

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Physik-Department
Lehrstuhl für Funktionelle Materialien

**Strukturierung von anorganisch-organischen
Hybridsystemen für Anwendungen
in der Photovoltaik**

Gunar M. Kaune

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Ralf Metzler

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Peter Müller-Buschbaum
2. Univ.-Prof. Dr. Alexander Holleitner

Die Dissertation wurde am 22.03.2010 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 20.04.2010 angenommen.

Kurzfassung

Es wurden dünne nanostrukturierte Schichten aus TiO_2 hergestellt und mit leitfähigen Polymeren in Schichtsystemen angewandt, um neue strukturelle Konzepte für hybride Solarzellen zu entwickeln. Die Präparation der Schichten basiert auf einer Sol-Gel-Synthese, bei der Polymere eine funktionelle Struktur vermitteln. Die mit diesem Ansatz präparierten Strukturen umfassen ein hochporöses Netzwerk sowie eine hierarchische Struktur, bei der die Funktionalität durch die einzelnen strukturellen Ebenen gegeben ist. In die strukturierten Schichten wurden erfolgreich leitfähige Polymere infiltriert sowie das Wachstumsverhalten von Elektrodenmetallen auf den Polymeroberflächen charakterisiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind von hoher Relevanz für photovoltaische Anwendungen und lassen eine Steigerung des Wirkungsgrades von Solarzellen auf Basis von TiO_2 und leitfähigen Polymeren erwarten.

Thin nanostructured TiO_2 films were prepared and applied with conductive polymers in thin film systems to develop new structural concepts for hybrid solar cells. The film preparation is based on a sol-gel synthesis with polymers acting as directing agent for functional structures. The prepared structures comprise a highly porous network and a hierarchical structure, where each structural level provides a function for the film. Conductive polymers were successfully infiltrated into the structured films and the growth of electrode metals on the polymer surfaces was characterised. The obtained results are of high relevance for photovoltaic systems and an increase in power conversion efficiency in solar cells based on TiO_2 and conductive polymers is expected by their application.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Solarzellen aus TiO ₂ und leitfähigen Polymeren	5
2.1.1	Farbstoff-Solarzellen	6
2.1.2	Hybridsolarzellen	10
2.2	Polymere und ihre Eigenschaften	14
2.2.1	Allgemeine Eigenschaften	14
2.2.2	Diblock-Copolymere	17
2.2.3	Elektrisch leitfähige Polymere	19
2.3	Strukturierung durch Sol-Gel-Synthese	23
2.3.1	Der Sol-Gel-Prozess	23
2.3.2	Strukturvermittlung durch Blockcopolymere	24
2.4	Röntgen- und Neutronenstreuung	29
2.4.1	Streuung an periodischen Strukturen	29
2.4.2	Spekulare Streuung im Bereich der Totalreflexion	31
2.4.3	Diffuse Streuung im Bereich der Totalreflexion	35
3	Charakterisierungsmethoden	41
3.1	Optische Mikroskopie	42
3.2	Rasterelektronenmikroskopie	42
3.3	Rasterkraftmikroskopie	44
3.4	Röntgenbeugung	46
3.5	Röntgenreflektometrie	48
3.6	Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall	49
3.7	Neutronenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall im Flugzeitmodus	52
3.8	UV/Vis-Spektroskopie	54
4	Nanostrukturierung von Titandioxid	56
4.1	Dünne TiO ₂ -Schichten mit poröser Struktur	56
4.1.1	Probenpräparation	57

4.1.2	Strukturelle Eigenschaften	58
4.1.3	Zusammenfassung	63
4.2	Hierarchische Strukturierung	64
4.2.1	Probenpräparation	66
4.2.2	Strukturelle Eigenschaften	68
4.2.3	Zusammenfassung	79
4.3	Kristalline Eigenschaften der TiO ₂ -Schichten	80
4.3.1	Probenpräparation	80
4.3.2	Ergebnisse der Messungen	81
4.3.3	Zusammenfassung	86
5	Anwendung leitfähiger Polymere	87
5.1	Kompositfilme aus TiO ₂ und PVK	88
5.1.1	Probenpräparation	89
5.1.2	Strukturelle Eigenschaften	89
5.2	Infiltrierung von PVK in eine TiO ₂ -Matrix	93
5.2.1	Probenpräparation	94
5.2.2	Eigenschaften der TiO ₂ :PVK-Komposite	94
5.2.3	Zusammenfassung	101
5.3	Erzeugung eines abgestuften Dotierungsprofils	102
5.3.1	Probenpräparation	103
5.3.2	Eigenschaften des Dotierungssystems	103
5.3.3	Zusammenfassung	106
6	Untersuchung der Polymer-Metall-Grenzfläche	107
6.1	Beschichtung von PVK mit Gold	108
6.1.1	Probenpräparation und Prinzip des Experiments	109
6.1.2	In-situ Charakterisierung	110
6.1.3	Wachstumsmodell	114
6.1.4	Reifung und Diffusion	117
6.1.5	Zusammenfassung	120
6.2	Beschichtung eines TiO ₂ :PVK-Kompositfilms	121
6.2.1	Probenpräparation	121
6.2.2	Wachstumsprozess	122
6.2.3	Zusammenfassung	126
6.3	Beschichtung von P3HT mit Aluminium	127
6.3.1	Probenpräparation und Prinzip des Experiments	128
6.3.2	In-situ Charakterisierung und Wachstumsprozess	129

6.3.3 Zusammenfassung	134
7 Zusammenfassung und Ausblick	136
Anhang	139
Literaturverzeichnis	150
Veröffentlichungsliste	168
Danksagung	171

1 Einleitung

Bedingt durch einen weltweit steigenden Energiebedarf und knapper werdende Ressourcen werden alternative Energiequellen in absehbarer Zukunft einen wesentlichen Beitrag zur Energieversorgung leisten. Der Photovoltaik kommt dabei eine Schlüsselrolle zu, da die Sonne eine praktisch unerschöpfliche natürliche Energiequelle darstellt und nur ein Bruchteil der die Erde erreichenden Strahlung ausreicht, um den weltweiten Energiebedarf auf absehbare Zeit zu decken. Neben der konventionellen, auf Silizium basierenden Photovoltaik, wurde in den letzten Jahren eine neue Technologie entwickelt, die auf der Anwendung von organischen halbleitenden Materialien und metalloxidischen Verbindungen wie Titandioxid (TiO_2) beruht. Der Einsatz dieser Materialien verspricht im Vergleich zur Siliziumtechnologie eine Herstellung von Solarzellen zu geringeren Kosten, da die benötigten Rohstoffe deutlich kostengünstiger sind und mit einfachen Methoden wie Drucken oder Rotationsbeschichtung verarbeitet werden können. Dazu ergibt sich die Möglichkeit der Konstruktion von Solarzellen mit flexibler Form, was eine Vielzahl neuer Anwendungsmöglichkeiten eröffnet. So ist z.B. die Integration in tragbare elektronische Geräte oder Textilstoffe zur netzunabhängigen Stromversorgung möglich, aber auch großflächige Beschichtungen von Fassaden sind bereits in der Diskussion.

Solarzellen auf Basis organischer und metalloxidischer halbleitender Materialien unterscheiden sich von konventionellen Solarzellen dadurch, dass der p-n-Übergang zur Trennung der durch Lichtabsorption erzeugten Ladungsträgerpaare nicht durch Dotierung eines Materials erzeugt wird, sondern an einer Grenzfläche zwischen zwei Komponenten entsteht [BSD08]. Dieser Heteroübergang kann auf sehr unterschiedliche Weise realisiert werden. Es gibt rein organische Systeme, die aus einer Mischung zweier photoaktiver und leitfähiger Polymere [AJ04, BSC⁺04, KSH⁺06, RMW⁺09], einer Mischung eines Polymers mit einem organischen Akzeptormolekül [KKHL01, SBS⁺01, MYLH05, BML07, CHZ⁺09] oder einer Mischung eines niedermolekularen organischen Halbleiters mit einem Akzeptor bestehen [Tan86, HFY91, HPW⁺02, UXRF04, DMK⁺05]. In einem Hybridansatz werden ein Polymer und ein nanokristalliner anorganischer Halbleiter zu einem p-n-Übergang kombiniert und so die unterschiedlichen Eigenschaften dieser beiden Materialklassen ausgenutzt [HDA02, CLM⁺03, SMG03, HWK⁺03, BWJ04, OPC⁺06, KTTA08]. Da die Erzeugung freier Ladungsträger nur an der Grenzfläche erfolgt, ergibt sich die Notwendigkeit, diese so groß wie möglich zu gestalten, was durch eine Nanostrukturierung erreicht wird.

Eine Möglichkeit dazu besteht in der Präparation eines stabilen Netzwerks der anorganischen Komponente mit hoher Porosität, in das anschließend das Polymer eingefüllt wird.

Ein alternativer Ansatz für ein photovoltaisches System, der ebenfalls auf der Verwendung metalloxidischer Halbleiter und organischer Materialien beruht, ist die von Grätzel entwickelte Farbstoff-Solarzelle [OG91]. Diese verwendet zur Lichtabsorption einen Farbstoff, der seine angeregten Elektronen an eine als Transportmedium dienende Struktur aus TiO_2 abgibt und gleichzeitig durch Aufnahme von Elektronen aus einem zweiten Transportmedium regeneriert wird [Grä01]. Da der photovoltaische Prozess ebenfalls an der Grenzfläche zwischen den Komponenten abläuft, ergibt sich eine zur Hybridsolarzelle äquivalente Notwendigkeit der Strukturierung auf der Nanometerskala, bei der die gleichen Methoden angewandt werden können.

Die Farbstoff-Solarzelle in ihrer ursprünglichen Form verwendet ein flüssiges Elektrolyt als Transportmedium. Jedoch erfordert dieses eine Verkapselung der Solarzelle, die sich in der Vergangenheit nur mit bedingtem Erfolg realisieren ließ. Deshalb wurden vielfältige Versuche unternommen, dass Elektrolyt durch ein festes Transportmedium zu ersetzen, wobei neben anderen Materialien auch Polymere zur Anwendung kamen [AJB⁺00, IM05, SSK⁺01, CM03]. Eine solche Feststoff-Solarzelle weist sehr starke strukturelle Ähnlichkeiten mit einer Hybridsolarzelle auf, die bis zur vollständigen Äquivalenz reichen, wenn das Polymer auch zur Lichtabsorption verwendet und auf einen zusätzlichen Farbstoff verzichtet wird.

Mit organischen Solarzellen und Farbstoff-Solarzellen wurden bisher beachtliche Erfolge erzielt. Solarzellen aus polymer-organischen Mischungen erreichen heute Wirkungsgrade von nahezu 8 % [Sol09], die von Farbstoff-Solarzellen mit einem Elektrolyt als Transportmedium mit Werten von 10 % und darüber noch übertroffen werden [Grä04]. Die Effizienzen von Hybrid- und Farbstoff-Solarzellen mit Polymeren als Transportmedium blieben bisher deutlich darunter, Werte von über 5 % konnten noch nicht erreicht werden. Eine wesentliche Beschränkung der Leistungsfähigkeit lag in der Vergangenheit in einer zu geringen Kontaktfläche der beiden Komponenten, bedingt durch eine nur ungenügende Ausfüllung der anorganischen Struktur durch das Polymer [BH05]. Daneben zeigten sich auch Probleme mit der Absorption sowie Rekombinationsverlusten durch zu langsamen Abtransport der Ladungsträger [NLP04], so dass auf den verschiedensten Seiten noch ein deutliches Potential für Verbesserungen besteht.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit verschiedenen Aspekten von Solarzellen auf Basis von Titandioxid und leitfähigen Polymeren und entwirft neue Ansätze, die Leistungsfähigkeit dieser Solarzellen durch Optimierung der Strukturen der Schichtsysteme zu erhöhen. Die Schwerpunkte der Untersuchungen liegen dabei in der Synthese neuer funktioneller Strukturen in dünnen TiO_2 -Schichten und der Verbesserung des Penetrationsverhaltens bei der Infiltrierung eines leitfähigen Polymers in das anorganische Netz-

