer der Löcher  $\tau_p$  anhand der Shockley-Read-Hall-Rekombination als  $\tau_p \propto N_t^{-1}$  verwendet, wobei die Defektkonzentration als identisch zur Fehlstellenkonzentration ( $N_t = N_D$ ) verwendet wird, so kann der Ausdruck in Gleichung A.1 stark vereinfacht als

$$J_0 \propto p_0 \sqrt{\mu_p N_D} \quad (\text{A.3})$$

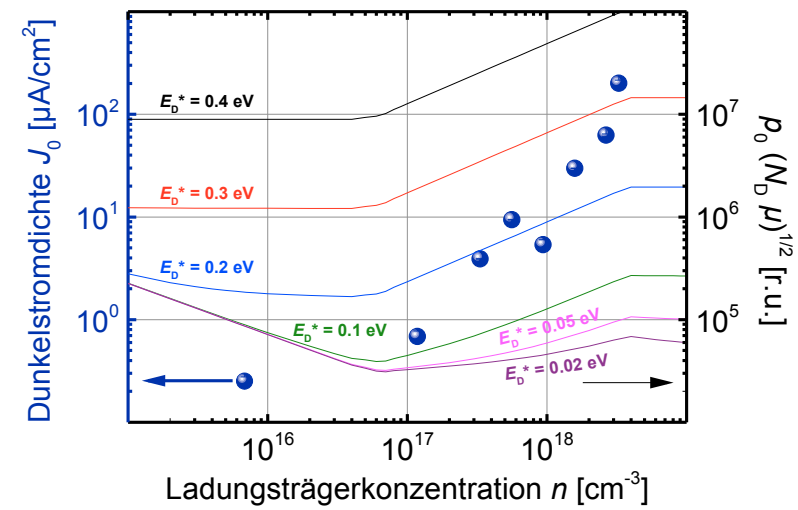
angenähert werden. Die Gleichgewichtskonzentration der Löcher hängt vom Abstand der Fermi-Energie zur Valenzbandkante ab und wird im Folgenden anhand der Boltzmann-Näherung abgeschätzt (mit der Lage der Fermi-Energie, wie sie in Abbildung 5.13 als Funktion der Ladungsträgerkonzentration der Elektronen gezeigt ist, unter der Annahme einer Bandücke von 1,4 eV). Wird des Weiteren angenommen, dass die Beweglichkeit der Löcher infolge der Verschmelzung der Nanopartikel-Schicht vergleichbar zu der Beweglichkeit der Elektronen gesteigert wird, so kann zunächst die Beweglichkeit als Funktion der Ladungsträgerkonzentration dargestellt und die Steigerung der Beweglichkeit (wie in Abbildung A.24 dargestellt) angenähert werden.

Werden nun die ermittelten Proportionalitäten als Funktion der Ladungsträgerkonzentration (der Elektronen, welche infolge der Temperaturbehandlung gesteigert und in Korrelation der Dunkelstromdichte gesetzt werden kann, siehe Abbildung 5.30) in Gleichung

A.3 eingesetzt und die Fehlstellenkonzentration aus Abschnitt 5.2.6 (Gleichung 5.2) verwendet, so ergibt sich die in Abbildung A.25 dargestellte Korrelation für verschiedene energetische Abstände  $E_D^*$  der dotierenden Schwefelfehlstellen zur Leitungsbandkante. Es ist der Abbildung zu entnehmen, dass die Steigerung der anhand der Dunkelkennlinien ermittelte Dunkelstromdichte nicht durch die anhand Gleichung A.3 berechneten Verläufe beschrieben werden kann. Daher ist der in Abschnitt 5.4.4 (Abbildung 5.31) verwendete Ansatz, bei welchem die Defektkonzentration an der Grenzschicht Bismutsulfid-P3HT die Dunkelstromdichte als limitierend vorausgesetzt wird, als geeigneter anzusehen. Im nächsten Abschnitt (Anhang A.18) wird die Abschätzung der Dunkelstromdichte aus Gleichung A.3 erneut verwendet und mit den anhand der beleuchtungsstärkenabhängigen Idealitätsfaktoren ermittelten Dunkelstromdichte verglichen.



**Abbildung A.24.:** Die anhand der Thermokraft-Messung (siehe Abbildung 5.7) ermittelte Beweglichkeit (der Elektronen) als Funktion der Ladungsträgerkonzentration. An dieser Stelle soll die Steigerung der Beweglichkeit infolge der Verschmelzung der Nanopartikel-Schicht in drei Bereiche unterteilt werden (vertikale Linien). Im ersten Bereich A bis  $n = 6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  wird eine konstante Beweglichkeit angesetzt. Im zweiten Bereich B (vergleichbar mit dem zweiten Maximaltemperaturbereich aus Abbildung 5.7) wird eine Steigerung der Beweglichkeit mit der angegebenen Proportionalität angesetzt. Im dritten Bereich C wird erneut eine konstante Beweglichkeit verwendet. Die beschriebene Steigerung der Beweglichkeit der Elektronen wird in Abbildung A.25 auf die Beweglichkeit der Löcher in der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht übertragen.



**Abbildung A.25.:** Die anhand der Dunkelkennlinien ermittelte Dunkelstromdichte  $J_0$  (blaue Kreise) der temperaturbehandelten Bismutsulfid-Nanopartikel-Solarzellenserie (siehe Abbildung 5.29) als Funktion der Ladungsträgerkonzentration. Die farbigen Linien geben den in Gleichung A.3 verwendeten Ausdruck der Dunkelstromdichte für verschiedene energetische Abstände  $E_D^*$  der dotierenden Schwefelfehlstellen zur Leitungsbandkante des Bismutsulfids wider (siehe Abschnitt 5.2.6).

## A.18. Idealitätsfaktor der temperaturbehandelten Bismutsulfid-Nanopartikel-Solarzellen

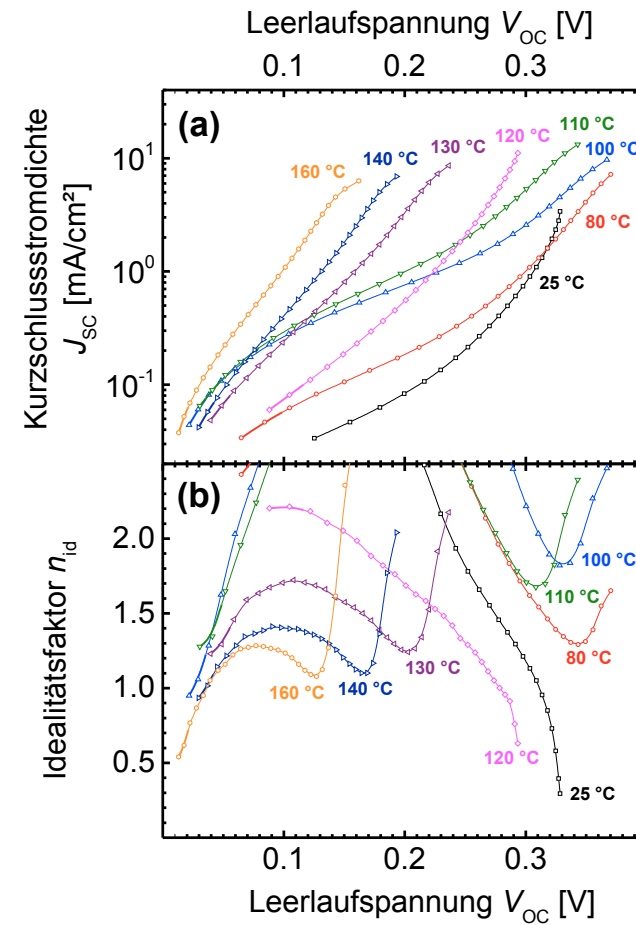
In Abschnitt 5.4.4 ist die Dunkelstromdichte und der Idealitätsfaktor  $n_{\text{id}}$  anhand des Fits der Diodengleichung an die jeweiligen Dunkelkennlinien ermittelt worden (siehe Anhang A.16 und die Ergebnisse in Abbildung 5.28). Es existiert jedoch noch eine weitere Möglichkeit den Idealitätsfaktor zu ermitteln (siehe z.B. [222]). Hierbei wird die Kurzschlussstromdichte  $J_{\text{SC}}$  und die Leerlaufspannung  $V_{\text{OC}}$  der Solarzellen bei steigender Beleuchtungsstärke am I-V-Messplatz ermittelt. Der Idealitätsfaktor kann somit anhand der Ableitung der in Abbildung A.27(a) dargestellten Kurven für verschiedene Beleuchtungsstärken ermittelt werden, wobei folgender Ausdruck verwendet wird.

$$n_{\text{id-hell}} = \frac{q}{k_{\text{B}}T} \frac{dV_{\text{OC}}}{d\ln(J_{\text{SC}})} \quad (\text{A.4})$$

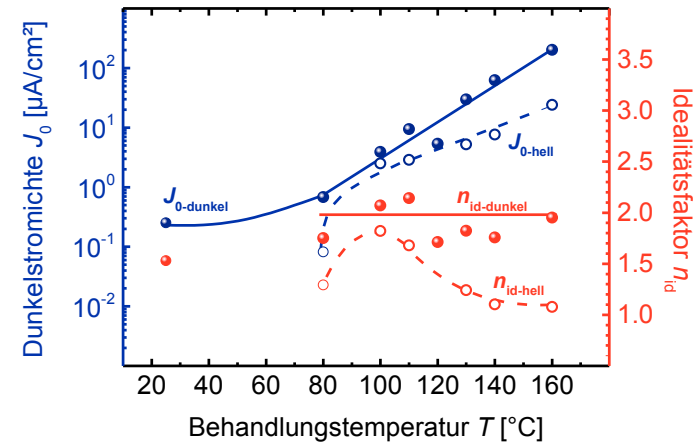
Diese Ableitungen sind in Abbildung A.27(b) für die verschiedenen Behandlungstemperaturen der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht als Funktion der Leerlaufspannung dargestellt. Der Idealitätsfaktor  $n_{\text{id-hell}}$  wird nun im jeweiligen lokalen Minimum bestimmt, woraus sich wiederum ebenfalls die Dunkelstromdichte  $J_{0\text{-hell}}$  bestimmen lässt. Zunächst ist jedoch der Abbildung A.27 zu entnehmen, dass sich der Idealitätsfaktor für die Behandlungstemperaturen von 25 °C und 120 °C nicht ermitteln lässt. Eine mögliche Erklärung wäre, dass sich die Solarzelle während der Beleuchtung erwärmt und somit die Werte von  $J_{\text{SC}}$  und  $V_{\text{OC}}$  beeinflusst werden.

Ein Vergleich der anhand dieser Methode ermittelten Werte des Idealitätsfaktors  $n_{\text{id-hell}}$  und der Dunkelstromdichte  $J_{0\text{-hell}}$  zu den eingangs erwähnten Fits der Dunkelkennlinie ist in Abbildung A.27 dargestellt. Es lässt sich der Abbildung entnehmen, dass der Idealitätsfaktor der Dunkelkennlinien bei jeder Behandlungstemperatur einen Wert oberhalb des mittels der hier beschriebenen Methode ermittelten Idealitätsfaktors aufweist. Diese Beobachtung wird u.a. für organische Solarzellen in [222] diskutiert. Unabhängig von den exakten Werten der unterschiedlich ermittelten Dunkelstromdichten, ist ein Anstieg der Dunkelstromdichte von über zwei Größenordnungen mit steigender Behandlungstemperatur festzustellen. Die zentrale Schlussfolgerung aus Abschnitt 5.4.4, dass diese Steigerung der Dunkelstromdichte und die damit verbundene Reduzierung der Leerlaufspannung auf eine steigende Fehlstellenkonzentration zurückzuführen ist, bleibt weiterhin bestehen.

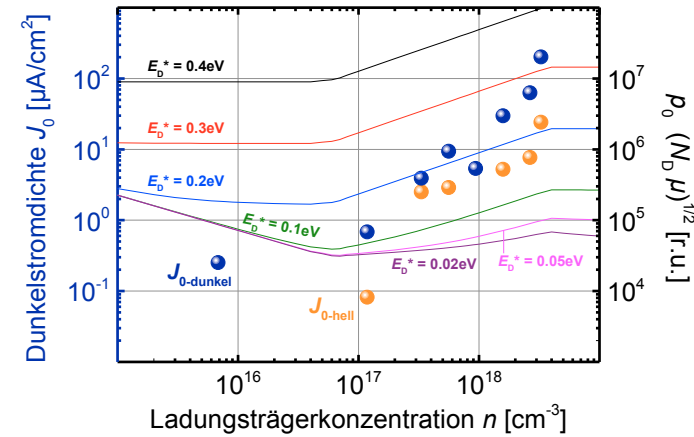
Des Weiteren ist die in Anhang A.17 beschriebene Abschätzung der Korrelation der Dunkelstromdichte (hell und dunkel) zu der Fehlstellenkonzentration in Abbildung A.28 dargestellt.



**Abbildung A.26.:** (a) Kurzschlussstromdichte als Funktion der Leerlaufspannung der temperaturbehandelten Bismutsulfid-Nanopartikel-Solarzellen (bei steigender Beleuchtungsstärke). (b) Anhand des in Gleichung A.4 angegebenen Ausdrucks des (spannungsabhängigen) Idealitätsfaktors kann am jeweiligen Ortes des lokalen Minimums der Idealitätsfaktor  $n_{id \rightarrow hell}$  ermittelt werden. Ein Vergleich der anhand des Fits der Dunkelkennlinien ermittelten Werte zu den hier ermittelten Werte ist in Abbildung A.27 dargestellt.



**Abbildung A.27.:** Vergleich der anhand der Fits der Diodengleichung an die Dunkelkennlinien ermittelten Dunkelstromdichten  $J_{0\text{-dunkel}}$  und der Idealitätsfaktoren  $n_{id\text{-dunkel}}$  (gefüllte Kreise) zu den anhand der hier beschriebenen Methode (mit steigender Beleuchtungsstärke) ermittelten Werte von  $J_{0\text{-hell}}$  und  $n_{id\text{-hell}}$  (offene Kreise) jeweils als Funktion der Behandlungstemperatur der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht.

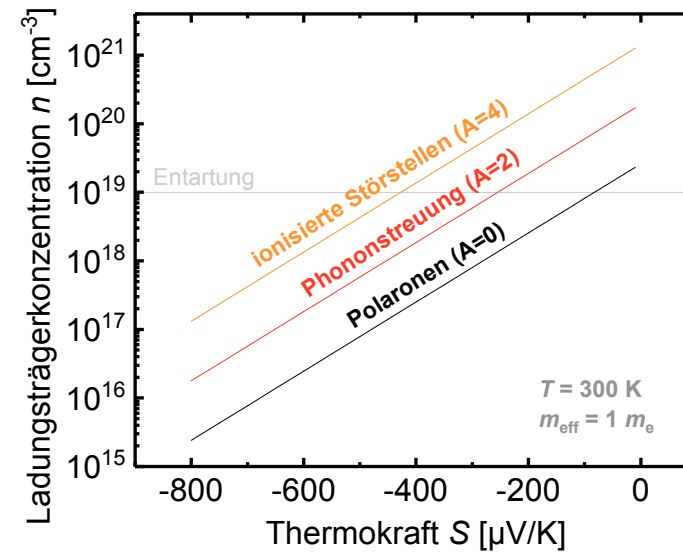


**Abbildung A.28.:** Dunkelstromdichten (Kreise), welche anhand der zuvor beschriebenen unterschiedlichen Methoden ermittelt wurden, als Funktion der Ladungsträgerkonzentration. Des Weiteren ist die analytische Abschätzung der Dunkelstromdichte aus Gleichung A.3 (siehe Anhang A.17) für unterschiedliche Abstände der dotierenden Schwefelfehlstellen zur Leitungsbandkante ebenfalls als Funktion der Ladungsträgerkonzentration angegeben. Im Gegensatz zu der Abschätzung des Anstiegs der Dunkelstromdichte in Abbildung 5.31 und Abbildung A.25 lässt sich der Verlauf der Dunkelstromdichte  $J_{0\text{-hell}}$  anhand des Ausdrucks der Dunkelstromdichte für die Rekombination innerhalb der Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht (neutrale Zone) hier in ausreichender Übereinstimmung für Ladungsträgerkonzentrationen oberhalb von  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  bringen.

## A.19. Dominante Streumechanismen

Die Berechnung der Ladungsträgerkonzentration mittels der experimentellen Werte der Thermokraft basiert auf zwei Annahmen. Es muss sowohl ein dominanter Streumechanismus als auch eine effektive Zustandsdichte (d.h. eine effektive Elektronenmasse) angenommen werden. In der vorliegenden Arbeit wurde eine dominante Streuung an ionisierten Störstellen angenommen. Als effektive Elektronenmasse wurde im Falle von Hämatit eine einfache Elektronenmasse ( $m_{\text{eff}} = 1 m_e$ ) und im Falle von Bismutsulfid eine geringere effektive Elektronenmasse ( $m_{\text{eff}} = 0,58 m_e$  [149]) angenommen.

Der fundamentale Transportmechanismus in Hämatit wird jedoch im Modell des kleinen Polaron-Hüpfens erklärt [52–54]. Des Weiteren ist für Bismutsulfid als (multi-) kristallines Volumenmaterial bekannt, dass die Streuung an (akustischen) Phononen einen signifikanten Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit und somit auf die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit hat (siehe auch Anhang A.9) [149, 152, 153, 156, 203]. Daher soll an dieser Stelle der Einfluss des dominanten Streumechanismus auf die Berechnung der Ladungsträgerkonzentration abgeschätzt werden.



**Abbildung A.29.:** Die Ladungsträgerkonzentration als Funktion der Thermokraft für verschiedene dominante Streumechanismen anhand der Berechnung mittels der Pisarenko-Formel (Gleichung 2.12) bei einer Temperatur von 300 K und einer effektiven Elektronenmasse von einer Elektronenmasse. Diese Berechnung ist ausschließlich für nicht entartete Halbleiter gültig.

### Hämatit

Im Falle des kleinen Polaron-Hüpfens erfolgt die Berechnung der reduzierten Fermi-Energie (siehe auch Abschnitt 2.1.5) mittels der Pisarenko-Formel (Gleichung 2.12), welche lediglich für nicht entartete Halbleiter gültig ist. Hierbei wird ein Streuterm  $A = 0$  an-

genommen, weil das Hüpfen des kleinen Polarons einen adiabatischen (d.h. ohne Abgabe von Energie an das Gitter) Prozess darstellt [52–54]. In Abbildung A.29 ist die Ladungsträgerkonzentration als Funktion der Thermokraft für verschiedene Streumechanismen dargestellt.

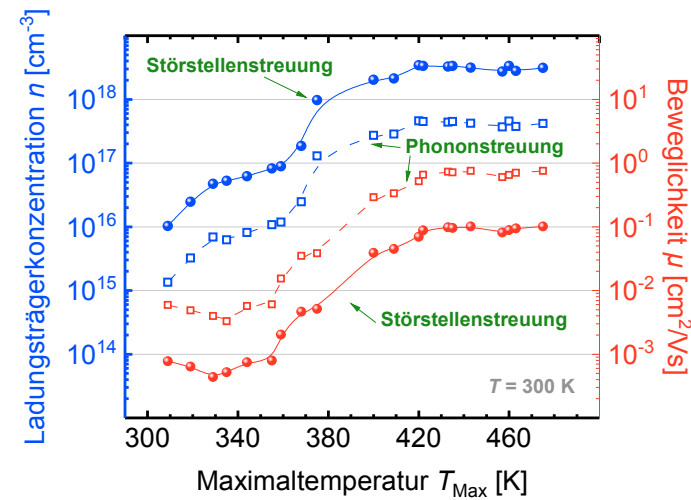
Es ist der Abbildung zu entnehmen, dass mit einem Streuterm von  $A = 0$  (schwarze Linie) die ermittelte Ladungsträgerkonzentration um rund zwei Größenordnungen geringer ist im Vergleich zu der Berechnung der Ladungsträgerkonzentration mit der dominanten Streuung an ionisierten Störstellen ( $A = 4$ , orangefarbene Linie). Insofern ist es möglich, dass die Ladungsträgerkonzentration von Hämatit in der vorliegenden Arbeit überschätzt wurde. Diese Überschätzung wird jedoch durch den folgenden Zusammenhang reduziert. Die effektive Zustandsdichte beinhaltet die effektive Elektronenmasse mit einer Potenz von  $3/2$  (siehe Gleichung 2.4). Weil die effektive Zustandsdichte linear in die Berechnung der Ladungsträgerkonzentration eingeht, beinhaltet die Ladungsträgerkonzentration somit die effektive Elektronenmasse ebenfalls mit einer Potenz von  $3/2$ . Die effektive Elektronenmasse von Hämatit ist zunächst unbekannt, es kann jedoch im Modell des kleinen Polaron-Hüpfens davon ausgegangen werden, dass diese viel größer als eine Elektronenmasse ist ( $m_{\text{eff}} \gg 1 m_e$ ) [52–54]. Aufgrund der zuvor beschriebenen Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration von der effektiven Elektronenmasse wird die Reduzierung der Ladungsträgerkonzentration um rund zwei Größenordnungen bei einer effektiven Elektronenmasse von  $m_{\text{eff}} \approx 21 m_e$  kompensiert ( $21^{3/2} \approx 100$ ). Insofern ist davon auszugehen, dass die Überschätzung der Ladungsträgerkonzentration geringer als zwei Größenordnungen ist. Aufgrund der Unkenntnis über den genauen Wert der effektiven Elektronenmasse lässt sich diese Abweichung jedoch nicht weiter eingrenzen.

Bei der Entscheidung, welcher Streumechanismus in dieser Arbeit zur Auswertung der Thermokraft-Daten der Hämatit-Proben zu verwenden ist, wurde noch ein weiteres Argument berücksichtigt. Bei der experimentellen Messung der Thermokraft der Hämatit-Proben (siehe Abbildung 4.4) wurde ab einer gewissen Maximaltemperatur eine temperaturunabhängige Thermokraft ( $S \neq S(T)$ ) beobachtet. Daher ist davon auszugehen, dass die Hämatit-Proben bis über die Entartungsgrenze ( $\approx 10^{19}$  Ladungsträger pro Kubikzentimeter) mit Sauerstofffehlstellen dotiert sind. In diesem Falle kann jedoch die reduzierte Fermi-Energie nicht mehr anhand der Pisarenko-Formel ermittelt werden. Und es ist ebenfalls stark zu bezweifeln, ob das Modell des kleinen Polaron-Hüpfens im entarteten Falle zutreffend für die Beschreibung des fundamentalen Ladungstransportmechanismus ist. Daher wurde mit der Kenntnis einer Überschätzung des Streumechanismus und einer Unterschätzung der effektiven Elektronenmasse ein Mittelweg gewählt, welcher eine Berechnung der Ladungsträgerkonzentration im Bereich der Entartung ermöglicht.