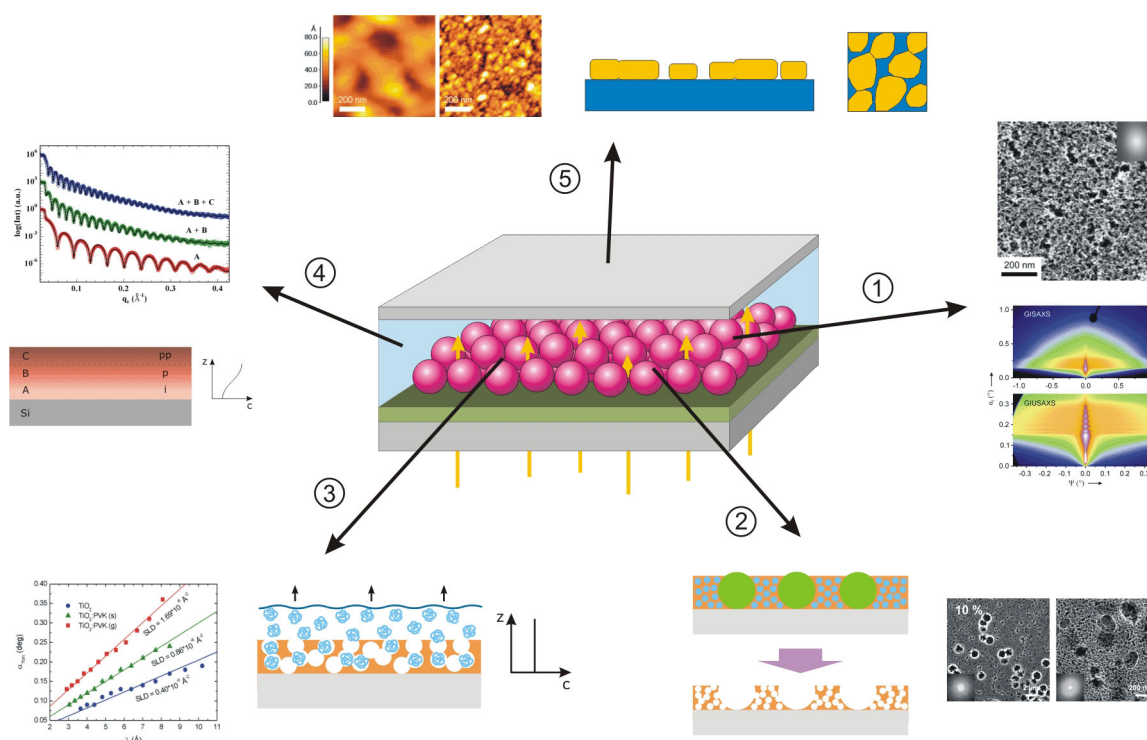


Abbildung 1.1: Übersicht über die verschiedenen Aspekte der Hybridsolarzelle, die im Rahmen dieser Arbeit betrachtet wurden. Die einzelnen Punkte sind im Text erläutert.

werk. Ebenfalls berücksichtigt wird die Struktur der Polymer-Metall-Grenzfläche, die sich bei der Abscheidung einer Metallelektrode auf eine Transportschicht aus einem leitfähigen Polymer ergibt.

Abbildung 1.1 gibt einen Überblick über die untersuchten Themen, die im Folgenden näher erläutert werden. Ausgehend von der Notwendigkeit einer großen Oberfläche der anorganischen Struktur zur Maximierung der Effizienz der Ladungsträgertrennung wird eine TiO₂-Struktur mit einer Morphologie synthetisiert, die vergleichbar der eines Schwamms aus einem Netzwerk von Poren unterschiedlicher Größe besteht, die ineinander verwoben sind und in der kontinuierliche Kanäle für die Aufnahme eines leitfähigen Polymers bestehen (1). Die Funktionalität der Porenstruktur wird anschließend erweitert, indem weitere strukturelle Ebenen in die Schichten eingebracht werden (2). Diese ermöglichen einerseits eine Verbesserung des Penetrationsverhalten bei der Porenfüllung und erhöhen andererseits das Potential für die Lichtabsorption. Die praktische Anwendbarkeit der präparierten Strukturen wird in einem nächsten Schritt durch Infiltrierung eines leitfähigen Polymers untersucht. Dabei werden verschiedene Methoden verglichen, um einen hohen Füllgrad und eine TiO₂-Polymer-Grenzfläche maximaler Größe zu erhalten (3). Um die Ladungstransporteigenschaften der Polymerschicht zu verbessern, wird durch einen neuartigen und einfach zu realisierenden Ansatz eine Dotierungsprofil in einem Polymerfilm erzeugt

(4). Da auch die Charakteristik der Grenzfläche zwischen Polymer und Elektrode die Leistung einer Solarzelle bestimmt, werden in einem abschließenden Schritt Polymeroberflächen mit Elektrodenmetallen beschichtet und deren Wachstumsverhalten sowie die an der Grenzfläche auftretenden strukturellen Wechselwirkungen untersucht (5).

Das nachfolgende Kapitel 2 stellt zunächst die theoretischen Grundlagen dar, die zum Verständnis der geschilderten Beobachtungen und daraus gezogenen Schlussfolgerungen notwendig sind. Im Anschluss daran beschreibt Kapitel 3 die verwendeten experimentellen Methoden. Kapitel 4 stellt die Herstellung strukturierte dünner Schichten aus TiO_2 vor und diskutiert deren Eigenschaften. Auf die Anwendung eines leitfähigen Polymers sowie die Erzeugung eines Dotierungsprofils wird im darauffolgenden Kapitel 5 näher eingegangen. Kapitel 6 ist der Polymer-Elektroden-Grenzfläche gewidmet und untersucht das Wachstumsverhalten von Metallen auf leitfähigen Polymeren. Den Abschluss bildet eine Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse der Arbeit sowie ein kurzer Ausblick (Kapitel 7).

2 Grundlagen

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die theoretischen Grundlagen der in den nachfolgenden Kapiteln beschriebenen Prinzipien und Ansätze. Ausgehend vom Kernthema der Arbeit, Solarzellen auf Basis von TiO_2 und leitfähigen Polymeren, wird zuerst eine Einführung in die organische Photovoltaik gegeben und die Konzepte der Farbstoff-Solarzelle und der Hybridsolarzelle vorgestellt (Kapitel 2.1). Daran schließt sich ein Abschnitt über Polymere an, die bei den durchgeführten Arbeiten auf verschiedenste Weise verwendet wurden (Kapitel 2.2). Kapitel 2.3 behandelt die Strukturierung von TiO_2 durch Sol-Gel-Synthese mit der Verwendung von Diblock-Copolymeren als Strukturvermittler. Als Abschluss stellt Kapitel 2.4 die Grundlagen der Streuung von Röntgen- und Neutronenstrahlung an regelmäßig geordneten Strukturen dar.

2.1 Solarzellen aus TiO_2 und leitfähigen Polymeren

Hybride Solarzellen kombinieren einen anorganischen Halbleiter und ein leitfähiges Polymer zu einem photoelektrischen System und vereinen die Eigenschaften anorganischer und organischer halbleitender Materialien. Im Gegensatz zu Solarzellen aus anorganischen Halbleitern findet der Energieumwandlungsprozess von der Ladungserzeugung bis zur Abgabe der Ladungsträger an die Elektroden nicht vollständig innerhalb eines Halbleiters statt, sondern ist auf die einzelnen Komponenten verteilt, so dass nur deren Kombination ein funktionierendes photovoltaisches System ergibt.

Ausgehend vom Mechanismus der Ladungserzeugung lassen sich zwei unterschiedliche Konzepte unterscheiden. Farbstoff-Solarzellen verwenden einen Farbstoff zur Lichtabsorption und Erzeugung von Ladungsträgern, die an einen anorganischen Halbleiter und ein Elektrolyt oder einen elektrisch leitfähigen Feststoff abgegeben werden. Dagegen bestehen Hybridsolarzellen im engeren Sinne aus einem Donator-Akzeptor-Übergang zwischen einem anorganischen Halbleiter und einem leitfähigen Polymer, an dem im Polymer erzeugte Ladungsträger getrennt werden. Kapitel 2.1.1 stellt zunächst die Farbstoff-Solarzelle und deren Funktionsweise näher vor, Kapitel 2.1.2 behandelt im Anschluss daran das Konzept der Hybridsolarzelle.



Abbildung 2.1: Module aus Farbstoff-Solarzellen (aus [Wik]).

2.1.1 Farbstoff-Solarzellen

Die Farbstoff-Solarzelle ist ein photoelektrochemisches System zur Umwandlung von sichtbarem Licht in elektrische Energie, das den Photosyntheseprozess in Pflanzen zum Vorbild hat. Sie besteht aus einem anorganischen Halbleiter, der durch Beschichtung mit einem Farbstoff lichtempfindlich gemacht wird, und einem anorganischen oder organischen Medium zum Transport von Ladungsträgern [OG91]. Die Lichtabsorption in einem Farbstoff unterscheidet die Farbstoff-Solarzelle wesentlich von konventionellen Halbleitersolarzellen, aber auch von organischen Solarzellen, da Ladungserzeugung und Ladungstransport vollständig getrennt voneinander in verschiedenen Materialien stattfinden. Aus dem mehrkomponentigen Aufbau ergeben sich spezielle Anforderungen an die Eigenschaften der verwendeten Materialien, wie die Lage der Energieniveaus, die Bandabstände und die Ladungsträgermobilitäten. Das Anregungsniveau des Farbstoffs muss oberhalb des Leitungsbandes des anorganischen Halbleiters liegen, um einen Ladungstransfer zu ermöglichen, und die Energiedifferenz zwischen dem Leitungsband des Halbleiters und dem Energieniveau der Ladungsträger im Transportmedium muss möglichst groß sein, um die erreichbare Spannung zu maximieren. Für die Mehrzahl aller Farbstoff-Solarzellen wurde bisher TiO_2 als anorganische halbleitende Komponente verwendet, da sich dieses Material durch einige besonders günstige Eigenschaften auszeichnet.

TiO_2 ist ein II-VI-Verbindungshalbleiter und tritt in drei kristallinen Modifikationen auf: anatas, rutil und brookit. Alle drei Modifikationen sind aufgrund von Sauerstofffehlstellen n-Halbleiter [BF54], jedoch besitzen nur die anatase und rutil Phase praktische Bedeutung für elektronische Anwendungen. Die Bandlücke von rutilem TiO_2 beträgt

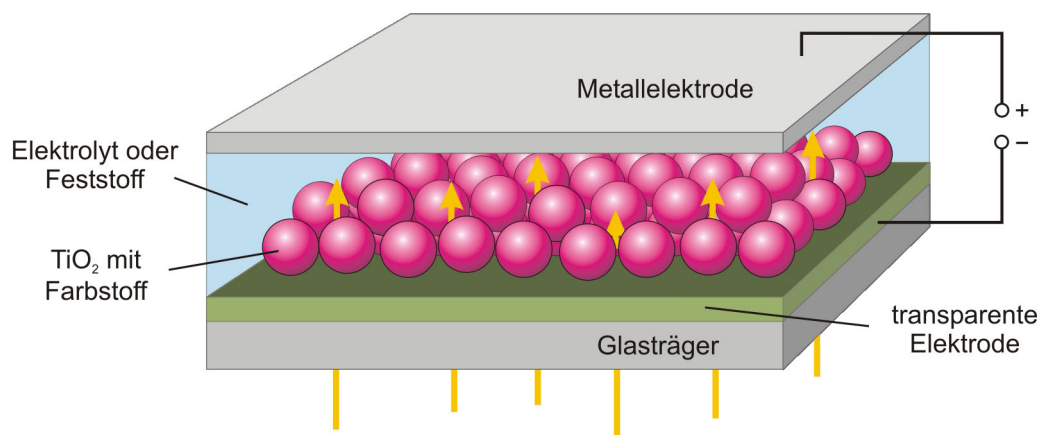


Abbildung 2.2: Aufbau einer Farbstoff-Solarzelle nach dem Prinzip von Grätzel. Mit einem Farbstoff beschichtete nanokristalline TiO_2 -Teilchen sind auf eine transparente Elektrode aufgebracht und von einem flüssigen oder festen Ladungstransportmaterial umgeben. Das Licht fällt durch die transparente Elektrode ein und wird in der durch den Farbstoff lichtempfindlichen TiO_2 -Struktur absorbiert.

3.03 eV, die von anatasem TiO_2 ist mit 3.23 eV etwas größer [MRS00]. Folglich absorbiert TiO_2 Licht ausschließlich im UV-Bereich und besitzt einen nur geringen Überlapp mit im optischen Bereich absorbierenden Farbstoffen. In Anwendungen wird meist die anatase Phase bevorzugt, da anatasen TiO_2 auch im polykristallinen Zustand eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit aufweist [FCE⁺94] und nanoskalige Strukturen bereits bei geringen Prozesstemperaturen erzeugt werden können [GCJ97, KED⁺07, LHY⁺09]. Aufgrund seiner speziellen Eigenschaften ist anatasen TiO_2 nicht nur für Solarzellen interessant, sondern wird auch zur Photokatalyse von organischen Verbindungen [LMM91, AJ97, FRT00], als Gas- [GCT⁺95, LKT97, RSC⁺03] und UV-Sensor [MOC03, WH06] sowie zur Erzeugung von selbstreinigenden Oberflächen [PLRH95, NHW00, WWX10] eingesetzt.