Es lässt sich somit festhalten, dass die Absolutwerte der in dieser Arbeit ermittelten Werte der Ladungsträgerkonzentration (und somit auch der Beweglichkeit der Ladungsträger) der untersuchten Hämatit-Proben nicht beliebig belastbar sind. Relative Veränderungen der Werte im Zuge einer zunehmenden Dotierung mittels Sauerstofffehlstellen bleiben jedoch weiterhin aussagekräftig, wenn angenommen wird, dass die effektive Elektronenmasse nicht signifikant im Zuge der Dotierung verändert wird.

### Bismutsulfid

Wie bereits oben erwähnt ist für Bismutsulfid als kristallines Material bekannt, dass die Streuung an Phononen einen signifikanten Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit hat [149, 152, 153, 156, 203]. Die Berechnung der Ladungsträgerkonzentration anhand der experimentellen Werte der Thermokraft wurde jedoch in der vorliegenden Arbeit mit der Annahme einer dominanten Streuung an ionisierten Störstellen durchgeführt. Insofern wird an dieser Stelle die Berechnung der Ladungsträgerkonzentration, wie sie in Abbildung 5.7 dargestellt ist, mit der Annahme der dominanten Streuung an akustischen Phononen wiederholt und verglichen.

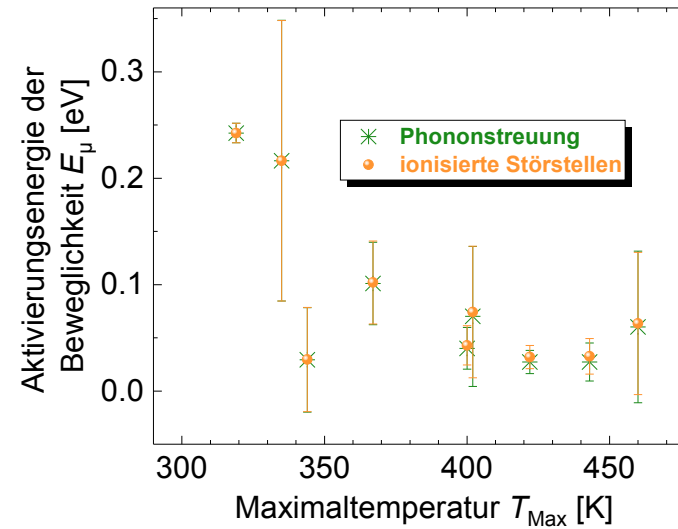


**Abbildung A.30.:** Die Ladungsträgerkonzentration (blau) und die Beweglichkeit der Ladungsträger (rot) unter der Annahme der dominanten Streuung an ionisierten Störstellen (durchgezogene Linien) und unter der Annahme der dominanten Streuung an akustischen Phononen (gestrichelte Linien) der selben Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht jeweils als Funktion der Maximaltemperatur (vergleiche Abbildung 5.7) bei einer konstanten Proben-Temperatur von 300 K. Die berechneten Werte weisen eine Differenz von rund einer Größenordnung zueinander auf.

In Abbildung A.30 ist sowohl die Ladungsträgerkonzentration (blau) und die Beweglichkeit der Ladungsträger (rot) unter der Annahme der dominanten Streuung an ionisierten Störstellen (durchgezogene Linien, aus Abbildung 5.7) als Funktion der Maximaltemperatur bei der konstanten Proben-Temperatur von 300 K dargestellt. Des Weiteren sind beide Größen ebenfalls als Funktion der Maximaltemperatur unter der Annahme der dominanten Streuung an akustischen Phononen (gestrichelte Linien und offene Quadrate) dargestellt. Der Berechnung der reduzierten Fermi-Energie erfolgte dafür über den analytischen Ausdruck der Thermokraft für die dominante Streuung an akustischen Phononen [36]:

$$S(T) = -\frac{k_B}{e} \left( \frac{2F_1(\mu^*(T))}{F_0(\mu^*(T))} - \mu^*(T) \right) . \quad (\text{A.5})$$

Es ist Abbildung A.30 zu entnehmen, dass die Annahme der dominanten Streuung an akustischen Phononen die Ladungsträgerkonzentration um rund eine Größenordnung reduziert, was wiederum eine um rund eine Größenordnung gesteigerten Beweglichkeit zur Folge hat. Diese Abweichung bleibt im gesamten Maximaltemperaturbereich unverändert. Insofern ist es möglich, dass die in dieser Arbeit gezeigten Ladungsträgerkonzentrationen überschätzt wurden. Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit wurde exemplarisch ebenfalls unter der Annahme der dominanten Streuung an akustischen Phononen ausgewertet, um die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit zu ermitteln.



**Abbildung A.31.:** Die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit unter der Annahme der dominanten Streuung an akustischen Phononen (grüne Sterne) und unter der Annahme der dominanten Streuung an ionisierten Störstellen (orangefarbene Kreise) der selben Bismutsulfid-Nanopartikel-Schicht jeweils als Funktion der Maximaltemperatur.

In Abbildung A.31 ist diese exemplarische Auswertung dargestellt. Es lässt sich entnehmen, dass die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit vernachlässigbare Differenzen im Bezug auf den dominanten Streumechanismus aufweist. Weil die Werte der Aktivierungsenergie weiterhin positiv sind, also die Beweglichkeit mit steigender Proben-Temperatur zunimmt, ist davon auszugehen, dass der dominierende Transportmechanismus weiterhin durch Potentialfluktuationen (i.e. ionisierte Störstellen) limitiert wird. Falls die Phononstreuung einen signifikanten Einfluss auf die Ladungsträgerbeweglichkeit ausüben sollte, ist der dominierende Streuterm weiterhin der an ionisierten Störstellen.

---

Daher lässt sich an dieser Stelle die Schlussfolgerung ziehen, dass der Ladungstransport der hier untersuchten Bismutsulfid-Nanopartikel-Schichten im Gegensatz zu den kristallinen Schichten aus der Literatur durch die Streuung an Potentialfluktuationen limitiert wird, was die Annahme der dominanten Streuung an ionisierten Störstellen rechtfertigt. Es ist jedoch anzumerken, dass die Absolutwerte der dargestellten Größen nicht beliebig belastbar sind. Die relativen Veränderungen im Zuge der zunehmenden Fehlstellendotierung bleiben jedoch weiterhin aussagekräftig.

---

## B. Publikationsliste

### Veröffentlichung im Kontext der Doktorarbeit

1. J. Mock, B. Klingebiel, F. Köhler, M. Nuys, J. Flohre, S. Muthmann, T. Kirchartz und R. Carius, *Oxygen vacancy doping of hematite analyzed by electrical conductivity and thermoelectric-power measurements*, Physical Review Materials **1.6**, 065407 (2017)

### Weitere Veröffentlichungen

1. F. Staub, H. Hempel, J. Hebig, J. Mock, U. Paetzold, U. Rau, T. Unold und T. Kirchartz, *Beyond Bulk Lifetimes: Insights into Lead Halide Perovskite Films from Time-Resolved Photoluminescence*, Physical Review Applied **6.4**, 044017 (2016)
2. M. Pomaska, F. Köhler, U. Zastrow, J. Mock, F. Pennartz, S. Muthmann, O. Astakhov, R. Carius, F. Finger und K. Ding, *New insight into the microstructure and doping of unintentionally n-type microcrystalline silicon carbide*, Journal of Applied Physics **119.17**, 175303 (2016)
3. M. Pomaska, J. Mock, F. Köhler, U. Zastrow, M. Perani, O. Astakhov, D. Cavalcoli, R. Carius, F. Finger und K. Ding, *Role of oxygen and nitrogen in n-type microcrystalline silicon carbide grown by hot wire chemical vapor deposition*, Journal of Applied Physics **120.22**, 225105 (2016)
4. N. Sommer, M. Stanley, F. Köhler, J. Mock und J. Hüpkes, *Role of the dopant aluminum for the growth of sputtered ZnO:Al investigated by means of a seed layer concept*, Journal of Applied Physics **118.3**, 035301 (2015)

---

## C. Curriculum Vitae

### Persönliches

|              |                      |
|--------------|----------------------|
| Name         | Jan Peter Mock       |
| Geburtsdatum | 15 Mai 1986          |
| Geburtsort   | Hamburg, Deutschland |

### Ausbildung

|           |                                                                                                                                                                                                                                            |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1992-1996 | Grundschule Tannenweg, Glinde, Schleswig-Holstein                                                                                                                                                                                          |
| 1996-2005 | Abitur, Gymnasium Glinde, Schleswig-Holstein                                                                                                                                                                                               |
| 2006-2013 | Studium der Physik, Universität Hamburg<br>Spezialisierung: Halbleiterphysik & Nanostrukturphysik<br>Nebenfächer: Astronomie & Kosmologie                                                                                                  |
| 2011-2012 | Diplomarbeit, Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg<br>Titel: <i>Spektrale Empfindlichkeit von Solarzellen. Aufbau eines Messplatzes mit anschließender Untersuchung von Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-ETA-Dünnschicht-Zellen</i> |
| 2013-2017 | Doktorarbeit am Forschungszentrum Jülich GmbH,<br>IEK5-Photovoltaik,                                                                                                                                                                       |

---

## D. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei Allen bedanken, die zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben:

- Prof. Dr. Uwe Rau danke ich für die Möglichkeit, meine Doktorarbeit am Institut für Energie- und Klimaforschung des Forschungszentrums Jülich und an der RWTH Aachen anfertigen zu können. Ein besonderes Dank möchte ich Ihnen für die herzliche Rolle des Doktorvaters aussprechen. Neben den hilfreichen wissenschaftlichen Diskussionen war der Austausch über die Gestaltung eines sowohl wissenschaftlichen als auch politischen Lebens besonders spannend. Des Weiteren danke ich Ihnen für die Unterstützung meines Engagements in der Doktorandeninitiative.
- Prof. Dr. Susanne Siebentritt danke ich für die gewissenhafte Ausstellung des Zweitgutachtens meiner Arbeit.
- Prof. Dr. Steffen Leonhardt und Prof. Dr. Renato Negra danke ich für die spannende Prüfung während der Verteidigung meiner Arbeit.
- Prof. Dr. Reinhard Carius danke ich für die umfangreiche Betreuung während der letzten vier Jahre. Ein besonderes Dank gilt Ihnen für die Freiheiten, die Sie mir in der Gestaltung meiner Doktorarbeit gewährt haben. Es ist spannend sich im Disput mit Ihnen über die eigenen Grenzen hinaus zu entwickeln. Ihr Anspruch an wissenschaftliche Qualität ist ein Maßstab für die nächsten Generationen. Ich schätze mich glücklich, dass ich so viel von Ihnen lernen konnte und wünsche Ihnen und Ihrer Familie einen wunderschönen und wohl verdienten Ruhestand.
- Prof. Dr. Thomas Kirchartz danke ich für die kollegiale Unterstützung während meiner Doktorarbeit. Ohne Dich wäre ich wohl an der Physik der schlechten Solarzellen verzweifelt und würde weiterhin an meinem ersten Paper schreiben. Ich danke Dir auch für die Finanzierung meiner Stelle. Du warst stets eine wissenschaftliche Inspiration für mich und Du bist der beste Chef, den ich bisher hatte.
- Dr. Maurice Nuys danke ich ganz besonders für die Freundschaft, die gemeinsame Zeit in Jülich, für die Aufnahme in die rheinische Kultur und für die Idee Bismut-sulfid zu untersuchen. Ich wünsche Dir alles Liebe für die Zukunft.