Den Aufbau einer Farbstoff-Solarzelle zeigt Abbildung 2.2. Als Substrat dient ein Glasträger, auf den eine Elektrode aus einem leitfähigen transparenten Oxid (engl.: *transparent conductive oxide*, TCO) aufgebracht ist. Meist werden dafür zinn-dotiertes Indiumoxid (engl.: *tin-doped indium oxide*, ITO) oder fluordotiertes Zinnoxid (engl.: *fluorine doped tin oxide*, FTO) verwendet. Darauf wird eine ca. 10 μm Mikrometer dicke, poröse Schicht aus nanokristallinem TiO_2 mit einer Partikelgröße von ungefähr 20 nm aufgebracht. Auf die Oberfläche des TiO_2 wird eine Monolage eines Farbstoffes adsorbiert und diese dadurch lichtempfindlich gemacht. Häufig verwendete Farbstoffe sind organische Ruthenium-Komplexe, die ein breites Absorptionsspektrum im sichtbaren Spektralbereich haben. Die Poren der TiO_2 -Struktur werden anschließend mit dem Ladungstransportmedium ausgefüllt. Die Farbstoff-Solarzelle in ihrer ursprünglichen Form verwendet dafür ein I^-/I_3^- -basiertes Elektrolyt. Als Gegenelektrode dient eine zweite mit einem TCO beschichtete Glasplatte, die zusätzlich mit einer dünnen Platinschicht versehen ist.

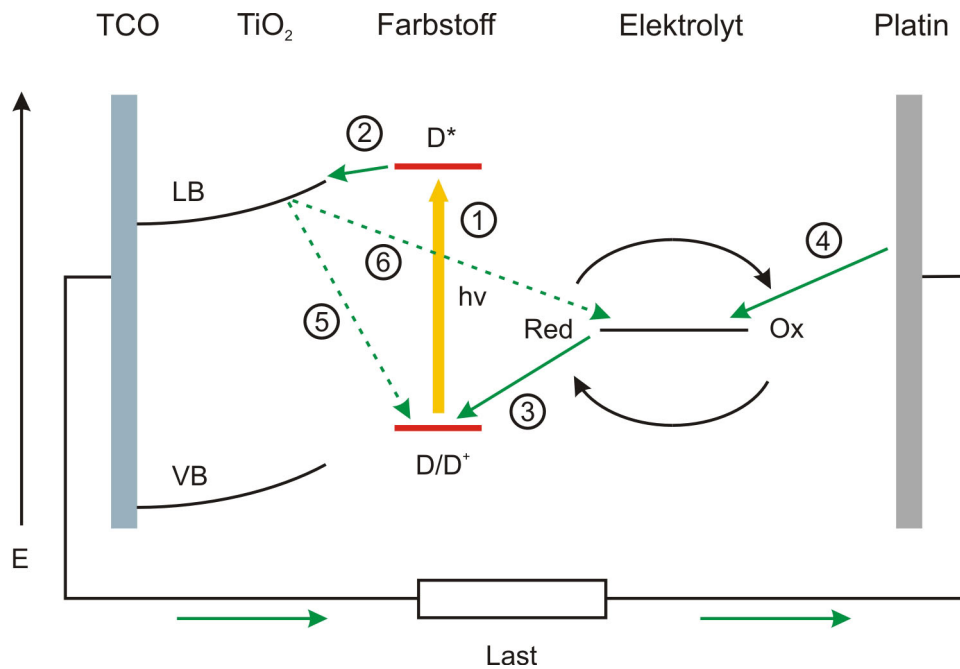
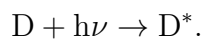
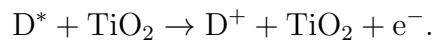


Abbildung 2.3: Funktionsprinzip der Farbstoff-Solarzelle. Durch Lichtabsorption wird der Farbstoff angeregt (1) und ein Elektron in das TiO_2 injiziert (2). Gleichzeitig transferiert ein Elektron vom Elektrolyt in den Farbstoff und regeneriert diesen (3), das Elektrolyt selbst wird durch Injektion von Elektronen aus der Kathode regeneriert (4). Verluste treten durch Rücktransfer eines Elektrons vom TiO_2 in den Farbstoff (5) und das Elektrolyt auf (6).

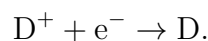
Der Prozess der Energieumwandlung startet mit der Absorption eines Photons im Farbstoff und dessen Anregung (Abbildung 2.3):



Das angeregte Elektron wird anschließend vom Farbstoff in das Leitungsband des TiO_2 injiziert:



In Konkurrenz zu diesem Prozess steht der Zerfall des angeregten Zustands durch Rekombination unter Aussendung von Strahlung (Lumineszenz) oder thermischen Zerfall. Die Injektion des Elektrons in das TiO_2 lässt den Farbstoff in einem oxidierten Zustand zurück, der durch Aufnahme eines Elektrons aus dem Elektrolyt regeneriert wird:



Alternativ dazu kann die Regeneration auch durch ein Elektron aus dem TiO_2 stattfinden (Rekombination), das dadurch für den Ladungsfluss verloren geht. Die fortlaufende Injektion erzeugt eine erhöhte Elektronendichte im TiO_2 , die durch die Elektrode lokal abgebaut wird. Dadurch baut sich ein Ladungsdichtegradient im TiO_2 auf, der eine Diffusion und einen Netto-Stromfluss zur Elektrode hin bewirkt. Während des Abtransports

ist auch ein Transfer der Elektronen in das Elektrolyt und eine dortige Rekombination möglich, so dass weitere Verluste entstehen. An der Gegenelektrode injiziert die Platinschicht Elektronen in das durch Regeneration des Farbstoffs oxidierte Elektrolyt, so dass dieses wieder reduziert wird. In der Summe ergibt sich effektiver Ladungsfluss, dessen Größe durch den Injektionsfluss in das TiO_2 abzüglich der Rekombinationsverluste charakterisiert ist [OD09].

Farbstoff-Solarzellen auf Basis eines flüssigen Elektrolyts weisen hohe externe Quantenausbeuten von über 90 % im sichtbaren Bereich auf [Grä01], da die Verlustmechanismen nur mit geringer Häufigkeit auftreten. Der Rücktransfer eines Elektrons in den Grundzustand des Farbstoffs ist unwahrscheinlich, da dieser sehr schnell durch den Transfer eines Elektrons aus dem Elektrolyt regeneriert wird [KIW⁺06]. Die Rekombination eines Elektrons mit dem Elektrolyt ist ebenfalls unwahrscheinlich, da der Rekombinationsprozess nicht direkt stattfindet, sondern über einen langsamen zweistufigen Prozess verläuft [DPRW00, PMG00]. Diese geringe Verlustrate resultiert in einem hohen Wirkungsgrad von über 10 % für Elektrolyte verwendende Farbstoff-Solarzellen [Grä04].

Trotz eines hohen Wirkungsgrades in Verbindung mit einer langen Lebensdauer war eine kommerzielle Umsetzung von Farbstoff-Solarzelle bisher nicht erfolgreich. Probleme resultieren vor allem aus der Verkapselung der Zellen, um Verlusten des Elektrolyts vorzubeugen [KBS⁺07]. Ein Auslaufen des Elektrolyts reduziert nicht nur den Wirkungsgrad der Solarzelle, sondern kann auch Schädigungen an den Einfassungen der Solarzellen in Modulen durch dessen stark korrosive Wirkung oder darin enthaltene organische Lösemittel hervorrufen. Aus diesem Grund wurde bereits frühzeitig versucht, das flüssige Elektrolyt durch feste Transportmaterialien zu ersetzen [HSO⁺97, BLC⁺98].

Eine besonders vielversprechende Alternative für flüssige Elektrolyte stellen organische Halbleiter dar, die aus einer Lösung verarbeitet und so in die TiO_2 -Struktur infiltriert werden können (Abbildung 2.4). Dies können niedermolekulare organische Feststoffe, aber auch leitfähige Polymere sein [NLP04, GBS⁺02, LBPB⁺06]. Die Wirkungsweise der Solarzelle wird durch die Verwendung eines organischen Transportmaterials nur wenig verändert. Der wichtigste Unterschied besteht darin, dass der Rücktransport der Elektronen zur Regeneration des Farbstoffs nicht mehr durch Diffusion im Elektrolyt erfolgt, sondern durch einen Hüpfprozess zwischen benachbarten Halbleitermolekülen (vgl. Kapitel 2.2.3). Da die verwendeten organischen Halbleiter im Prinzip p-Leiter sind, kann dieser Prozess auch als Löchertransport vom Farbstoff zur Elektrode hin verstanden werden.

In der Praxis ist die Verwendung von organisch-halbleitenden Transportmedien jedoch mit einer Reihe von Problemen verbunden. Da die Rekombination zwischen Elektronen und Löchern auf einer wesentlich kürzeren Zeitskala abläuft als die Rekombination von Elektronen und Elektrolyt [SMK⁺07] treten hohe Rekombinationsverluste auf. Verstärkt wird dieser Effekt durch die geringe Ladungsträgermobilität in organischen Halbleitern,

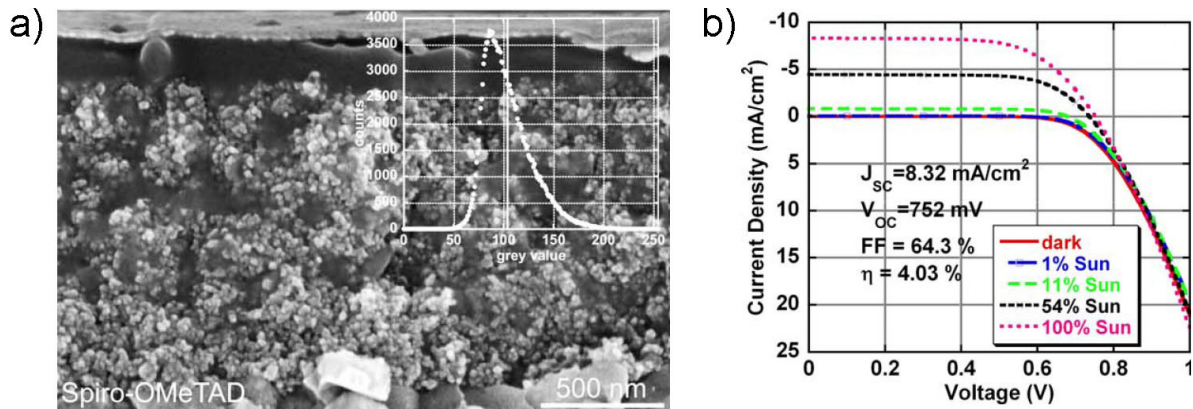


Abbildung 2.4: Beispiel einer Farbstoff-Solarzelle aus porösem TiO_2 und einem organischen Halbleiter als Transportmedium (aus [SMG06]). a) Querschnitt durch den Aufbau der Zelle. Das Transportmedium füllt die Freiräume in der TiO_2 -Struktur aus. b) Elektrische Charakteristik. Durch die homogene Ausfüllung der Struktur wird ein Wirkungsgrad von über 4 % erreicht.

die einen schnellen Abtransport der Ladungsträger, bevor eine Rekombination eintritt, verhindert. Daneben ist zum Erreichen eines maximalen Wirkungsgrades ein großflächiger enger Kontakt zwischen Polymer und Farbstoff bzw. TiO_2 nötig, der in der Praxis schwer zu realisieren ist [SMG06]. Diese Probleme resultieren in einer geringeren Quantenausbeute und schlussendlich einem Wirkungsgrad, der bisher deutlich unterhalb demjenigen von Elektrolyte verwendenden Farbstoff-Solarzellen liegt [NLP04].

2.1.2 Hybridsolarzellen

In rein organischen Solarzellen dienen Polymere nicht nur als Transportmedium für die Ladungsträger, sondern übernehmen auch die Funktion der Lichtabsorption. Daher lag der Gedanke nahe, auch in Solarzellen auf Basis von TiO_2 diese beiden Funktionen in einem Polymer zu vereinen und auf einen Farbstoff zu verzichten [AJB⁺00, CM03, BH05]. Durch Ausfüllung der Struktur des TiO_2 mit einem photoaktiven halbleitenden Polymer entsteht ein Heteroübergang, an dem die durch Absorption erzeugten Ladungsträger getrennt und anschließend entlang ihrer jeweiligen Komponente zu den Elektroden transportiert werden. Neben TiO_2 wurde für diesen Ansatz auch eine Vielzahl anderer halbleitender Verbindungen wie ZnO , SnO_2 , Nb_2O_3 , CdSe oder CdS verwendet [GS08].