- Dr. Jan Flohre danke ich für das stets offene und geduldige Ohr. Egal wo es gerade geklemmt hat, Du warst immer da und hast mir weitergeholfen und mich wieder motiviert. Ich wünsche Dir und Deiner kleinen Familie alles Liebe und Glück für die Zukunft.
- Dr. Stefan Muthmann danke ich für die lehrreichen Anmerkungen und den Rat Eisenoxidpartikel zu untersuchen. Du warst ein wissenschaftliches Vorbild für mich und hast durch Deine Frage „Ok, wer macht’s?“ für den nötigen Antrieb gesorgt.
- Dr. Benjamin Klingebiel danke ich ganz besonders für die schöne Zusammenarbeit. Ich habe es sehr genossen mit Dir im Chemie-Labor zu tüfteln, Rohre zu verschrauben und nach langer Zeit auch Solarzellen aus Nanopartikeln herzustellen. Ich hoffe, dass Du noch ganz lange dem IEK-5 erhalten bleibst - ohne Dich läuft es einfach nicht.
- Dem Team vom Chemie-Labor: Diana Schillings, Ulrike Gerhards und Irina Kühn danke ich für die gewissenhafte, sehr fleißige und stets fröhliche Arbeitsweise. Ihr habt die Proben hergestellt, weswegen Euch ein ganz besonderes Dankeschön gilt!
- Dem Team vom Optik-Labor: Markus Hülsbeck, Oliver Thimm und Josef Klomfaß danke ich für die zahlreichen Messungen und für die stete Bereitschaft mir mit den tückenhaften Kleinigkeiten des Labor-Alltages weiterzuhelfen. Ihr seid spitze!

Ich danke allen Freunden vom IEK-5 für die gemeinsame Zeit. Mit Euch hat die Arbeit wirklich Spaß gemacht: Paolo Bedini, Florian Staub, Marzella Görig, Aryak Singh, Pascal Kaienburg, Manuel Pomaska, Beatrix Blank, Alexei Richter, Samia Nadi, Andreas Lambertz, Lilly Steil, Daniel Weigand, Manuela Meyer, Karen Wilken, Torsten Bronger, Joachim Kirchhoff, Florian Lentz, Vito Huhn, Christine Leidinger, Shuo Wang, Frank Pennartz, Gunnar Schöpe, Nico Sommer, Michael Smeets, David Grabowski, Malte Köhler, Bugra Turan, Petra Lorbach, Johanna Siekmann, Lisa Krückemeier, Zhao Cao, Alain Doumit, Karsten Bittkau, Jan-Philipp Becker und Andre Hoffmann (in willkürlicher Reihenfolge und auch an alle, die ich hier vergessen habe). Ein solch kollegiales und witziges Arbeitsumfeld ist einzigartig - Danke!

Ich Danke auch den Freunden von der Doktorandeninitiative: Anne-Katrin Röseler, Stefan Helfrich, Sebastian Schmitt, Andreas Mertens, Marco Prill, Jeerawan Brendt, Daniel Hanß, Jörg Ackermann, Scarlet Stadtler, David Haensel, Nora Bittner uvm. - Ich drücke Euch ganz fest die Daumen, dass Ihr die Kraft und den Mut habt bis zum Tarifvertrag weiterzukämpfen. Ihr schafft das!

Zu guter letzt danke ich meiner Familie und meinen Freunden ausm Norden. Leider haben wir uns in den letzten Jahren nur noch selten gesehen. Ihr habt mich aber stets unterstützt und ward da, wenn ich mal durchhing. Meinen Eltern danke ich ganz besonders für die kuschelige Kindheit, für die aufregende Freiheit während der Pupertät, für das Vertrauen während des Studiums und für die bedingungslose Liebe, die Ihr mir in all diesen Zeiten bis zum Erwachsenwerden gebt. Ich wünsche Euch beiden einen phantastischen Ruhestand.

---

Meinen beiden Schwestern Ursula und Ulrike wünsche ich alles Glück der Welt, auf dass eure kleinen Familien noch größer werden. Ich danke Euch für die großartige Familie, die wir sind. Ihr seid die besten Schwestern, die sich ein kleiner Bruder wünschen kann!

Meinen Liebsten in Hamburg: Arne, Dennis und Martin möchte ich nochmal Danke dafür sagen, dass Ihr Freitagabends mit nem Küstennebel am Hauptbahnhof gewartet habt und einem müden Doktoranden zeigen konntet, dass noch lange nicht Schluss ist. Ihr seid die besten Freunde - auf dass wir ein Leben teilen.

Der größte Dank gilt meiner großen Liebe: *Charlie*. Ich danke Dir für so vieles, was sich hier wohl kaum festhalten lässt. Ich Danke Dir dafür, dass Du für mich von Hamburg ins Rheinland gezogen bist. Du hast mir jeden Tag gefehlt und machst mich trotzdem jeden Tag glücklich. Lass uns nun endlich zusammen leben - *Ich liebe Dich*

---

## Literaturverzeichnis

- [1] U. N. F. C. on Climate Change (UNFCCC): „The Paris Agreement“. In: *21st Conference of the Parties*, Paris: United Nations (2015).
- [2] O. H. Hohmeyer und S. Bohm: „Trends toward 100% renewable electricity supply in Germany and Europe: a paradigm shift in energy policies“. In: *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment* 4.1 (2015), S. 74–97.
- [3] M. Z. Jacobson et al.: „100% clean and renewable wind, water, and sunlight (WWS) all-sector energy roadmaps for the 50 United States“. In: 8.7 (2015), S. 2093–2117.
- [4] W. C. Sailor, D. Bodansky, C. Braun, S. Fetter und B. v. d. Zwaan: „A Nuclear Solution to Climate Change?“. In: *Science* 288.5469 (2000), S. 1177–1178.
- [5] M. V. Ramana: „Second Life or Half-Life? The Contested Future of Nuclear Power and Its Potential Role in a Sustainable Energy Transition“. In: *The Palgrave Handbook of the International Political Economy of Energy*. Hrsg. von T. V. d. Graaf. Palgrave Macmillan UK, 2016, S. 363–396.
- [6] D. L. Hartmann: *Global Physical Climatology*. Oxford: Elsevier, 2015.
- [7] V. Quaschnig: „Sektorkopplung durch die Energiewende: Anforderungen an den Ausbau erneuerbarer Energien zum Erreichen der Pariser Klimaschutzziele unter Berücksichtigung der Sektorkopplung“. In: Hochschule für Technik und Wirtschaft HTW Berlin (2016).
- [8] C. McGlade und P. Ekins: „The geographical distribution of fossil fuels unused when limiting global warming to 2 °C“. In: *Nature* 517.7533 (2015), S. 187–190.
- [9] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi): „Erneuerbare Energien in Zahlen: Erneuerbare Energien in Zahlen Nationale und internationale Entwicklung im Jahr 2015“. In: Druck- und Verlagshaus Zarbock GmbH & Co. KG, Frankfurt (2016).
- [10] N. S. Lewis und D. G. Nocera: „Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization“. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 103.43 (2006), S. 15729–15735.
- [11] N. Armaroli und V. Balzani: „The future of energy supply: challenges and opportunities“. In: *Angewandte Chemie International Edition* 46.1-2 (2007), S. 52–66.
- [12] P. C. K. Vesborg und T. F. Jaramillo: „Addressing the terawatt challenge: scalability in the supply of chemical elements for renewable energy“. In: *RSC Advances* 2.21 (2012), S. 7933.
- [13] R. E. Smalley: „Future Global Energy Prosperity: The Terawatt Challenge“. In: *MRS Bulletin* 30.6 (2005), S. 412–417.
- [14] J. Jean, P. R. Brown, R. L. Jaffe, T. Buonassisi und V. Bulović: „Pathways for solar photovoltaics“. In: *Energy & Environmental Science* 8.4 (2015), S. 1200–1219.

- [15] S. Philipps und W. Warmuth: „Photovoltaics Report (updated: 17 November 2016)“. In: Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE), Freiburg (2016).
- [16] Y. Zhou, M. Eck und M. Krüger: „Bulk-heterojunction hybrid solar cells based on colloidal nanocrystals and conjugated polymers“. In: *Energy & Environmental Science* 3.12 (2010), S. 1851–1864.
- [17] J. Chandrasekaran et al.: „Hybrid solar cell based on blending of organic and inorganic materials - An overview“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15.2 (2011), S. 1228–1238.
- [18] B. R. Saunders: „Hybrid polymer/nanoparticle solar cells: preparation, principles and challenges“. In: *Journal of colloid and interface science* 369.1 (2012), S. 1–15.
- [19] M. Wright und A. Uddin: „Organic-inorganic hybrid solar cells: A comparative review“. In: *Solar energy materials and solar cells* 107 (2012), S. 87–111.
- [20] C. J. Stolle, T. B. Harvey und B. A. Korgel: „Nanocrystal photovoltaics: a review of recent progress“. In: *Current Opinion in Chemical Engineering. Nanotechnology / Separation engineering* 2.2 (2013), S. 160–167.
- [21] I. J. Kramer und E. H. Sargent: „The architecture of colloidal quantum dot solar cells: materials to devices“. In: *Chemical reviews* 114.1 (2013), S. 863–882.
- [22] R. Liu: „Hybrid Organic/Inorganic Nanocomposites for Photovoltaic Cells“. In: *Materials* 7.4 (2014), S. 2747–2771.
- [23] V. J. Babu, S. Vempati, S. Sundarrajan, M. Sireesha und S. Ramakrishna: „Effective nanostructured morphologies for efficient hybrid solar cells“. In: *Solar Energy. Third and Fourth Generation Solar Cells* 106 (2014), S. 1–22.
- [24] S. Ren et al.: „Inorganic–organic hybrid solar cell: bridging quantum dots to conjugated polymer nanowires“. In: *Nano letters* 11.9 (2011), S. 3998–4002.
- [25] M. R. Nuys: „Characterization & modification of copper and iron oxide nanoparticles for application as absorber material in silicon based thin film solar cells“. Dissertation. Forschungszentrum Jülich: Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2015.
- [26] J. Flohre: „Charakterisierung und Modifizierung von Kupferoxid- und Kupfersulfid-Nanopartikeln für Dünnschichtsolarzellen“. Dissertation. Forschungszentrum Jülich: Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2017.
- [27] R. Mohan: „Green bismuth“. In: *Nature Chemistry* 2.4 (2010), S. 336–336.
- [28] J. Krüger, P. Winkler, E. Lüderitz, M. Lück und H. U. Wolf: „Bismuth, Bismuth Alloys, and Bismuth Compounds“. In: *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [29] R. Amatya und R. J. Ram: „Trend for Thermoelectric Materials and Their Earth Abundance“. In: *Journal of Electronic Materials* 41.6 (2012), S. 1011–1019.
- [30] K. Sivula, F. Le Formal und M. Grätzel: „Solar water splitting: progress using hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) photoelectrodes“. In: *ChemSusChem* 4.4 (2011), S. 432–449.
- [31] K. Sivula: „Nanostructured  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Photoanodes“. In: *Photoelectrochemical Hydrogen Production*. Springer, 2012, S. 121–156.
- [32] D. Bevan, J. Shelton und J. Anderson: „351. Properties of some simple oxides and spinels at high temperatures“. In: *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1948), S. 1729–1741.
- [33] G. S. Parkinson: „Iron oxide surfaces“. In: *Surface Science Reports* 71.1 (2016), S. 272–365.