Der Grundaufbau der Hybridsolarzelle ist vergleichbar dem der Farbstoff-Solarzelle (Abbildung 2.5). Ein transparentes Substrat wird mit einer Elektrode aus einem leitfähigen transparenten Oxid versehen, auf die eine nanostrukturierte Schicht des anorganischen Halbleiters aufgebracht wird. In dessen Freiräume wird das leitfähige Polymer eingefüllt, so dass eine große Kontaktfläche entsteht und die Oberfläche komplett abgedeckt wird. Anorganischer Halbleiter und Polymer bilden die aktive Schicht der Solarzelle. Oftmals

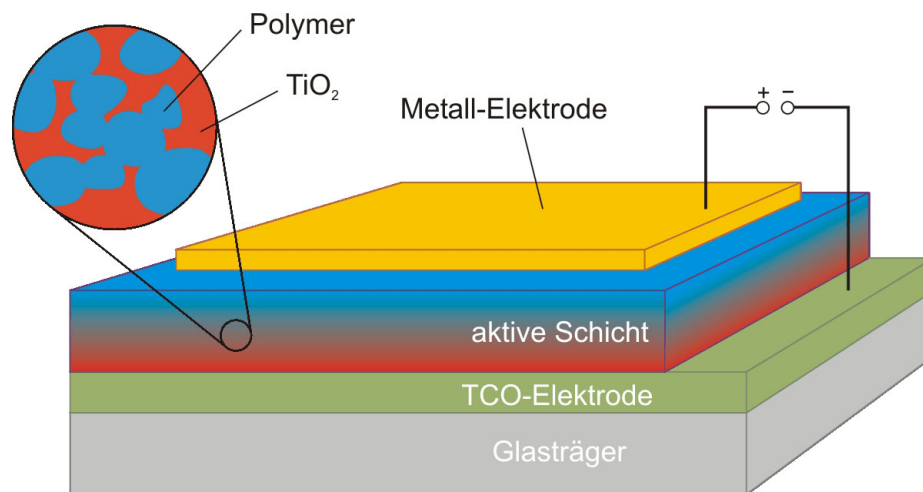


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau einer Hybridsolarzelle. TiO_2 und Polymer sind auf der Nanometerskala vermischt und bilden die aktive Schicht.

ist zwischen Elektrode und aktiver Schicht noch eine Barrierschicht nötig, um einen direkten Kontakt des Polymers mit der Elektrode und daraus resultierende Kurzschlüsse zu vermeiden. Abschließend wird auf das Polymer eine Metallelektrode zur Kontaktierung abgeschieden. Deren Material richtet sich nach der Lage der Energieniveaus des Polymers, häufig verwendet werden Aluminium, Calcium, Silber oder Gold [AJB⁺00, HDA02, CLM⁺03, LBPB⁺06, Mem08].

Die Funktionsweise lässt sich als dreistufiger Prozess beschreiben. Neben der Erzeugung von Ladungsträgern durch Lichtabsorption und deren Transport zu den Elektroden ist ein zusätzlicher Schritt notwendig, die Aufspaltung gebundener Ladungsträger in freie Ladungsträger (Abbildung 2.6).

1. **Ladungserzeugung:** Durch Absorption eines Photons wird im Polymer ein Elektron angeregt und von einem tieferen in einen höheren Energiezustand gehoben. In organischen Halbleitern findet dieser Übergang zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (engl.: *highest occupied molecular orbital*, HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (engl.: *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) statt. Durch die Anregung wird jedoch noch kein freier Ladungsträger erzeugt, sondern ein stark gebundenes Elektron-Loch-Paar, das als Exziton bezeichnet wird. Bevor eine Rekombination auftritt, kann ein Exziton durch das Material diffundieren und dabei eine bestimmte Wegstrecke zurücklegen (Diffusionslänge). Aufgrund der starken Wechselwirkung der Elektronen und Löcher sind die Rekombinationszeiten kurz und die typischen Diffusionslängen betragen nur einige Nanometer [HNK⁺99, SM06].

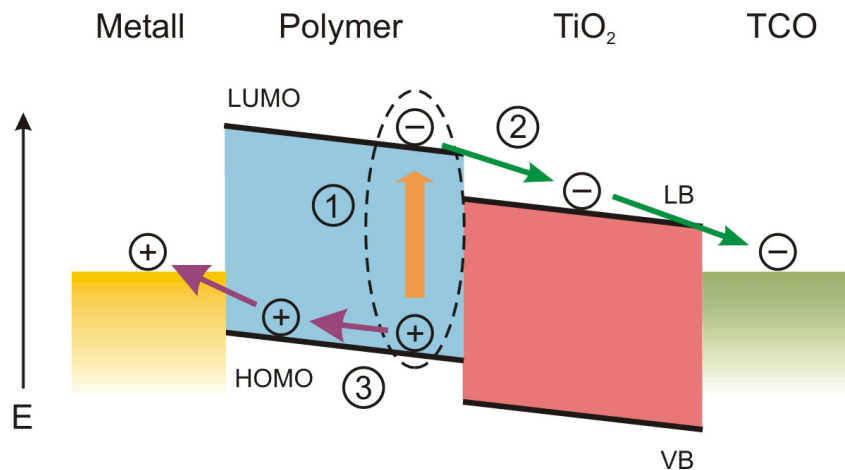


Abbildung 2.6: Wirkungsweise der Hybridsolarzelle im Energieniveauschema (unter Kurzschlussbedingungen). Ein Exziton wird durch Lichtabsorption erzeugt (1) und an der Polymer-TiO₂-Grenzfläche separiert (2). Die Elektronen gehen in das TiO₂ über, die Löcher verbleiben im Polymer (3). Anschließend diffundieren beide in ihren jeweiligen Materialien zu den Elektroden und werden dort als elektrischer Strom abgegriffen.

2. **Ladungstrennung:** TiO₂ und Polymer bilden ein Donator-Akzeptor-System, an dem das Exziton aufgespalten werden kann, wenn die Energiedifferenz zwischen dem Donatorniveau E_D und dem Akzeptorniveau E_A größer als die Bindungsenergie des Exziton E_B ist [HS04]:

$$E_D - E_A > E_B.$$

Für das Elektron ist es dann energetisch günstiger, in das Leitungsband des TiO₂ überzugehen, und die frei werdende Energie wird genutzt, das Exziton zu trennen. Elektron und Loch werden zu freien Ladungsträgern, die sich innerhalb ihrer Transportmedien frei bewegen können.

3. **Ladungstransport:** Die Potentialdifferenz der Elektroden erzeugt ein elektrisches Feld, das die Elektronen bzw. Löcher zu ihren jeweiligen Kontakten hin beschleunigt, wo sie als elektrischer Strom abgegriffen werden. Verluste treten dabei durch Rekombination von grenzflächennahen Elektronen und Löchern unter Aussendung von Strahlung (Photolumineszenz) auf. Zusätzlich können Ladungsträger in tiefen Störstellen oder Materialbereichen, die elektrisch isoliert sind, gefangen sein und so ebenfalls für den Stromfluss verloren gehen.

Ungenügende Absorption und hohe Verluste beim Ladungstransport schränkten den Wirkungsgrad polymer-anorganischer Solarzellen bisher stark ein. Werte von über 1 % wurden nur selten erreicht [HDA02, CM03, OPC⁺06], so dass noch zahlreiche Verbesserungen nötig sind, um an die Leistungsfähigkeit von Farbstoff-Solarzellen oder rein organischen Mischungssystemen heranzureichen.

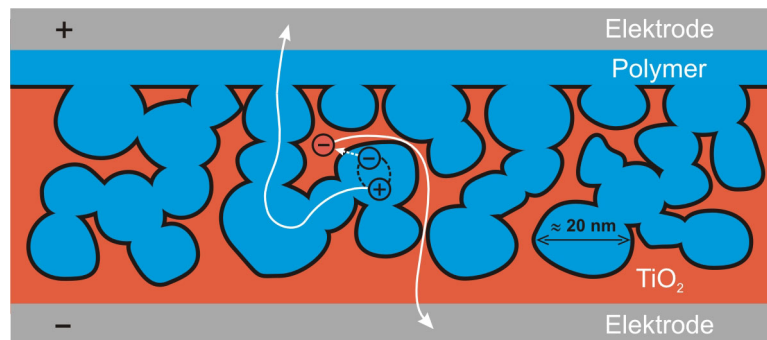


Abbildung 2.7: Volumenübergang zwischen TiO_2 und Polymer durch Ausfüllen einer porösen Struktur. Die für die Exzitonentrennung zur Verfügung stehende Grenzfläche wird maximiert und entlang der beiden Komponenten bestehen durchgängige Transportpfade zu den Elektroden.

Aus der Tatsache, dass die Exzitonentrennung nur an der Grenzfläche zwischen Polymer und TiO_2 erfolgen kann, ergibt sich eine wichtige Konsequenz für den Aufbau der Solarzelle. Die Morphologie des TiO_2 muss so gestaltet werden, dass die Grenzfläche zum Polymer maximiert wird. Eine ideale Struktur besteht dabei aus einem ineinander verwobenen Netzwerk von TiO_2 und Polymer, in dem die Größe der Strukturen kleiner als die Diffusionslänge der Exzitonen ist und in dem entlang der beiden Komponenten durchgängige Perkolationspfade für den Transport der Ladungen zu den Elektroden bestehen (Abbildung 2.7). Eine solche Struktur wird als Volumenübergang bezeichnet, da im Gegensatz zum Übergang zwischen zwei ebenen Schichten die Grenzfläche über ein dreidimensionales Volumen verteilt ist. Über solche Volumenübergänge lassen sich Exzitonen sehr effektiv separieren, jedoch haben sie auch den Nachteil, dass der Transport der Ladungsträger nur entlang ausgedehnter und gewundener Pfade erfolgt und dass aufgrund der ständigen Nähe zu einer Grenzfläche die Gefahr der Rekombination deutlich erhöht ist. Dennoch werden mittels Volumenübergängen Wirkungsgrade erzielt, die um mehrere Größenordnungen über denen von flachen Übergängen liegen [YGH⁺95].

Die Realisierung eines Volumenübergang setzt die definierte Strukturierung auf der Nanometerskala voraus. Dies kann entweder über einen Zusammenbau vorgefertigter nanokristalliner Teilchen [OG91, BH05, KWG06, KT08, KHSM⁺06], die physikalische oder chemische Gasphasenabscheidung unter Verwendung von Masken und Strukturvorlagen [Ham03, MAAI95] oder die Synthese über einen Sol-Gel-Ansatz [BSCB01, CLM⁺03, GSIC⁺03, Mem08, Per09] erfolgen. Insbesondere die letztgenannte Methode hat in den vergangenen Jahren zunehmendes Interesse gefunden, da sie in wenigen und einfach zu handhabenden Prozessschritten zu realisieren ist und eine große Breite an möglichen Morphologien bei exzellenter struktureller Kontrolle zur Verfügung stellt (vgl. Kapitel 2.3).

2.2 Polymere und ihre Eigenschaften

Dieses Kapitel behandelt die Grundlagen der Physik von Polymeren. Deren wichtigste allgemeine Eigenschaften stellt zunächst Kapitel 2.2.1 vor. Darauf aufbauend werden in den beiden folgenden Kapiteln zwei spezielle Klassen von Polymeren näher betrachtet, die Bedeutung für Bau und Funktion der Hybridsolarzelle haben: die Diblock-Copolymere (Kapitel 2.2.2), die zur Strukturierung des TiO_2 in der Sol-Gel-Synthese zur Anwendung kommen, und die leitfähigen Polymere (Kapitel 2.2.3), welche die organische Komponente der Solarzelle bilden. Die Eigenschaften leitfähiger Polymere werden dabei an einem speziellen Beispiel vorgestellt, dem in dieser Arbeit verwendeten Poly(N-vinylkarbazol) (PVK).