- [34] M. V. Kovalenko et al.: „Prospects of Nanoscience with Nanocrystals“. In: *ACS Nano* 9.2 (2015), S. 1012–1057.
- [35] M. Bernechea et al.: „Solution-processed solar cells based on environmentally friendly AgBiS<sub>2</sub> nanocrystals“. In: *Nature Photonics* 10.8 (2016), S. 521–525.
- [36] C. Sellmer: „Untersuchung der Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit in mikrokristallinen Siliziumlegierungen mit Hall-Effekt und Thermokraft“. Dissertation. Forschungszentrum Jülich: Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2011.
- [37] C. Kittel, J. M. Gress und A. Lessard: *Einführung in die Festkörperphysik*. Bd. 14. Oldenbourg München, 1969.
- [38] S. Hunklinger: *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 2009.
- [39] H. Ibach und H. Lüth: *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*. Springer-Verlag, 2009.
- [40] T. J. Seebeck: „Über die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperaturdifferenz“. In: *Annalen der Physik* 82.3 (1826), S. 253–286.
- [41] T. J. Ypma: „Historical development of the Newton-Raphson method“. In: *SIAM review* 37.4 (1995), S. 531–551.
- [42] J. Y. W. Seto: „The electrical properties of polycrystalline silicon films“. In: *Journal of Applied Physics* 46.12 (1975), S. 5247–5254.
- [43] G. Baccarani, B. Riccò und G. Spadini: „Transport properties of polycrystalline silicon films“. In: *Journal of Applied Physics* 49.11 (1978), S. 5565–5570.
- [44] J. W. Orton und M. J. Powell: „The Hall effect in polycrystalline and powdered semiconductors“. In: *Reports on Progress in Physics* 43.11 (1980), S. 1263.
- [45] C. R. M. Grovenor: „Grain boundaries in semiconductors“. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 18.21 (1985), S. 4079.
- [46] C. H. Seager: „Grain boundaries in polycrystalline silicon“. In: *Annual Review of Materials Science* 15.1 (1985), S. 271–302.
- [47] K. Ellmer und R. Mientus: „Carrier transport in polycrystalline ITO and ZnO:Al II: The influence of grain barriers and boundaries“. In: *Thin Solid Films*. 5th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics 516.17 (2008), S. 5829–5835.
- [48] N. Sommer, J. Hüpkes und U. Rau: „Field Emission at Grain Boundaries: Modeling the Conductivity in Highly Doped Polycrystalline Semiconductors“. In: *Physical Review Applied* 5.2 (2016), S. 024009.
- [49] T. Bronger und R. Carius: „Carrier mobilities in microcrystalline silicon films“. In: *Thin Solid Films*. Proceedings of Symposium I on Thin Films for Large Area Electronics EMRS 2007 515.19 (2007), S. 7486–7489.
- [50] T. Bronger: „Electronic properties of my-Si:H layers investigated with Hall measurements“. Dissertation. Forschungszentrum Jülich: Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2007.
- [51] J. Yamashita und T. Kurosawa: „On electronic current in NiO“. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 5.1 (1958), S. 34–43.
- [52] I. Austin und N. F. Mott: „Polarons in crystalline and non-crystalline materials“. In: *Advances in Physics* 18.71 (1969), S. 41–102.
- [53] J. Appel: „Polarons“. In: *Solid State Physics*. Hrsg. von F. Seitz, H. Ehrenreich und D. Turnbull. Bd. 21. Academic Press, 1968, S. 193–391.

- [54] A. Bosman und H. Van Daal: „Small-polaron versus band conduction in some transition-metal oxides“. In: *Advances in Physics* 19.77 (1970), S. 1–117.
- [55] N. Iordanova, M. Dupuis und K. M. Rosso: „Charge transport in metal oxides: a theoretical study of hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“. In: *The Journal of chemical physics* 122.14 (2005), S. 144305.
- [56] D. M. Sherman: „Molecular orbital (SCF-X $\alpha$ -SW) theory of metal-metal charge transfer processes in minerals“. In: *Physics and Chemistry of Minerals* 14.4 (1987), S. 355–363.
- [57] K. M. Rosso, D. M. Smith und M. Dupuis: „An ab initio model of electron transport in hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) basal planes“. In: *The Journal of chemical physics* 118.14 (2003), S. 6455–6466.
- [58] G. H. Jonker und S. Van Houten: „Semiconducting properties of transition metal oxides“. In: *Halbleiterprobleme*. Springer, 1961, S. 118–151.
- [59] W. B. Jackson, N. M. Amer, A. C. Boccara und D. Fournier: „Photothermal deflection spectroscopy and detection“. In: *Applied Optics* 20.8 (1981), S. 1333.
- [60] A. C. Boccara, W. Jackson, N. M. Amer und D. Fournier: „Sensitive photothermal deflection technique for measuring absorption in optically thin media“. In: *Optics letters* 5.9 (1980), S. 377–379.
- [61] F. Becker: „Ladungsträgertransport- und Rekombinationsuntersuchungen an pin-Dioden aus amorphem Silizium (a-Si:H) im Vorwärtsstrombetrieb“. Dissertation. Forschungszentrum Jülich: Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 1994.
- [62] N. Höhne: „Photothermische Deflexions-Spektroskopie als Charakterisierungsmethode fuer Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von amorphem Silizium“. Diplomarbeit. Forschungszentrum Jülich: Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 1997.
- [63] T. C. M. Müller und T. Kirchartz: „Absorption and Photocurrent Spectroscopy with High Dynamic Range“. In: *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*. Hrsg. von D. Abou-Ras, T. Kirchartz und U. Rau. Wiley-VCH Verlag, 2016, S. 189–214.
- [64] J. Nelson: *The Physics of Solar Cells*. Bd. 1. London: Imperial College Press, 2003.
- [65] American Society For Testing and Materials: *ASTM G173-03 Terrestrial (AM1.5) Reference Spectra*. 2003.
- [66] R. M. Cornell und U. Schwertmann: *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. John Wiley & Sons, 2006.
- [67] R. Dronskowski: „The Little Maghemite Story: A Classic Functional Material“. In: *Advanced Functional Materials* 11.1 (2001), S. 27–29.
- [68] H. A. Wriedt: „The Fe-O (iron-oxygen) system“. In: *Journal of phase equilibria* 12.2 (1991), S. 170–200.
- [69] L. Darken und R. Gurry: „The system iron-oxygen. I. The wüstite field and related equilibria“. In: *Journal of the American Chemical Society* 67.8 (1945), S. 1398–1412.
- [70] L. Darken und R. Gurry: „The System Iron-Oxygen. II. Equilibrium and Thermodynamics of Liquid Oxide and Other Phases“. In: *Journal of the American Chemical society* 68.5 (1946), S. 798–816.
- [71] C. Gleitzer, J. Nowotny und M. Rekas: „Surface and bulk electrical properties of the hematite phase Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“. In: *Applied Physics A* 53.4 (1991), S. 310–316.
- [72] G. Ketteler, W. Weiss, W. Ranke und R. Schlögl: „Bulk and surface phases of iron oxides in an oxygen and water atmosphere at low pressure“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 3.6 (2001), S. 1114–1122.

- [73] I. Barin: „D-FeWO<sub>4</sub> (Kapitel 12g)“. In: *Thermochemical Data of Pure Substances*. 2nd. Wiley-VCH Verlag GmbH, 1995, S. 635–727.
- [74] M. W. Chase: „NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition“. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9* (1998), S. 1–1951.
- [75] L. B. Pankratz und R. V. Mrazek: *Thermodynamic properties of elements and oxides*. Washington, D.C.: U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, 1982.
- [76] N. G. Schmahl: „Die Beziehungen zwischen Sauerstoffdruck, Temperatur und Zusammensetzung im System Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>“. In: *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 47.12 (1941), S. 821–835.
- [77] J. Smiltens: „The Standard Free Energy of Oxidation of Magnetite to Hematite at Temperatures above 1000 °C“. In: *Journal of the American Chemical Society* 79.18 (1957), S. 4877–4880.
- [78] F. Grønvold und E. F. Westrum: „ $\alpha$ -Ferric Oxide: Low Temperature Heat Capacity and Thermodynamic Functions“. In: *Journal of the American Chemical Society* 81.8 (1959), S. 1780–1783.
- [79] J. P. Coughlin, E. G. King und K. R. Bonnickson: „High-temperature Heat Contents of Ferrous Oxide, Magnetite and Ferric Oxide“. In: *Journal of the American Chemical Society* 73.8 (1951), S. 3891–3893.
- [80] G. S. Parks und K. K. Kelley: „The heat capacities of some metallic oxides“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 30.1 (1926), S. 47–55.
- [81] A. Aharoni, E. H. Frei und M. Schieber: „Curie point and origin of weak ferromagnetism in hematite“. In: *Physical Review* 127.2 (1962), S. 439.
- [82] J. Lielmezs und A. C. D. Chaklader: „Reversible Thermal Effect in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 690° $\pm$ 5°C“. In: *Journal of Applied Physics* 36.3 (1965), S. 866–866.
- [83] D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, I. Halow und S. M. Bailey: *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Tables for Elements 35 Through 53 in the Standard Order of Arrangement*. Techn. Ber. DTIC Document, 1969.
- [84] R. Dieckmann: „Point defects and transport in haematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3- $\epsilon$</sub> )“. In: *Philosophical Magazine A* 68.4 (1993), S. 725–745.
- [85] C. Gleitzer: „Electrical properties of anhydrous iron oxides“. In: *Key Engineering Materials*. Bd. 125. Trans Tech Publ, 1996, S. 355–418.
- [86] C. R. A. Catlow, J. Corish, J. Hennessy und W. C. Mackrodt: „Atomistic Simulation of Defect Structures and Ion Transport in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 71.1 (1988), S. 42–49.
- [87] O. Warschkow, D. E. Ellis, J. Hwang, N. Mansourian-Hadavi und T. O. Mason: „Defects and Charge Transport near the Hematite (0001) Surface: An Atomistic Study of Oxygen Vacancies“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 85.1 (2002), S. 213–220.
- [88] J. Lee und S. Han: „Thermodynamics of native point defects in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: an ab initio study“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 15.43 (2013), S. 18906–18914.
- [89] F. Morin: „Electrical Properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Containing Titanium“. In: *Physical Review* 83.5 (1951), S. 1005.
- [90] F. Morin: „Electrical properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“. In: *Physical Review* 93.6 (1954), S. 1195.
- [91] R. Gardner, F. Sweett und D. Tanner: „The electrical properties of alpha ferric oxide I.: The impure oxide“. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 24.10 (1963), S. 1175–1181.