2.2.1 Allgemeine Eigenschaften

Polymere sind Moleküle, die aus einer Wiederholungssequenz einer oder verschiedener molekularer Einheiten bestehen. Diese Wiederholungseinheiten leiten sich meist von organischen Verbindungen ab und werden über eine chemische Reaktion, die Polymerisation, kovalent miteinander verbunden. Die Anzahl der Wiederholungseinheiten, der Monomere, gibt den Polymerisationsgrad des Polymers an. Über das Molekulargewicht M_w wird zwischen Polymeren im eigentlichen Sinne (Makromolekülen) mit einer Vielzahl von Wiederholungseinheiten und Oligomeren mit nur wenigen Wiederholungseinheiten unterschieden. Polymere besitzen definitionsgemäß ein Molekulargewicht $M_w > 10000$ g/mol und Oligomere ein Molekulargewicht $M_w < 10000$ g/mol [JKSS96].

Bei einer Polymerisationsreaktion ist der Erhalt von Molekülen mit einem identischen Molekulargewicht eher die Ausnahme, vielmehr wird eine Molekulargewichts-Verteilung $p(M)$ um ein mittleres Molekulargewicht \overline{M}_n erhalten. Für den Wert von \overline{M}_n ergibt sich die allgemeine Beziehung

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i M_i}{N} \quad (2.1)$$

durch Summation über die Anzahl n_i der Moleküle mit der Molmasse M_i . \overline{M}_n wird als Zahlenmittel des Molekulargewichts bezeichnet, da bei seiner Berechnung über die Anzahlanteile gemittelt wird. Alternativ dazu existiert das Gewichtsmittel \overline{M}_w , bei dem über die Massenanteile $w_i = n_i M_i$ der Moleküle mit M_i summiert wird:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i}. \quad (2.2)$$

Für eine Molekulargewichtsverteilung mit einer endlichen Breite gilt stets $\overline{M}_w > \overline{M}_n$, so dass sich die Größe

$$U = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} - 1 \quad (2.3)$$

definieren lässt. U wird als Polydispersität bezeichnet und ist ein Maß für die Breite der Verteilung. Der Fall $U = 0$ heisst monodispers und tritt nur bei natürlichen Biopolymeren auf, ansonsten ist die Größe von U vom Polymerisationsprozess abhängig und kann sehr stark schwanken.

Die meisten vorgefundenen Verteilungen lassen sich zwei Klassen zuordnen: Schulz-Zimm-Verteilung und Poisson-Verteilung. Schulz-Zimm-Verteilungen besitzen im Allgemeinen eine hohe Polydispersität und werden bei Polymerisationsprozessen erhalten, bei denen beliebige Monomere und Bruchstücke miteinander reagieren können (Stufenpolymerisation). Dagegen sind Poisson-Verteilungen durch eine geringe Polydispersität charakterisiert und treten bei der Polymerisation durch schrittweise Anlagerung von Monomeren (Kettenpolymerisation) auf.

Je nach Struktur der Grundbausteine und Ablauf der Polymerisation können Polymere verschiedene Architekturen annehmen. Der einfachste Fall ist eine lineare Kette von Kohlenstoff-Atomen, die entweder mit Wasserstoff gesättigt sind oder eine bzw. mehrere Seitengruppen tragen. Ein Beispiel besonderer praktischer Bedeutung sind die sogenannten Vinylpolymere, bei denen jedes zweite Kohlenstoff-Atom eine Seitengruppe trägt. Alternativ kann die Hauptkette auch aus mehratomigen Strukturen, die aus chemischen Verbindungen wie z.B. Aromaten abgeleitet sind, aufgebaut sein. Komplexere Strukturen ergeben sich durch Verzweigungen der Hauptkette oder durch Vernetzung der Ketten untereinander.

Desweiteren kann die Hauptkette eines Polymers nicht nur aus einer Art von Monomer bestehen, sondern aus verschiedenen Monomeren aufgebaut sein. Ein solches Polymer wird als Copolymer bezeichnet und dessen Konstitution beschreibt die Anordnung der verschiedenen Arten von Monomeren (Abbildung 2.8). Der einfachste Fall ist das Homopolymer, das nur aus einer Art von Monomer besteht. Sind zwei Monomerarten ohne feste Ordnung zu einem Polymer verbunden, spricht man von einem statistischen Copolymer. Polymere, bei der sich die Monomerarten regelmäßig abwechseln, heißen alternierende Copolymere. Als Blockcopolymere werden Polymere bezeichnet, die aus zwei oder mehr miteinander verbundenen längeren Ketten unterschiedlicher Monomerarten bestehen. Wenn längere Sequenzen aus anderen Monomeren seitlich von einer Hauptkette abzweigen, spricht man von einem Pfropfcopolymer.

Im Allgemeinen liegen isolierte Polymere, z.B. in einer stark verdünnten Lösung, nicht als gestreckte Kette vor, sondern besitzen eine knäuelartige Form. Diese wird durch Rotation der einzelnen Kettensegmente um die Bindungen hervorgerufen, welche nicht starr sind, sondern in Abhängigkeit von Volumen und Struktur der Segmente eine gewisse Bewegungsfreiheit erlauben. Die Größe der Knäuel wird durch den Gyrationradius R_g beschrieben, welcher über den mittleren Abstand der einzelnen Segmente vom Schwerpunkt

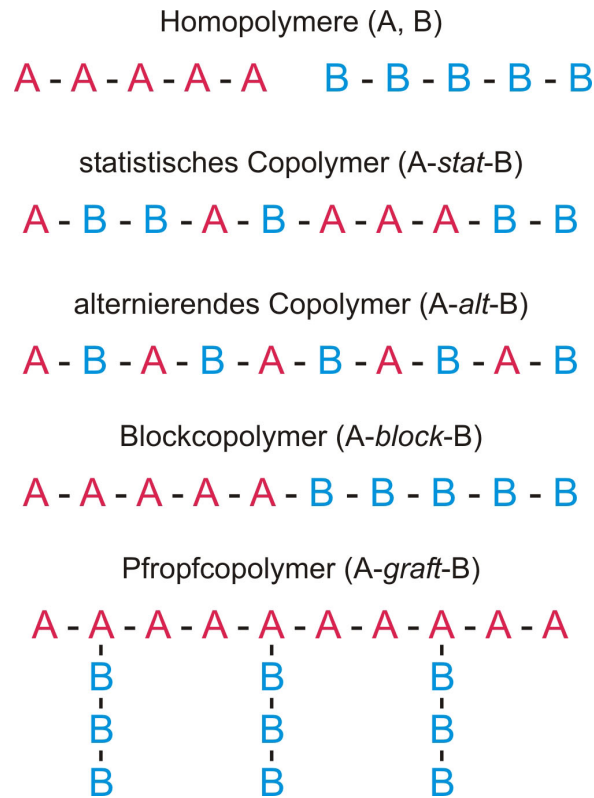


Abbildung 2.8: Verschiedene Konstitutionen von Polymeren.

definiert ist:

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i - \vec{r}_c)^2. \quad (2.4)$$

Für eine unendlich lange Kette mit $N \rightarrow \infty$ folgt daraus

$$R_g^2 = \frac{1}{6} N l^2, \quad (2.5)$$

wobei l die Bindungslänge zwischen zwei Segmenten ist. Typische Werte für die Gyrationradien von Polymeren liegen im Bereich einiger Nanometer.

Eine der wichtigsten Größen zur Charakterisierung von Polymeren ist die Glasübergangstemperatur T_g . Diese kennzeichnet bei einem Temperaturanstieg denjenigen Punkt, bei dem das Polymer von einem festen, glasartigen Zustand in einen weichen, gummiartigen Zustand übergeht. Dieser Glasübergang kann als „Auftauen“ von Freiheitsgraden verstanden werden [Str07]. Oberhalb der Glasübergangstemperatur besitzt die Polymerkette zusätzliche Freiheitsgrade der Translation und Rotation, die als α -Moden bezeichnet werden. Bei einer Temperaturniedrigung nehmen die Relaxationszeiten der α -Moden rasch zu, so dass sie unterhalb einer bestimmten Temperatur nicht mehr für die Bewegung der Kette zur Verfügung stehen.

Die Glasübergangstemperatur eines Polymers hängt im Wesentlichen von dessen molekularer Struktur ab. Neben dem Molekulargewicht und der Flexibilität der Bindungen in der Hauptkette ist das Vorhandensein und die Struktur von Seitengruppen ein wichtiger Faktor. Daneben spielen auch Verunreinigungen und Syntheserückstände eine wichtige Rolle [PS81]. Ebenfalls einen Einfluss haben Oberflächeneffekte, die eine Modifizierung der Glasübergangstemperatur in dünnen Schichten bewirken [FDV01].

Zur Beschreibung der Glasübergangstemperatur von mehrkomponentigen Systemen wurde eine Vielzahl von Regeln abgeleitet. Von besonderer praktischer Bedeutung ist die empirisch gefundene Fox-Gleichung [Fox56]

$$\frac{1}{T_g} = \frac{f_A}{T_g^A} + \frac{f_B}{T_g^B}, \quad (2.6)$$

die die Glasübergangstemperatur von binären Polymermischungen beschreibt, aber auch für Copolymere verwendet werden kann [CGAR81]. f_A und f_B sind dabei die Gewichtsanteile der beiden Komponenten und T_A und T_B deren Glasübergangstemperaturen. Experimentell lässt sich die Glasübergangstemperatur sowohl von Homopolymeren als auch Polymermischungen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie bestimmen.

2.2.2 Diblock-Copolymere

Im vorangegangenen Kapitel wurden Blockcopolymere bereits als eine mögliche Form der Konstitution von Polymeren vorgestellt. Ein Diblock-Copolymer setzt sich aus genau zwei Blöcken unterschiedlicher Homopolymere zusammen, die über eine chemische Bindung miteinander verbunden sind. Die beiden Blöcke besitzen im Allgemeinen unterschiedliche Längen bzw. Polymerisationsgrade N_A und N_B , aus denen sich die Volumenanteile im Polymer ergeben:

$$f_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \quad (2.7)$$

$$f_B = \frac{N_B}{N_A + N_B} = 1 - f_A. \quad (2.8)$$

Polymere unterschiedlichem Typs sind im Allgemeinen nicht miteinander mischbar und es tritt eine Phasenseparation auf. Die Ketten der jeweiligen Komponenten ballen sich zusammen und es bilden sich Domänen aus, deren Größe bei Mischungen von Homopolymeren im Bereich einiger Mikrometer liegt (Makrophasenseparation) [Str07]. Da bei Diblock-Copolymeren die beiden Komponenten chemisch aneinander gebunden sind, ist eine Separation auf beliebigen Größenskalen nicht möglich, sondern auf die Länge der gestreckten Ketten beschränkt. Es tritt keine Makrophasenseparation, sondern eine Separation mit Domänengrößen von weniger als einem Mikrometer auf, die als Mikrophasenseparation bezeichnet wird.

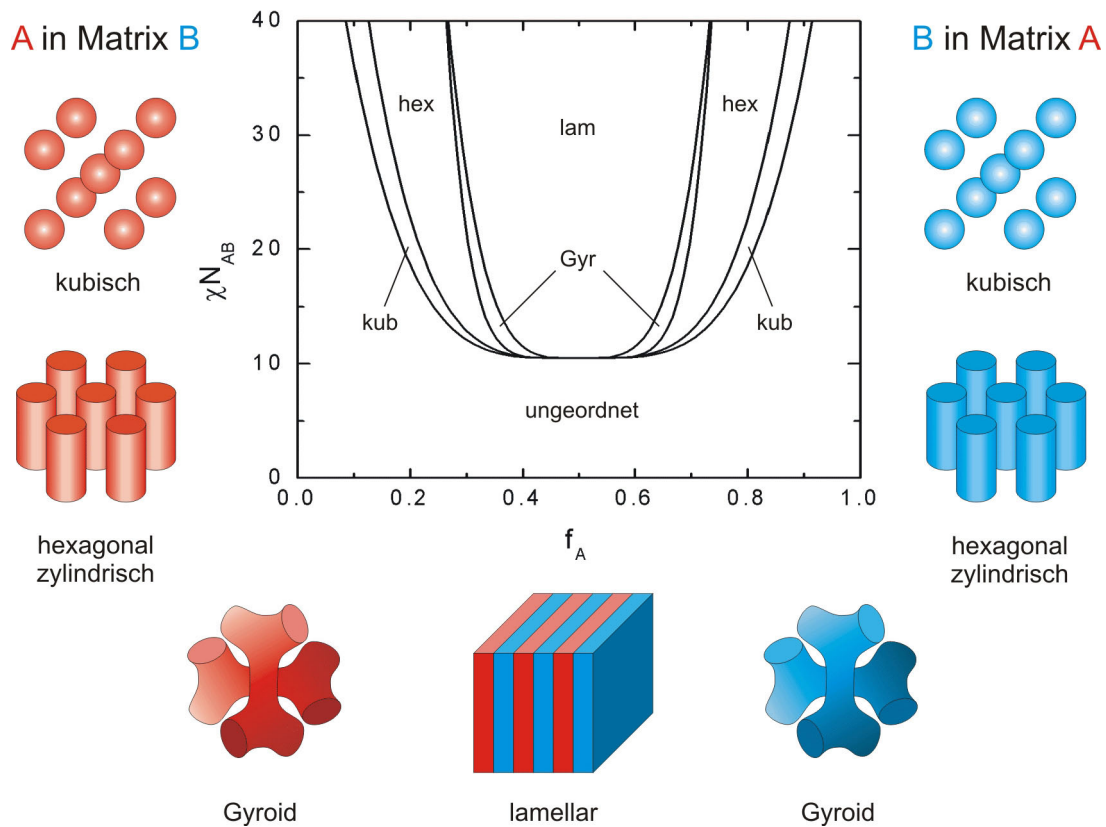


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des idealen Phasendiagramms eines Diblock-Copolymers. In Abhängigkeit vom Volumenverhältnis f der beiden Blöcke und des Produkts χN_{AB} liegt entweder eine homogene Schmelze oder eine phasenseparierte Struktur vor. Die phasenseparierte Struktur kann verschiedene Morphologien annehmen, die hauptsächlich vom Volumenverhältnis der beiden Blöcke abhängt.

Das Phasenverhalten von Blockcopolymeren wird durch drei Parameter beschrieben: den Gesamtpolymerisationsgrad $N_{AB} = N_A + N_B$, das Volumenverhältnis der beiden Blöcke f , und den Wechselwirkungsparameter χ , der die Wechselwirkung der beiden Monomerarten untereinander beschreibt. Für den Fall sehr kurzer Ketten oder geringer Wechselwirkung der Monomere ($\chi N_{AB} \ll 10.5$) befindet sich das Polymer in einer homogenen Schmelze, in der keine geordnete Struktur vorliegt. Mit ansteigendem χN_{AB} nimmt die Abstoßung der beiden Blöcke zu und es bilden sich Fluktuationen in der Volumenkonzentration aus, die bei $\chi N_{AB} \approx 10.5$ (bei $f = 0.5$) zu einem Phasenseparationsprozess führen (Grenze für schwache Entmischung). Die Schmelze geht von einem ungeordneten Zustand in einen geordneten Zustand mit lamellarer Struktur über. Mit weiter steigendem χN_{AB} nimmt die Unverträglichkeit der beiden Blöcke weiter zu und für $\chi N_{AB} \gg 10.5$ bildet sich eine Phasenseparationsstruktur mit hochreinen Domänen der beiden Blöcke aus (Grenze für starke Entmischung) [BF90].

Für den Fall $f \neq 0.5$ sind neben einer lamellaren Struktur auch noch weitere Morphologien möglich, was mit Hilfe von Phasendiagrammen beschrieben wird (Abbildung 2.9). Für

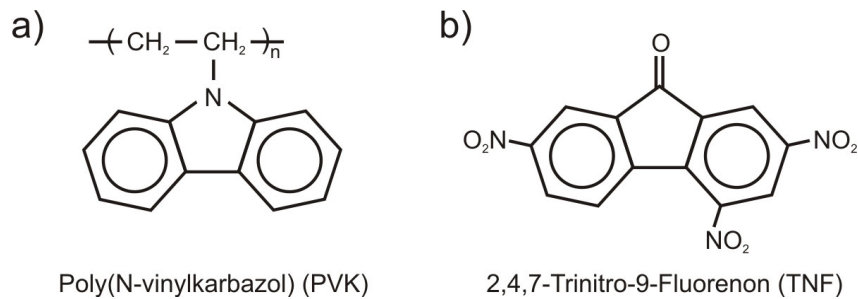


Abbildung 2.10: Strukturformeln von PVK (a) und TNF (b).

kleine f_A sind sphärische Domänen des Blocks A in einer Matrix des Blocks B eingebettet und formen ein raumzentriertes kubisches Gitter. Mit größer werdendem $f_A < 0.5$ nehmen die Domänen eine zylindrische Form mit hexagonaler Gitterstruktur an. Für den Bereich um $f_A \approx 0.5$ bildet sich eine lamellare Struktur mit einer regelmäßigen Dicke der Lamellen aus. Zusätzlich ist in einem schmalen Bereich des Phasendiagramms zwischen dem lamellaren und zylindrischen Regime die Ausbildung einer bikontinuierlichen Struktur (auch als Gyroidstruktur bezeichnet) möglich, bei der sich die beiden Komponenten regelmäßig gegenseitig durchdringen und die Symmetrie eines Diamantgitters annehmen. Bei einer Inversion der Blocklängen sind auch die Strukturen invertiert, so dass sich für Werte von $f_A > 0.5$ wieder zylindrische und sphärische Domänen ergeben. Neben den Blocklängen hat auch die monomere Struktur der Blöcke einen Einfluss auf die Domänenstruktur, so dass reale Diblock-Copolymere komplexe Phasendiagramme besitzen, die nicht notwendigerweise symmetrisch um $f_A = 0.5$ sind.

2.2.3 Elektrisch leitfähige Polymere

Die meisten Polymere sind von Natur aus farblos und gute elektrische Isolatoren, da sie keine Anregungszustände im optischen Spektralbereich und keine freien Ladungsträger besitzen. Einige Polymere zeigen jedoch ein gänzlich anderes Verhalten. Sie sind in der Lage, durch Absorption sichtbaren Lichts Ladungsträger zu erzeugen und mit diesen elektrischen Strom zu transportieren. Diese leitfähigen Polymere bilden die Grundlage für eine Vielzahl von Anwendungen der organischen Elektronik.

Damit ein Polymer leitfähig ist, müssen bestimmte strukturelle Voraussetzungen erfüllt sein. Das Polymer muss delokalisierte π -Elektronen besitzen, d.h. Elektronen, die nicht fester Bestandteil einer Valenzbindung sind und sich entlang der Polymerkette bewegen können. Die meisten leitfähigen Polymere besitzen alternierende Doppel- und Einfachbindungen entlang der Hauptkette (konjugierte Doppelbindungen), um diese Voraussetzung zu erfüllen [Str07]. Jedoch können die π -Elektronen auch in den Seitengruppen lokalisiert sein, um das Polymer photoleitfähig zu machen. Ein Beispiel eines solchen

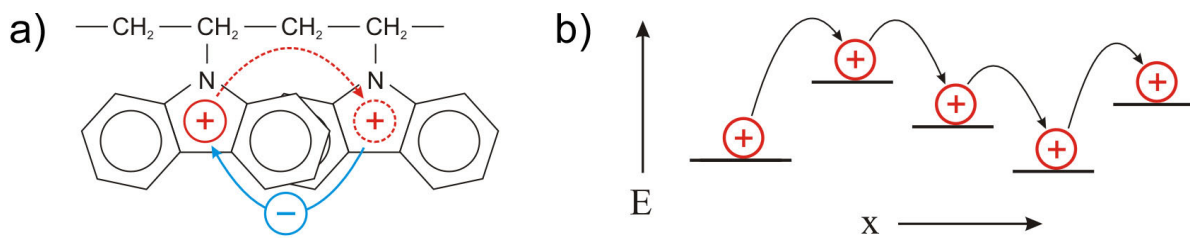


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung des Ladungstransports in PVK. Ein Karbazol-Kation zieht ein Elektron von einem benachbarten Monomer an, dadurch bewegt sich eine positive Ladung entlang der Polymerkette (a). Der Transportprozess entspricht einem Hüpfen zwischen benachbarten Energiezuständen unterschiedlicher Tiefe (b).

Polymers ist Poly(N-vinylkarbazol) (PVK), das ein π -Elektronensystem in den Karbazol-Seitengruppen trägt (Abbildung 2.10). Die photoleitende Eigenschaft von PVK wurde bereits 1957 entdeckt [HSN57] und in den darauffolgenden Jahrzehnten intensiv erforscht [Pai70, PGS74, PS81, PYS84, HYK94, DBM⁺00], so dass PVK heute zu den am Besten verstandenen leitfähigen Polymeren gehört. Die speziellen Eigenschaften von PVK resultierten in verschiedenen elektronischen Anwendungen [SV70, ZWW98, CYTK02, IM05], von denen insbesondere das xerographische Verfahren weite Verbreitung gefunden hat.

Die Anregungszustände von PVK liegen vollständig im UV-Bereich, so dass es nur unter Bestrahlung mit UV-Licht ein intrinsischer Photoleiter ist. Der Prozess der Ladungserzeugung lässt sich in zwei Schritte unterteilen [Pai70]. Im ersten Schritt wird ein Elektron vom Grundzustand in einen angeregten Zustand gehoben. In diesem ist es noch kein freier Ladungsträger, sondern durch Coulomb-Wechselwirkung an das Defektelektron (Loch) gebunden. Elektron und Loch formen ein Exziton, das sich durch simultanen Rücksprung und Anregung eines benachbarten Monomers entlang der Kette bewegen kann. Die Effizienz der Exzitonenanregung liegt in PVK bei 11 % und der mittlere Bindungsradius der Exziton ist 25 Å [Pai76]. Das gebundene Exziton kann entweder unter Aussendung von elektromagnetischer Strahlung rekombinieren, oder durch eine weitere Anregung in ein freies Elektron und ein freies Loch aufgespalten werden. Bei Vorhandensein eines elektrischen Feldes ist dafür thermische Energie ausreichend, jedoch werden nur unter sehr hohen Feldstärken alle Exziton in freie Ladungsträger umgesetzt [PS81].

Wie die meisten leitfähigen Polymere ist PVK p-leitend, d.h. die Majoritätsladungsträger sind Löcher. Der Prozess des Ladungstransports kann als thermisch aktivierter Hüpfprozess verstanden werden [Pai70, Gil72, SM75], in dem die Ladungsträger von einer Karbazol-Gruppe zur nächsten hüpfen. Die lokalisierten Ladungsträger in PVK sind die Karbazol-Kationen, denen durch Anregung ein Elektron fehlt. Durch den Transfer eines Elektrons von einem benachbarten Monomer kann ein Kation seine Ladung ausgleichen und ein benachbartes Monomer wird zu einem Kation. Effektiv bewegt sich auf diese Art eine positive Ladung von einem Monomer zum nächsten, während ein Elektron zwischen

benachbarten Karbazol-Gruppen springt (Abbildung 2.11a). Der Hüpfprozess ist dabei nicht auf die Bewegung innerhalb entlang einer Kette beschränkt, sondern kann auch zwischen benachbarten Molekülen erfolgen. Auf diese Art ist der Ladungstransport auch über makroskopische Strecken möglich.

Der Transportprozess kann demnach als eine Reihe von Elektronentransferreaktionen mit einer bestimmten Aktivierungsenergie ϵ verstanden werden. Während des Transferprozesses verbleiben die Elektronen die meiste Zeit in einem lokalisierten Zustand, aus dem sie nur gelegentlich angeregt werden. Da die Anregung thermisch aktiviert ist [MCES72], ergibt sich ein Arrhenius-Verhalten für die Anregungswahrscheinlichkeit W :

$$W = W_0 \exp(-\epsilon/kT). \quad (2.9)$$

Die Ladungsträgermobilität ist direkt mit der Transferrate verknüpft, folglich zeigt auch diese ein temperaturaktiviertes Verhalten. Dies wurde von Gill in einer modifizierten Form von Gleichung 2.9 zusammengefasst [Gil72]:

$$\mu = \mu_0 \exp[-\epsilon(E)/kT_{\text{eff}}] \quad (2.10)$$

mit

$$\frac{1}{T_{\text{eff}}} = \frac{1}{T} + \frac{1}{T_0}.$$

$\epsilon(E)$ ist dabei die Aktivierungsenergie für den Elektronentransfer, die von der Stärke des anliegenden elektrischen Feldes E abhängig ist, und T_0 eine Temperatur, bei der die Aktivierungsenergie feldunabhängig wird. Experimentell wurden Werte für μ vorgefunden, die im Bereich von $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ liegen.