- [92] R. Gardner, F. Sweett und D. Tanner: „The electrical properties of alpha ferric oxide II.: Ferric oxide of high purity“. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 24.10 (1963), S. 1183–1196.
- [93] C. Wagner und E. Koch: „Electrical conductivity of oxides of cobalt and iron“. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie B* 32 (1936), S. 439–447.
- [94] D. S. Tannhauser: „Conductivity in iron oxides“. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 23.1 (1962), S. 25–34.
- [95] H. Stone: „Electrical conductivity and sintering in iron oxides at high temperatures“. In: *Journal of Materials Science* 3.3 (1968), S. 321–325.
- [96] P. Merchant, R. Collins, R. Kershaw, K. Dwight und A. Wold: „The electrical, optical and photoconducting properties of  $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.47$ )“. In: *Journal of Solid State Chemistry* 27.3 (1979), S. 307–315.
- [97] B. Warnes, F. Aplan und G. Simkovich: „Electrical conductivity and seebeck voltage of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , pure and doped, as a function of temperature and oxygen pressure“. In: *Solid State Ionics* 12 (1984), S. 271–276.
- [98] M. Miyamoto: „Studies on Conductance Switching in Iron Oxides“. 1987.
- [99] N. Condon et al.: „Biphase ordering of iron oxide surfaces“. In: *Physical Review Letters* 75.10 (1995), S. 1961.
- [100] W. Weiss und W. Ranke: „Surface chemistry and catalysis on well-defined epitaxial iron-oxide layers“. In: *Progress in Surface Science* 70.1 (2002), S. 1–151.
- [101] M. J. Katz et al.: „Toward solar fuels: Water splitting with sunlight and “rust”?“. In: *Coordination Chemistry Reviews. Solar Fuels* 256.21–22 (2012), S. 2521–2529.
- [102] D. A. Wheeler, G. Wang, Y. Ling, Y. Li und J. Z. Zhang: „Nanostructured hematite: synthesis, characterization, charge carrier dynamics, and photoelectrochemical properties“. In: *Energy & Environmental Science* 5.5 (2012), S. 6682.
- [103] S. Shen, S. A. Lindley, X. Chen und J. Z. Zhang: „Hematite Heterostructures for Photoelectrochemical Water Splitting: Rational Materials Design and Charge Carrier Dynamics“. In: *Energy & Environmental Science* (2016).
- [104] A. G. Tamirat, J. Rick, A. A. Dubale, W.-N. Su und B.-J. Hwang: „Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges“. In: *Nanoscale Horiz.* 1.4 (2016), S. 243–267.
- [105] K. L. Hardee und A. J. Bard: „Semiconductor electrodes V. The application of chemically vapor deposited iron oxide films to photosensitized electrolysis“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 123.7 (1976), S. 1024–1026.
- [106] K. L. Hardee und A. J. Bard: „Semiconductor electrodes X. Photoelectrochemical behavior of several polycrystalline metal oxide electrodes in aqueous solutions“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 124.2 (1977), S. 215–224.
- [107] M. P. Dare-Edwards, J. B. Goodenough, A. Hamnett und P. R. Trevellick: „Electrochemistry and photoelectrochemistry of iron(III) oxide“. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 79.9 (1983), S. 2027–2041.
- [108] J. Liu, C. Liang, H. Zhang, Z. Tian und S. Zhang: „General Strategy for Doping Impurities (Ge, Si, Mn, Sn, Ti) in Hematite Nanocrystals“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 116.8 (2012), S. 4986–4992.

- [109] Y. Ling et al.: „The Influence of Oxygen Content on the Thermal Activation of Hematite Nanowires“. In: *Angewandte Chemie International Edition* 51.17 (2012), S. 4074–4079.
- [110] G. Wang, Y. Ling und Y. Li: „Oxygen-deficient metal oxide nanostructures for photoelectrochemical water oxidation and other applications“. In: *Nanoscale* 4.21 (2012), S. 6682.
- [111] T.-Y. Yang et al.: „A new hematite photoanode doping strategy for solar water splitting: oxygen vacancy generation“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 15.6 (2013), S. 2117.
- [112] Y. Ling, G. Wang, H. Wang, Y. Yang und Y. Li: „Low-Temperature Activation of Hematite Nanowires for Photoelectrochemical Water Oxidation“. In: *ChemSusChem* 7.3 (2014), S. 848–853.
- [113] A. Mettenbörger et al.: „Plasma-chemical reduction of iron oxide photoanodes for efficient solar hydrogen production“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 39.10 (2014), S. 4828–4835.
- [114] A. Pu et al.: „Coupling Ti-doping and oxygen vacancies in hematite nanostructures for solar water oxidation with high efficiency“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 2.8 (2014), S. 2491.
- [115] J. Engel: „Advanced photoanodes for photoassisted water electrolysis“. Dissertation. Massachusetts Institute of Technology, 2014.
- [116] J. Engel und H. L. Tuller: „The electrical conductivity of thin film donor doped hematite: from insulator to semiconductor by defect modulation“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 16.23 (2014), S. 11374.
- [117] M. Li et al.: „Hydrogen-treated hematite nanostructures with low onset potential for highly efficient solar water oxidation“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 2.19 (2014), S. 6727.
- [118] J. Moir et al.: „Activation of Ultrathin Films of Hematite for Photoelectrochemical Water Splitting via H<sub>2</sub> Treatment“. In: *ChemSusChem* 8.9 (2015), S. 1557–1567.
- [119] C. Zhu, C. Li, M. Zheng und J.-J. Delaunay: „Plasma-Induced Oxygen Vacancies in Ultrathin Hematite Nanoflakes Promoting Photoelectrochemical Water Oxidation“. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 7.40 (2015), S. 22355–22363.
- [120] J. W. Moir, E. V. Sackville, U. Hintermair und G. A. Ozin: „Kinetics versus Charge Separation: Improving the Activity of Stoichiometric and Non-Stoichiometric Hematite Photoanodes Using a Molecular Iridium Water Oxidation Catalyst“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 120.24 (2016), S. 12999–13012.
- [121] L. Zhou et al.: „Hydrogenated hematite nanostructures for high-efficiency solar water oxidation“. In: *RSC Advances* 6.95 (2016), S. 92206–92212.
- [122] M. Rioult, D. Stanesco, E. Fonda, A. Barbier und H. Magnan: „Oxygen Vacancies Engineering of Iron Oxides Films for Solar Water Splitting“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 120.14 (2016), S. 7482–7490.
- [123] Q. Yu et al.: „Hematite homojunctions without foreign element doping for efficient and stable overall water splitting“. In: *RSC Adv.* 6.67 (2016), S. 62263–62269.
- [124] A. Hellman, B. Iandolo, B. Wickman, H. Grönbeck und J. Baltrusaitis: „Electro-oxidation of water on hematite: Effects of surface termination and oxygen vacancies investigated by first-principles“. In: *Surface Science* 640 (2015), S. 45–49.

- [125] M.-T. Nguyen, S. Piccinin, N. Seriani und R. Gebauer: „Photo-Oxidation of Water on Defective Hematite (0001)“. In: *ACS Catalysis* 5.2 (2014), S. 715–721.
- [126] X. Zhang, P. Klaver, R. van Santen, M. C. M. van de Sanden und A. Bieberle-Hutter: „Oxygen Evolution at Hematite Surfaces: The Impact of Structure and Oxygen Vacancies on Lowering the Overpotential“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 120.32 (2016), S. 18201–18208.
- [127] M. C. Toroker und E. A. Carter: „Strategies to suppress cation vacancies in metal oxide alloys: consequences for solar energy conversion“. In: *Journal of Materials Science* 50.17 (2015), S. 5715–5722.
- [128] N. Adelstein, J. B. Neaton, M. Asta und L. C. De Jonghe: „Density functional theory based calculation of small-polaron mobility in hematite“. In: *Physical Review B* 89.24 (2014), S. 245115.
- [129] Z. Zhou, J. Shi und L. Guo: „A comparative study on structural and electronic properties and formation energy of bulk  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using first-principles calculations with different density functionals“. In: *Computational Materials Science* 113 (2016), S. 117–122.
- [130] M. C. Toroker: „Theoretical Insights into the Mechanism of Water Oxidation on Nonstoichiometric and Titanium-Doped Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 118.40 (2014), S. 23162–23167.
- [131] M. D. Bhatt und J. S. Lee: „Recent theoretical progress in the development of photoanode materials for solar water splitting photoelectrochemical cells“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 3.20 (2015), S. 10632–10659.
- [132] T. Nakau: „Electrical Conductivity of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 15.4 (1960), S. 727–727.
- [133] D. Benjelloun et al.: „Anisotropie des proprietes electriques de l’oxyde de fer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\alpha$ “. In: *Materials chemistry and physics* 10.6 (1984), S. 503–518.
- [134] S. Kerisit und K. M. Rosso: „Computer simulation of electron transfer at hematite surfaces“. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70.8 (2006), S. 1888–1903.
- [135] J. B. Goodenough und H. Reiss: „Progress in solid state chemistry“. In: *Pergamon, New York* (1971).
- [136] E. Gharibi, A. Hbika, B. Dupre und C. Gleitzer: „Electrical properties of pure and titanium-doped hematite single crystals, in the basal plane, at low oxygen pressure“. In: *European journal of solid state and inorganic chemistry* 27.4 (1990), S. 647–658.
- [137] K. H. Kim, S. H. Lee und J. S. Choi: „Electrical conductivity of pure and doped  $\alpha$ -ferric oxides“. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 46.3 (1985), S. 331–338.
- [138] B. Zhao et al.: „Electrical transport properties of Ti-doped Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) epitaxial films“. In: *Physical Review B* 84.24 (2011), S. 245325.
- [139] A. H. W. Aten: „Über Phasengleichgewichte im System: Wismut und Schwefel“. In: *Zeitschrift für anorganische Chemie* 47.1 (1905), S. 386–398.
- [140] M. S. Silverman: „High Temperature, High Pressure Synthesis of a New Bismuth Sulfide“. In: *Inorganic Chemistry* 3.7 (1964), S. 1041–1041.
- [141] A. Yamamoto, D. Hashizume, M. S. Bahramy und Y. Tokura: „Coexistence of Monochalcogen and Dichalcogen Ions in BiSe<sub>2</sub> and BiS<sub>2</sub> Crystals Prepared at High Pressure“. In: *Inorganic chemistry* 54.8 (2015), S. 4114–4119.
- [142] J.-C. Lin, R. C. Sharma und Y. A. Chang: „The Bi-S (Bismuth-Sulfur) system“. In: *Journal of Phase Equilibria* 17.2 (1996), S. 132–139.

- [143] D. Cubicciotti: „The Bismuth-Sulfur Phase Diagram“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 66.6 (1962), S. 1205–1206.
- [144] V. Kupcik und L. Vesela-Novakova: „Zur Kristallstruktur des Bismuthinites,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ “. In: *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen* 14.1 (1970), S. 55–59.
- [145] K. Lukaszewicz, J. Stepien-Damm, A. Pietraszko, A. Kajokas und J. Grigas: „Crystal structure, thermal expansion, dielectric permittivity and phase transitions of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ “. In: *Polish Journal of Chemistry* 73.3 (1999), S. 541–546.
- [146] M. A. Tumelero, R. Faccio und A. A. Pasa: „Unraveling the Native Conduction of Trichalcogenides and Its Ideal Band Alignment for New Photovoltaic Interfaces“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 120.3 (2016), S. 1390–1399.
- [147] J. Black, E. M. Conwell, L. Seigle und C. W. Spencer: „Electrical and optical properties of some  $\text{M}_2^{\text{V}}\text{-BN}_3^{\text{VI-B}}$  semiconductors“. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2.3 (1957), S. 240–251.
- [148] J. Lukose und B. Pradeep: „Electrical and optical properties of bismuth sulphide ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) thin films prepared by reactive evaporation“. In: *Solid State Communications* 78.6 (1991), S. 535–538.
- [149] B. Chen, C. Uher, L. Iordanidis und M. G. Kanatzidis: „Transport Properties of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  and the Ternary Bismuth Sulfides  $\text{KBi}_{6.33}\text{S}_{10}$  and  $\text{K}_2\text{Bi}_8\text{S}_{13}$ “. In: *Chemistry of Materials* 9.7 (1997), S. 1655–1658.
- [150] P. Larson et al.: „Electronic structure of  $\text{Bi}_2\text{X}_3$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{T}$ ) compounds: Comparison of theoretical calculations with photoemission studies“. In: *Physical Review B* 65.8 (2002), S. 085108.
- [151] K. Biswas, L.-D. Zhao und M. G. Kanatzidis: „Tellurium-Free Thermoelectric: The Anisotropic n-Type Semiconductor  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ “. In: *Advanced Energy Materials* 2.6 (2012), S. 634–638.
- [152] H. T. Shaban, M. M. Nassary und M. S. El-Sadek: „Transport properties of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  single crystals“. In: *Physica B: Condensed Matter* 403.10 (2008), S. 1655–1659.
- [153] A. Cantarero, J. Martinez-Pastor, A. Segura und A. Chevy: „Transport properties of bismuth sulfide single crystals“. In: *Physical Review B* 35.18 (1987), S. 9586.
- [154] H. Mizoguchi, H. Hosono, N. Ueda und H. Kawazoe: „Preparation and electrical properties of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  whiskers“. In: *Journal of Applied Physics* 78.2 (1995), S. 1376–1378.
- [155] R. Chmielowski et al.: „Theoretical and experimental investigations of the thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ “. In: *Journal of Applied Physics* 117.12 (2015), S. 125103.
- [156] S.-C. Liufu, L.-D. Chen, Q. Yao und C.-F. Wang: „Assembly of one-dimensional nanorods into  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  films with enhanced thermoelectric transport properties“. In: *Applied Physics Letters* 90.11 (2007), S. 112106.
- [157] Z.-H. Ge, B.-P. Zhang, P.-P. Shang und J.-F. Li: „Control of anisotropic electrical transport property of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  thermoelectric polycrystals“. In: *Journal of Materials Chemistry* 21.25 (2011), S. 9194.
- [158] D. Guo, C. Hu und C. Zhang: „First-principles study on doping and temperature dependence of thermoelectric property of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  thermoelectric material“. In: *Materials Research Bulletin* 48.5 (2013), S. 1984–1988.
- [159] Z.-H. Ge, B.-P. Zhang, Z.-X. Yu und J.-F. Li: „Effect of spark plasma sintering temperature on thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  polycrystal“. In: *Journal of Materials Research* 26.21 (2011), S. 2711–2718.

- [160] D. Becerra, M. T. S. Nair und P. K. Nair: „Analysis of a bismuth sulfide/silicon junction for building thin film solar cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 158.7 (2011), H741–H749.
- [161] A. Hussain: „Temperature dependent current–voltage and photovoltaic properties of chemically prepared (p)Si/(n)Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> heterojunction“. In: *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences* 3.3 (2016), S. 314–321.
- [162] H. Song et al.: „Rapid thermal evaporation of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> layer for thin film photovoltaics“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 146 (2016), S. 1–7.
- [163] R. Vogel, P. Hoyer und H. Weller: „Quantum-sized PbS, CdS, Ag<sub>2</sub>S, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, and Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> particles as sensitizers for various nanoporous wide-bandgap semiconductors“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 98.12 (1994), S. 3183–3188.
- [164] R. Suarez, P. K. Nair und P. V. Kamat: „Photoelectrochemical behavior of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanoclusters and nanostructured thin films“. In: *Langmuir* 14.12 (1998), S. 3236–3241.
- [165] L. M. Peter, K. U. Wijayantha, D. J. Riley und J. P. Waggett: „Band-edge tuning in self-assembled layers of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanoparticles used to photosensitize nanocrystalline TiO<sub>2</sub>“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 107.33 (2003), S. 8378–8381.
- [166] J. C. Calva, M. E. R. González, M. S. de la Fuente und G. Alvarado: „Photoelectrochemical characterization of CNT-TiO<sub>2</sub> electrodes sensitized with Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>“. In: *ECS Transactions* 36.1 (2011), S. 581–589.
- [167] F.-G. Cai et al.: „Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-modified TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: easy fabrication of heterostructure and effective enhancement of photoelectrochemical property“. In: *Journal of Materials Science* 48.17 (2013), S. 6001–6007.
- [168] I. Zumeta-Dubé, V.-F. Ruiz-Ruiz, D. Díaz, S. Rodil-Posadas und A. Zeinert: „TiO<sub>2</sub> Sensitization with Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Quantum Dots: The Inconvenience of Sodium Ions in the Deposition Procedure“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 118.22 (2014), S. 11495–11504.
- [169] H. Moreno-García, M. T. S. Nair und P. K. Nair: „All-chemically deposited Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/PbS solar cells“. In: *Thin Solid Films* 519.21 (2011), S. 7364–7368.
- [170] A. K. Rath, M. Bernechea, L. Martinez und G. Konstantatos: „Solution-Processed Heterojunction Solar Cells Based on p-type PbS Quantum Dots and n-type Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Nanocrystals“. In: *Advanced Materials* 23.32 (2011), S. 3712–3717.
- [171] A. K. Rath et al.: „Solution-processed inorganic bulk nano-heterojunctions and their application to solar cells“. In: *Nature Photonics* 6.8 (2012), S. 529–534.
- [172] E. Pineda, M. E. Nicho, P. K. Nair und H. Hu: „Optoelectronic properties of chemically deposited Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films and the photovoltaic performance of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/P3OT solar cells“. In: *Solar Energy*. ISRES 2010 86.4 (2012), S. 1017–1022.
- [173] B. Miller und A. Heller: „Semiconductor liquid junction solar cells based on anodic sulphide films“. In: *Nature* 262.5570 (1976), S. 680–681.
- [174] R. S. Mane, B. R. Sankapal und C. D. Lokhande: „Photoelectrochemical cells based on chemically deposited nanocrystalline Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films“. In: *Materials Chemistry and Physics* 60.2 (1999), S. 196–203.
- [175] R. N. Bhattacharya und P. Pramanik: „Semiconductor Liquid Junction Solar Cell Based on Chemically Deposited Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Thin Film and Some Semiconducting Properties of Bismuth Chalcogenides“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 129.2 (1982), S. 332–335.

- [176] D. J. Riley, J. P. Waggett und K. G. U. Wijayantha: „Colloidal bismuth sulfide nanoparticles: a photoelectrochemical study of the relationship between bandgap and particle size“. In: *Journal of Materials Chemistry* 14.4 (2004), S. 704.
- [177] L. Martinez, M. Bernechea, F. de Arquer und G. Konstantatos: „Near IR-Sensitive, Non-toxic, polymer/nanocrystal solar cells employing Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> as the electron acceptor“. In: *Advanced Energy Materials* 1.6 (2011), S. 1029–1035.
- [178] L. Martinez et al.: „Improved electronic coupling in hybrid organic–inorganic nanocomposites employing thiol-functionalized P3HT and bismuth sulfide nanocrystals“. In: *Nanoscale* 6.17 (2014), S. 10018–10026.
- [179] L. Martinez et al.: „Hybrid solution-processed bulk heterojunction solar cells based on bismuth sulfide nanocrystals“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 15.15 (2013), S. 5482–5487.
- [180] L. Martínez Montblanch: „N-type bismuth sulfide colloidal nanocrystals and their application to solution-processed photovoltaic devices“. Dissertation. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya, 2014.
- [181] M. Bernechea, Y. Cao und G. Konstantatos: „Size and bandgap tunability in Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> colloidal nanocrystals and its effect in solution processed solar cells“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 3.41 (2015), S. 20642–20648.
- [182] L. Whittaker-Brooks et al.: „Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanowire networks as electron acceptor layers in solution-processed hybrid solar cells“. In: *Journal of Materials Chemistry C* 3.11 (2015), S. 2686–2692.
- [183] H.-C. Liao et al.: „Synthesis, optical and photovoltaic properties of bismuth sulfide nanorods“. In: *CrystEngComm* 14.10 (2012), S. 3645–3652.
- [184] A. J. MacLachlan et al.: „Solution-Processed Mesoscopic Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: Polymer Photoactive Layers“. In: *ChemPhysChem* 15.6 (2014), S. 1019–1023.
- [185] M. Ozaki, S. Kratochvil und E. Matijević: „Formation of monodispersed spindle-type hematite particles“. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 102.1 (1984), S. 146–151.
- [186] K. Doernbach et al.: „Silica-Coating of Hematite Nanoparticles Using Reactive Water-Soluble Polyalkoxysiloxanes“. In: *Particle & Particle Systems Characterization* 31.3 (2014), S. 365–373.
- [187] A. P. Singh, A. Mettenbörger, P. Golus und S. Mathur: „Photoelectrochemical properties of hematite films grown by plasma enhanced chemical vapor deposition“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 37.19 (2012), S. 13983–13988.
- [188] A. Kaouka: „Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition of Graphene-Hematite Nanocomposite Films as Photoanodes in Water-Splitting Reactions“. Dissertation. Universität zu Köln, 2016.
- [189] H. Graener, M. Rosenberg, T. E. Whall und M. R. B. Jones: „The low-temperature resistivity and Seebeck coefficient of fluorine-substituted magnetite“. In: *Philosophical Magazine Part B* 40.5 (1979), S. 389–399.
- [190] H. Stone und B. Daniell: „Shrinkage in compacts of iron oxides and ores“. In: *Journal of Materials Science* 2.4 (1967), S. 307–312.
- [191] M. Hanesch: „Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies“. In: *Geophysical Journal International* 177.3 (2009), S. 941–948.

- [192] I. R. Beattie und T. R. Gilson: „The single-crystal Raman spectra of nearly opaque materials. Iron(III) oxide and chromium(III) oxide“. In: *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* (1970), S. 980.
- [193] S. J. Oh, D. C. Cook und H. E. Townsend: „Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel“. In: *Hyperfine interactions* 112.1-4 (1998), S. 59–66.
- [194] D. L. A. De Faria, S. Venâncio Silva und M. T. De Oliveira: „Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides“. In: *Journal of Raman spectroscopy* 28.11 (1997), S. 873–878.
- [195] C. G. Shull, W. A. Strauser und E. O. Wollan: „Neutron diffraction by paramagnetic and antiferromagnetic substances“. In: *Physical Review* 83.2 (1951), S. 333.
- [196] T. P. Martin, R. Merlin, D. R. Huffman und M. Cardona: „Resonant two magnon Raman scattering in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“. In: *Solid State Communications* 22.9 (1977), S. 565–567.
- [197] K. F. McCarty: „Inelastic light scattering in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: phonon vs magnon scattering“. In: *Solid State Communications* 68.8 (1988), S. 799–802.
- [198] M. J. Massey, U. Baier, R. Merlin und W. H. Weber: „Effects of pressure and isotopic substitution on the Raman spectrum of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: identification of two-magnon scattering“. In: *Physical Review B* 41.11 (1990), S. 7822.
- [199] O. N. Shebanova und P. Lazor: „Raman study of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): laser-induced thermal effects and oxidation“. In: *Journal of Raman spectroscopy* 34.11 (2003), S. 845–852.
- [200] J. Dünnwald und A. Otto: „Ramanspektroskopie an Oxidschichten auf Reineisen im Elektrolyten“. In: *Fresenius’ Zeitschrift für analytische Chemie* 319.6-7 (1984), S. 738–742.
- [201] T. R. Hart, H. Temkin und S. B. Adams: „Light scattering in magnetite, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>“. In: *Proceedings of the 4th International Conference on Light Scattering Solids, 3rd.* 1976, S. 254–8.
- [202] P. Muret: „Optical absorption in polycrystalline thin films of magnetite at room temperature“. In: *Solid State Communications* 14.11 (1974), S. 1119–1122.
- [203] A. C. Glatz und V. F. Meikleham: „The Preparation and Electrical Properties of Bismuth Trisulfide“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 110.12 (1963), S. 1231–1234.
- [204] W. E. Morgan, W. J. Stec und J. R. Van Wazer: „Inner-orbital binding-energy shifts of antimony and bismuth compounds“. In: *Inorganic Chemistry* 12.4 (1973), S. 953–955.
- [205] W. Shockley: *Electrons and holes in semiconductors*. 1953.
- [206] S. M. Sze und K. K. Ng: *Physics of semiconductor devices*. John Wiley & sons, 2006.
- [207] WebElements Periodic Table: *Dibismuth trisulphide*. auf <https://www.webelements.com> (21.11.2016).
- [208] Y. Zhao et al.: „Phonons in Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanostructures: Raman scattering and first-principles studies“. In: *Physical Review B* 84.20 (2011), S. 205330.
- [209] I. Zumeta-Dubé, J.-L. Ortiz-Quinonez, D. Díaz, C. Trallero-Giner und V.-F. Ruiz-Ruiz: „First Order Raman Scattering in Bulk Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and Quantum Dots: Reconsidering Controversial Interpretations“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 118.51 (2014), S. 30244–30252.
- [210] F. D. Hardcastle und I. E. Wachs: „The molecular structure of bismuth oxide by Raman spectroscopy“. In: *Journal of Solid State Chemistry* 97.2 (1992), S. 319–331.