Die bisherigen Aussagen beziehen sich auf die Eigenschaften von intrinsischem PVK. Von wesentlich größerer Bedeutung sind jedoch Ladungstransfer-Komplexe, die bei einer Mischung von PVK mit einem elektronenakzeptierenden Material entstehen. PVK bildet Ladungstransfer-Komplexe mit einer Vielzahl von organischen Materialien [Hoe65, HBT72, OOI⁺75], aber auch Halogenen [RHH68, TSB⁺97, TBML02]. Als besonders effektiv hat sich der Komplex von PVK mit 2,4,7-Trinitro-9-Fluorenon (TNF, Abbildung 2.10b) erwiesen [Sch71, Reu75, RBL06], der letztendlich zur Anwendung von PVK in kommerziellen Kopiersystemen führte [IBM70]. Das TNF übernimmt die Rolle eines Elektronenakzeptors, der ein Elektron von einer Karbazol-Gruppe abzieht. Die elektronischen Niveaus von TNF liegen tiefer als die von PVK, so dass bei einer Anregung ein Übergang vom Grundzustand des PVK in einen Anregungszustand des TNF stattfindet (Abbildung 2.12a). Dies entspricht einem effektiven Ladungstransfer vom PVK zum TNF. Durch die geringere Anregungsenergie wird die Absorption in den optischen Spektralbereich verschoben, so dass der PVK:TNF-Komplex auch Absorptionsbanden im

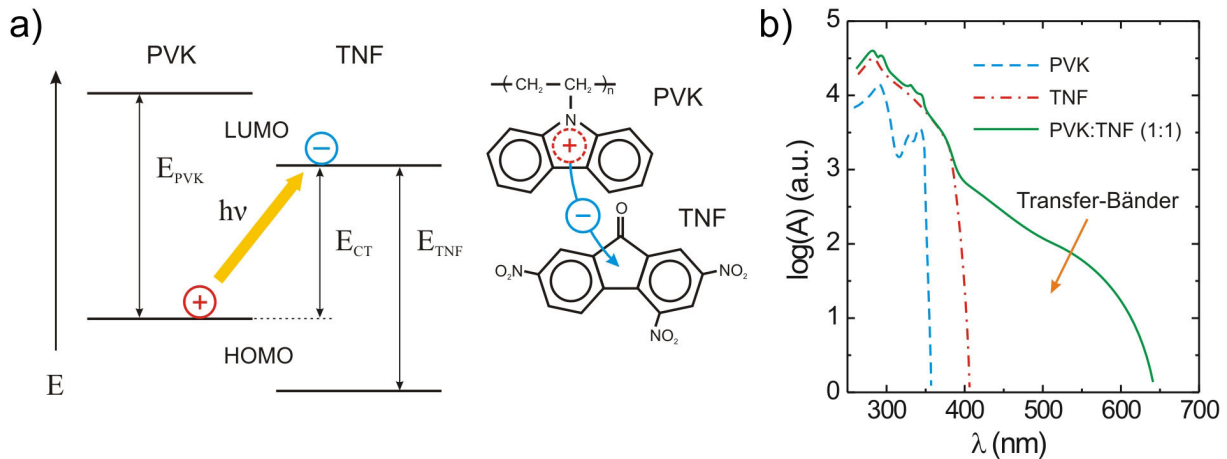


Abbildung 2.12: a) Schematische Darstellung des Ladungstransfer-Komplexes zwischen PVK und TNF. Die Anregung eines Elektrones findet vom Grundzustand des PVK in einen Anregungszustand des TNF statt (links). Effektiv geht ein Elektron vom PVK auf das TNF über, wodurch in beiden ein freier Ladungsträger entsteht (rechts). b) Durch die geringere Anregungsenergie des Elektronenüberganges weist das Absorptionsspektrum auch Bänder im sichtbaren Bereich auf (nach [LLDW67]).

Bereich des roten und gelben Lichts besitzt [Wei72] (Abbildung 2.12b). Durch die vereinfachte Ladungsträgererzeugung ist die Leitfähigkeit des PVK:TNF-Komplexes um einige Größenordnungen höher als die von intrinsischem PVK [Sch71]. Der Komplex besitzt außerdem ein ambipolares, d.h. p- und n-leitendes Verhalten, bei dem Löcher entlang des PVK driften, während Elektronen durch das TNF transportiert werden [Gil72].

Eine dritte Möglichkeit der Generation von freien Ladungsträgern ist die extrinsische Erzeugung und anschließende Injektion. Bei diesem Prozess wird das PVK mit einem Farbstoff gemischt [MAT72, SI72, KKHL01, DWG04] und durch diesen lichtempfindlich gemacht. Die Anregung findet durch Absorption im Farbstoff statt und an Stelle einer Rekombination unter Strahlungsaussendung tritt ein Transfer eines Elektrons vom PVK in den Farbstoff auf. Im PVK bleibt ein positiv geladenes Karbazol-Kation zurück, das für den Ladungstransport zur Verfügung steht. Dieses Prinzip der extrinsischen Ladungserzeugung und Injizierung wird in der Farbstoff-Solarzelle ausgenutzt, bei der das PVK als Transportmaterial den Abtransport der im Farbstoff erzeugten Ladungsträger übernimmt (vgl. Kapitel 2.1.1).

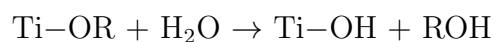
2.3 Strukturierung durch Sol-Gel-Synthese

2.3.1 Der Sol-Gel-Prozess

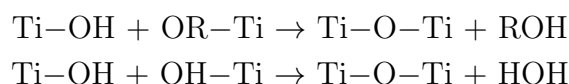
Die Herstellung dünner Schichten aus TiO_2 mit definierter Morphologie setzt eine Kontrolle der bei der Schichtpräparation entstehenden Strukturen voraus. Eine Möglichkeit dazu bietet der Sol-Gel-Prozess, bei dem aus chemischen Vorstufen über eine anorganische Polymerisationsreaktion metalloxidische und keramische Verbindungen oder Hybridmaterialien entstehen. Die als Prekursoren bezeichneten chemischen Vorstufen reagieren in einer Lösung zu feinsten Teilchen mit einer Größe im Nanometerbereich, den sogenannten Solen. Durch Vernetzung dieser Teilchen bilden sich komplexere Strukturen, die Gele, die durch entsprechende Behandlung zu Pulvern, Fasern oder Schichten weiterverarbeitet werden können. Dieser Ansatz ermöglicht die Synthese einer Vielzahl von Materialien, wobei in der Vergangenheit insbesondere die Herstellung von SiO_2 und Metalloxiden wie ZnO , TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 und Al_2O_3 Bedeutung erlangt hat [HW90].

Ursprünglich zum Erhalt von Pulvern mit großer Reinheit bei einer geringen Prozess Temperatur angewandt, findet der Sol-Gel-Prozess heute auch wegen der vielfältigen Möglichkeiten der kontrollierten Strukturierung zunehmendes Interesse. Insbesondere die Motivation der Herstellung von hochporösem SiO_2 hat eine Vielzahl von neuen Entwicklungen initiiert [BTP95, TP95, LPM97, TFC⁺97, ZHF⁺98b, YDZ⁺98]. Aufgrund der Größe der erzeugten Strukturen im Nanometerbereich lässt sich der Sol-Gel-Prozess den Methoden der Nanotechnologie zuordnen. Die Strategie der Erzeugung von komplexen Strukturen aus kleineren Bausteinen wird dabei als „*bottom-up*“, d.h. von klein zu groß, bezeichnet.

Die Prekursoren für die Sol-Gel-Synthese sind meist Alkoxide oder anorganische Salze des Basismetalls. Ein häufig verwendeter Prekursor für die Synthese von TiO_2 ist Titantetraisopropoxid (TTIP). Durch eine Hydrolyse-Reaktion werden aus Titanalkoxiden unter Abspaltung von Alkohol Titanhydroxide:



Diese reagieren in einer Kondensationsreaktion untereinander oder mit weiteren Prekursor-Molekülen zu Metalloxid-Dimeren:



Die Dimere reagieren in einem der Polymerisation vergleichbaren Prozess weiter zu Oligomeren, welche zu kleinen Titanoxid-Partikeln weiterwachsen (Abbildung 2.13). Diese nanometergroßen Partikel bilden die Bausteine für komplexere Strukturen, die durch Vernetzung der Partikel untereinander entstehen (Gelierung). Bei entsprechender Kontrolle

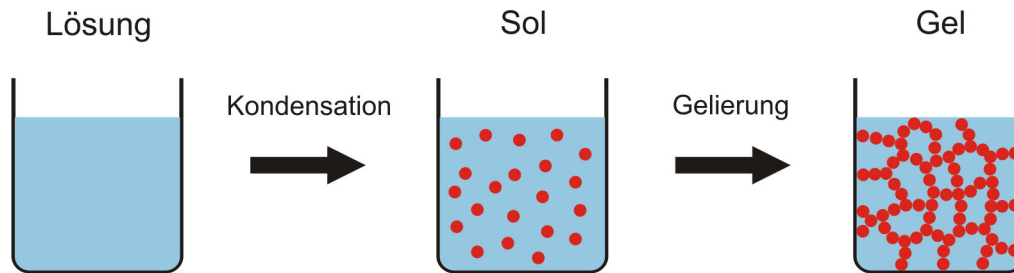


Abbildung 2.13: Prinzip des Sol-Gel-Prozesses. In einer Lösung bilden sich durch eine Kondensationsreaktion nanometergroße Partikel (Sol), die durch Vernetzung zu einem Gel werden.

des Trocknungsprozesses lassen sich durch diesen Selbstanordnungsprozess poröse Materialien mit einer Porengröße im Nanometerbereich erhalten.

Wichtige Parameter, durch die sich die Größe, Struktur und chemische Oberflächenbeschaffenheit der Strukturen steuern lässt, sind die Reaktivität des Prekursors, der Wasser- und Säuregehalt der Lösung, die Reaktionstemperatur und die Eigenschaften des Lösemittels [WY99]. Eine stark saure Umgebung kann z.B. die Geschwindigkeit der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen reduzieren und eine übermäßige Kondensation vermeiden [SH06].

2.3.2 Strukturvermittlung durch Blockcopolymer

Amphiphile Moleküle, die aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Teil bestehen, sogenannte Tenside, bilden in einer Dispersion in einem selektiven Lösemittel oberhalb einer kritischen Konzentration Mizellen. Zur Minimierung der Grenzfläche lagern sich die im Lösemittel unlöslichen Molekülteile zu einem geschlossenen Bereich zusammen, der durch die löslichen Teile gegenüber der Lösung abgeschirmt wird. Ein vergleichbares Verhalten zeigen Blockcopolymer, die aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Block bestehen. Das Lösen eines solchen Polymers in einem selektiven, nur für einen der beiden Blöcke guten Lösemittel, führt zu einem Phasenseparationsprozess und der Bildung von Mizellen. Im Gegensatz zu Tensiden, deren Mizellen eine einfache aus einem Kern und einer Hülle bestehende Kugelform besitzen, können Blockcopolymer eine Vielzahl von verschiedenen Mizellen-Morphologien ausbilden [ZE95]. Die Größe und Form der Mizellen hängt dabei von einer Vielzahl von Parametern ab: der Art der Monomere des Blockcopolymers und deren Wechselwirkung untereinander, dem Molekulargewicht, dem Blockverhältnis, dem Lösemittel und der Löslichkeit der beiden Blöcke darin, Zusätzen der Lösung wie Salze, Säuren, Basen oder Homopolymeren sowie der Prozessstemperatur [SE04, CE03].

Durch Kombination mit einem Sol-Gel-Prozess und der selektiven Inkorporation der anorganischen Nanopartikel in die Mizellen lässt sich dieser Selbstanordnungsprozess ge-

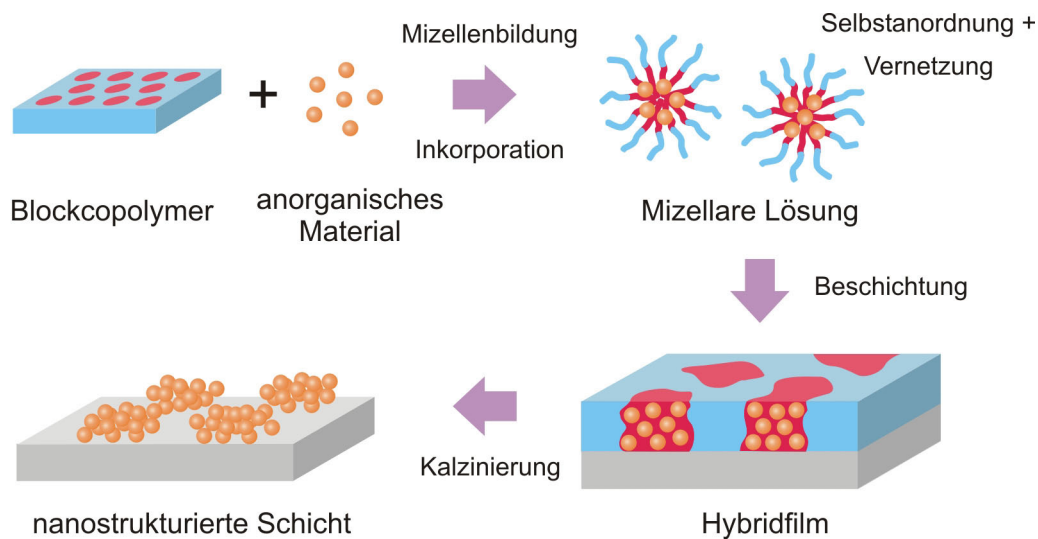


Abbildung 2.14: Prozess der Strukturierung mit einem Blockcopolymer als Strukturvermittler. Die in der simultan ablaufenden Sol-Gel-Synthese erhaltenen anorganischen Nanopartikel werden selektiv in die Mizellen des Blockcopolymers eingebunden. Durch Beschichtung der mizellaren Lösung wird ein Hybridmaterial erhalten, das nach Entfernung der Polymerkomponenten eine nanostrukturierte dünne Schicht bildet.

zielt zur Strukturierung nutzen (Abbildung 2.14). Gegenüber Tensiden bietet die Verwendung von Blockcopolymeren dabei einige Vorteile [SICGS03]. Durch die größere Vielfalt an Mizellen-Morphologien lässt sich eine wesentlich größere Breite an Strukturen realisieren und durch chemische Modifikation bzw. „Maßschneidern“ des Blockcopolymers (Blocklängen, Blockverhältnis, Struktur der Monomere) können diese den Erfordernissen gezielt angepasst werden.