- [211] S. N. Narang, N. D. Patel und V. B. Kartha: „Infrared and Raman spectral studies and normal modes of  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“. In: *Journal of Molecular Structure* 327.2-3 (1994), S. 221–235.
- [212] A. J. Salazar-Pérez et al.: „Structural evolution of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by thermal oxidation of bismuth nanoparticles“. In: *Superficies y vacío* 18.3 (2005), S. 4–8.
- [213] M. Burgelman, P. Nollet und S. Degrave: „Modelling polycrystalline semiconductor solar cells“. In: *Thin Solid Films* 361 (2000), S. 527–532.
- [214] K. Jacobi, G. Zwicker und A. Gutmann: „Work function, electron affinity and band bending of zinc oxide surfaces“. In: *Surface Science* 141.1 (1984), S. 109–125.
- [215] M. Wei, C.-F. Li, X.-R. Deng und H. Deng: „Surface Work Function of Transparent Conductive ZnO Films“. In: *Energy Procedia*. 2012 International Conference on Future Energy, Environment, and Materials 16, Part A (2012), S. 76–80.
- [216] M. N. Garifullin, Y. V. Zubenko und V. M. Yagodkin: „Determination of the work function of bismuth and bismuth sulfide by a fieldemission method“. In: *Radio Eng. Electron. Phys* 21 (1976), S. 145–146.
- [217] H. Moreno-García, M. T. S. Nair und P. K. Nair: „Chemically deposited lead sulfide and bismuth sulfide thin films and Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/PbS solar cells“. In: *Thin Solid Films* 519.7 (2011), S. 2287–2295.
- [218] M. Al-Ibrahim, S. Sensfuss, J. Uziel, G. Ecke und O. Ambacher: „Comparison of normal and inverse poly(3-hexylthiophene)/fullerene solar cell architectures“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 85.2 (2005), S. 277–283.
- [219] M.-Y. Chang et al.: „Polymer solar cells incorporating one-dimensional polyaniline nanotubes“. In: *Organic Electronics* 9.6 (2008), S. 1136–1139.
- [220] J. C. Nolasco et al.: „Extraction of poly (3-hexylthiophene)(P3HT) properties from dark current voltage characteristics in a P3HT/n-crystalline-silicon solar cell“. In: *Journal of Applied Physics* 107.4 (2010), S. 044505.
- [221] R. Kroon, M. Lenes, J. C. Hummelen, P. W. Blom und B. De Boer: „Small bandgap polymers for organic solar cells (polymer material development in the last 5 years)“. In: *Polymer Reviews* 48.3 (2008), S. 531–582.
- [222] T. Kirchartz, F. Deledalle, P. S. Tuladhar, J. R. Durrant und J. Nelson: „On the Differences between Dark and Light Ideality Factor in Polymer:Fullerene Solar Cells“. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 4.14 (2013), S. 2371–2376.
- [223] U. Rau: „Tunneling-enhanced recombination in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> heterojunction solar cells“. In: *Applied Physics Letters* 74.1 (1998), S. 111–113.
- [224] J. C. Blakesley und D. Neher: „Relationship between energetic disorder and open-circuit voltage in bulk heterojunction organic solar cells“. In: *Physical Review B* 84.7 (2011), S. 075210.
- [225] T. Kirchartz, B. E. Pieters, J. Kirkpatrick, U. Rau und J. Nelson: „Recombination via tail states in polythiophene: fullerene solar cells“. In: *Physical Review B* 83.11 (2011), S. 115209.
- [226] U. Rau und H. W. Schock: „Electronic properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> heterojunction solar cells—recent achievements, current understanding, and future challenges“. In: *Applied Physics A* 69.2 (1999), S. 131–147.



Band / Volume 403

**Spatio-Temporal Estimation and Validation of Remotely Sensed Vegetation and Hydrological Fluxes in the Rur Catchment, Germany**

M. Ali (2018), xvi, 116 pp  
ISBN: 978-3-95806-287-0

Band / Volume 404

**Thermomechanical Characterization of Advanced Ceramic Membrane Materials**

Y. Zou (2018), xvi, 168 pp  
ISBN: 978-3-95806-288-7

Band / Volume 405

**Betrachtung der Kristallinitätsentwicklung in mikrokristallinem Dünnschicht-Silizium mit in-situ Raman-Spektroskopie**

T. Fink (2018), XI, 166 pp  
ISBN: 978-3-95806-289-4

Band / Volume 406

**Institute of Energy and Climate Research  
IEK-6: Nuclear Waste Management  
Report 2015 / 2016**

*Material Science for Nuclear Waste Management*  
S. Neumeier, H. Tietze-Jaensch, D. Bosbach (Eds.)  
(2018), 221 pp  
ISBN: 978-3-95806-293-1

Band / Volume 407

**Reduction properties of a model ceria catalyst at the microscopic scale**

J. Hackl (2018), VIII, 98 pp  
ISBN: 978-3-95806-294-8

Band / Volume 408

**Comparative Analysis of Infrastructures:  
Hydrogen Fueling and Electric Charging of Vehicles**

M. Robinus, J. Linßen, T. Grube, M. Reuß, P. Stenzel, K. Syranidis,  
P. Kuckertz and D. Stolten (2018), VII, 108 pp  
ISBN: 978-3-95806-295-5

Band / Volume 409

**Reactions between nitrite and soil organic matter and their role in nitrogen trace gas emissions and nitrogen retention in soil**

J. Wei (2018), XXII, 160 pp  
ISBN: 978-3-95806-299-3

Band / Volume 410

**The impact of soil water distribution on root development  
and root water uptake of winter wheat**

G. Cai (2018), xviii, 143 pp

ISBN: 978-3-95806-303-7

Band / Volume 411

**Charakterisierung und Optimierung der Grenzfläche Elektrolyt/Kathode  
in metallgestützten Festelektrolyt-Brennstoffzellen**

D. Udomsilp (2018), XI, 176 pp

ISBN: 978-3-95806-304-4

Band / Volume 412

**Formation of Secondary Organic Aerosol from Photo-Oxidation  
of Benzene: a Chamber Study**

S. H. Schmitt (2018), III, 250 pp

ISBN: 978-3-95806-305-1

Band / Volume 413

**Mechanismen der chrombasierten Degradation  
von metallgestützten Festoxid-Brennstoffzellen**

A. Beez (2018), VIII, 144 pp

ISBN: 978-3-95806-306-8

Band / Volume 414

**Entwicklung eines Werkzeugs zur Modellierung der Nettoerosion  
im Hauptraum der Brennkammer eines Tokamaks  
und Studium der Plasma-Wand-Wechselwirkung an DEMO1**

M. Beckers (2018), XIX, 150 pp

ISBN: 978-3-95806-307-5

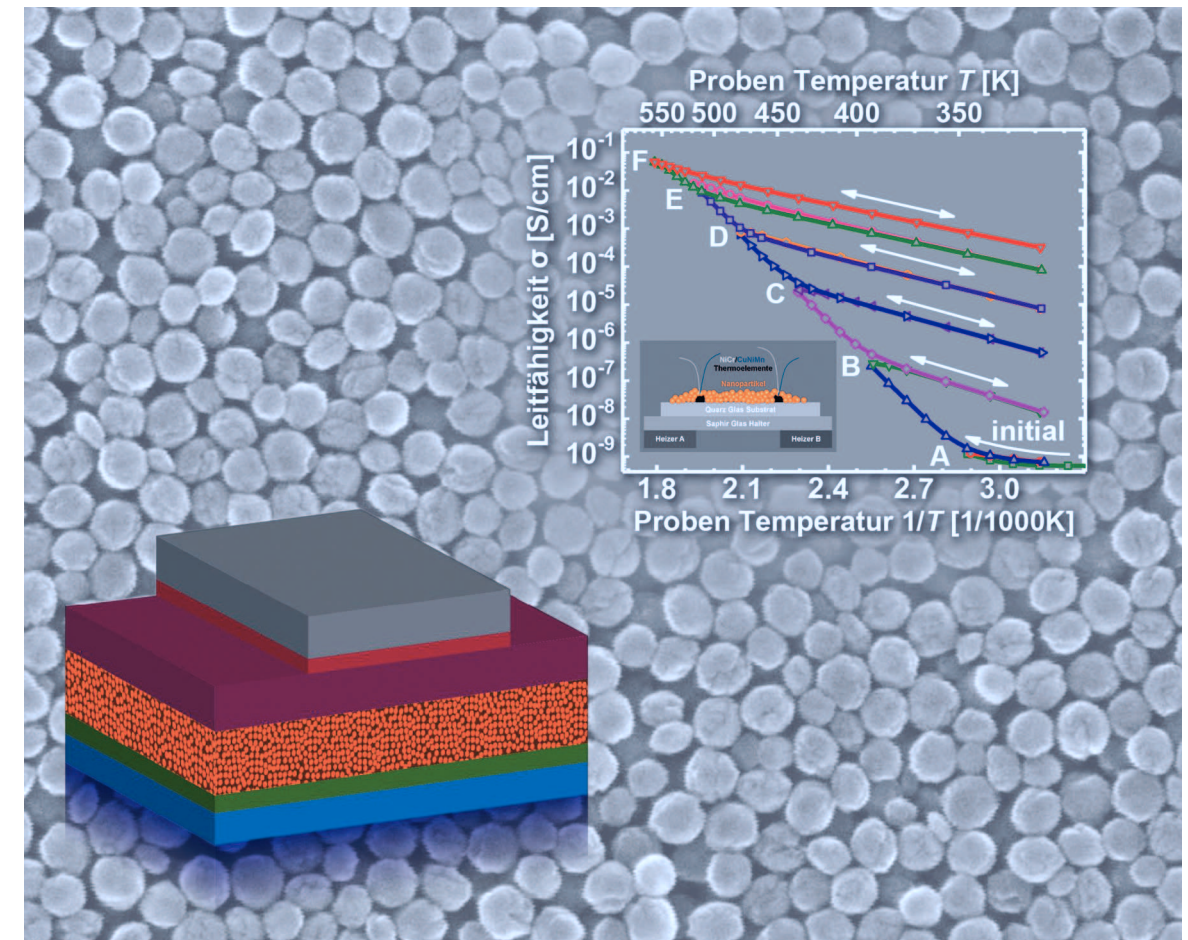
Band / Volume 415

**Fehlstellendotierung von Eisenoxid- und Bismutsulfid-  
Nanopartikeln** J. P. Mock (2018), ix, 183 pp

ISBN: 978-3-95806-309-9

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter  
<http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>





415

## Fehlstellendotierung von Eisenoxid- und Bismutsulfid-Nanopartikeln

Jan Peter Mock

Energie & Umwelt / Energy & Environment  
Band / Volume 415  
ISBN 978-3-95806-309-9

Jan Peter Mock

Energie & Umwelt / Energy & Environment  
Band / Volume 415  
ISBN 978-3-95806-309-9