Um eine geordnete Struktur der anorganischen Schicht zu erhalten, müssen zwei Voraussetzungen während der Synthese erfüllt sein [SICGS03]:

1. Die Bildung einer geordneten Textur des strukturvermittelnden Polymers durch einen Selbstanordnungsprozess in der Lösung und während der Schichtbildung.
2. Die Übertragung der Textur auf das anorganische Material durch selektive Inkorporation von Nanopartikeln in einen der beiden Blöcke.

Dabei spielen drei fundamentale Wechselwirkungen eine Rolle: die Wechselwirkung der beiden Blöcke untereinander sowie mit dem Lösemittel (Mizellenbildung), die Wechselwirkung des Polymers mit den anorganischen Nanopartikeln (Inkorporation), sowie die Wechselwirkung der Nanopartikel untereinander (Vernetzung). Der Erhalt einer hybriden Phase mit definierter Struktur ist demnach eine Frage der Kontrolle eines thermodynamischen und kinetischen Gleichgewichts zwischen verschiedenen Prozessen (Abbildung 2.15). Die Mizellenbildung des Blockcopolymers lässt sich über die oben beschriebenen Parame-

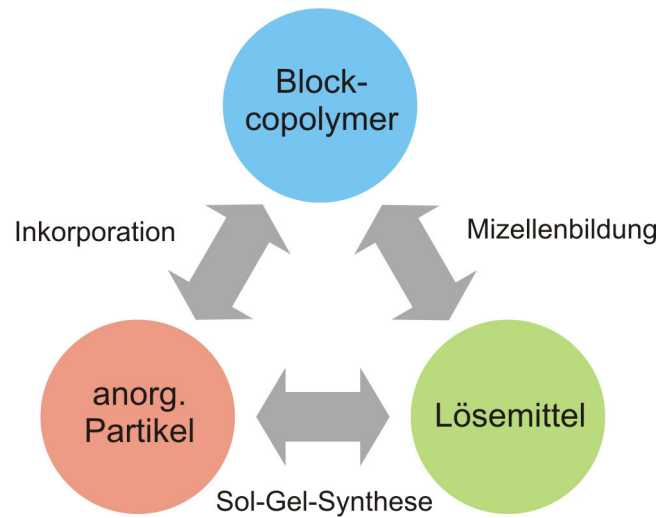


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der gegenseitigen Wechselwirkungen zwischen der Sol-Gel-Lösung, dem strukturvermittelnden Blockcopolymer und den anorganischen Nanopartikeln.

ter kontrollieren. Die Inkorporation der Nanopartikel setzt die Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen dem Polymer und dem anorganischen Material voraus. Zhao et al. erklärten die Bindung anorganischer Nanopartikel an Ethylenoxid-Ketten durch Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen in Kombination mit elektrostatischen und van-der-Waals-Wechselwirkungen, wobei die Bindung durch eine saure Umgebung und die Präsenz von Chlorid-Ionen katalysiert wird [ZHF⁺98a]. Daraus ergibt sich die Bedeutung von Salzsäure als Katalysator des Inkorporationsprozesses und deren Konzentration bildet einen zusätzlichen Parameter zur Steuerung des Systems.

Der Syntheseprozess beginnt mit der Zugabe des selektiven Lösemittels und dem Prekursor zur Lösung des strukturvermittelnden Blockcopolymers. Infolge der Erhöhung der Grenzflächenenergie bildet das Polymer Mizellen aus, die in einem dynamischen Gleichgewichtsprozess fusionieren und wieder auseinanderbrechen. Gleichzeitig bilden sich aus dem Prekursor oxidische Nanopartikel, die selektiv in den hydrophilen Block des Polymers eingebunden werden. Die Inkorporation stört das Gleichgewicht aus Fusion und Trennung, da sich bei einer Fusion Brückenbindungen zwischen den eingeschlossenen Nanopartikeln ausbilden können, die auch die Mizellen chemisch aneinander binden. Dies resultiert in einer zunehmenden Vernetzung der Mizellen und der Bildung komplexer Mizellmorphologien. Eine entscheidende Bedeutung kommt bei diesem Prozess dem Wassergehalt der Lösung zu. Wasser, entweder direkt der Lösung zugegeben oder aus der Atmosphäre aufgenommen, hydrolysiert die anorganischen Komponenten, macht diese hydrophil und verstärkt die Wechselwirkung mit dem hydrophilen Block des Polymers [SIS00, SISL⁺01]. Gleichzeitig fördert Wasser die Kondensationsreaktion, was durch Regulierung des Säuregehalts der Lösung ausgeglichen werden kann. Dazu verstärkt Wasser die Mizellenbildung des

Blockcopolymer und führt zu einer definierteren Phasenseparationsstruktur. Als Ergebnis dieses komplexen Kräftegleichgewichts resultieren in Abhängigkeit der relativen Anteile der Komponenten in der Sol-Gel-Lösung unterschiedliche Morphologien der Mizellen, die die Grundlage der Struktur in der festen Schicht bilden.

Durch Beschichtungstechniken wie Lösungsgießen, Rotationsbeschichtung oder Tauchbeschichtung wird die mizellare Lösung in eine feste Schicht überführt. Dabei wird die Lösung homogen auf dem Substrat verteilt und beginnt dort zu Trocknen. Mit der Trocknung des Lösemittels setzt ein Selbstanordnungsprozess der Mizellen ein [BLSF99]. Bei diesem stehen zwei gegenläufige Prozesse miteinander in Konkurrenz: einerseits das Bestreben des Blockcopolymer, die thermodynamisch favorisierte Phasenseparationsstruktur einzunehmen, andererseits die Vernetzung der Nanopartikel, die die Freiheit der Mizellen einschränkt. Je nach Dominanz eines Prozesses ergibt sich eine mehr oder weniger geordnete hybride Phase aus anorganischen Nanopartikeln eingeschlossen in eine polymere Matrix. Dominiert die Vernetzung, resultieren Strukturen mit geringer oder ohne feste Ordnung [MLB⁺99, WOD⁺05]. Dominiert die Selbstanordnung der Mizellen, können Materialien mit hochgradiger Ordnungssymmetrie erhalten werden. Deren Morphologien sind vielfältig und reichen von porösen Systemen mit kristalliner Ordnung [ZHF⁺98b, CSIG⁺03, GPO⁺05] über zylinderförmige Teilchen [TFC⁺97, KSR⁺05] bis zu exotischen Formen wie Flocken, Vesikeln und Drähten [CG06]. Der Zusammenhang zwischen den Präparationsbedingungen und der erhaltenen Morphologie kann dabei in einem Phasendiagramm zusammengefasst werden, dass als freie Parameter die relativen Anteile der Komponenten der Sol-Gel-Lösung enthält. Abbildung 2.16 zeigt ein solches Diagramm für die Synthese von TiO₂-Strukturen mit dem System Polystyrol-*block*-Polyethylenoxid (PS-*b*-PEO)/TTIP/HCl.

Der letzte Schritt auf dem Weg zur nanostrukturierten TiO₂-Schicht ist die Entfernung der Polymermatrix aus dem Hybridfilm. Die Möglichkeiten dazu umfassen die Kalzinierung, die Extraktion mit einem Lösemittel oder die Bestrahlung mit UV-Licht. Bei der Entfernung tritt eine Verdichtung und Verfestigung der TiO₂-Strukturen durch weitere Kondensationsreaktionen zwischen den Partikeln auf. Gleichzeitig werden die Strukturen durch die Entfernung der stabilisierenden Matrix vertikal komprimiert, so dass z.B. Porenstrukturen oftmals elliptische Querschnitte aufweisen [CSIG⁺03]. Bei der Extraktion mit einem Lösemittel ist gleichzeitig eine chemische Modifikation der Oberflächen möglich, die zu deren Funktionalisierung genutzt werden kann.

Besondere Bedeutung hat die Kalzinierung, da sie einfach zu realisieren ist und mit der Überführung des TiO₂ in eine kristalline Modifikation kombiniert werden kann. Im Allgemeinen liegt das im Sol-Gel-Prozess erhaltene TiO₂ in amorpher Form vor und geht erst bei einer Temperaturbehandlung in eine kristalline Phase über. Temperatur und Zeit können bei der Kalzinierung so gewählt werden, dass die Polymere restlos entfernt

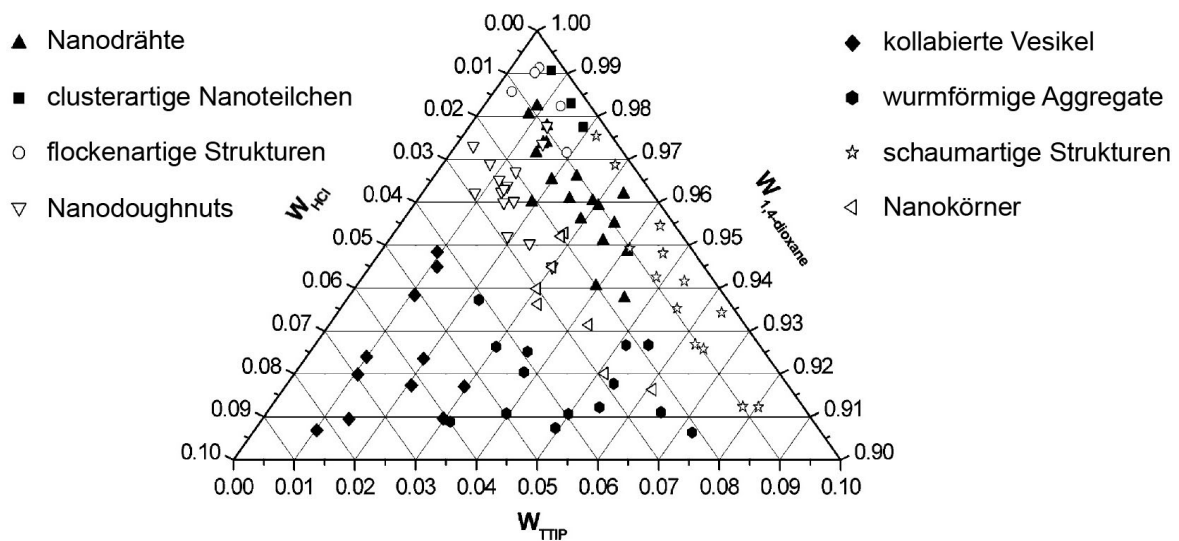


Abbildung 2.16: Phasendiagramm des Sol-Gel-Systems PS-*b*-PEO/TTIP/HCl. Der PS-*b*-PEO-Anteil ist als Lösungsmenge in 1,4-Dioxan bei einer Konzentration von 10 mg/ml dargestellt. In Abhängigkeit der Zusammensetzung der Lösung wird eine Vielzahl verschiedener TiO₂-Morphologien erhalten (aus [CG06]).

werden, das TiO₂ in eine kristalline Phase übergeht und die Morphologie der Schichten erhalten bleibt. Während zur Entfernung von Polymeren meist Temperaturen unterhalb von 400 °C ausreichend sind, gibt es keine allgemein gültige Temperatur für den Phasenübergang des TiO₂. Im Falle von sol-gel-prozessierten dünnen Schichten wird dieser wesentlich durch das zur Strukturierung verwendete Polymer, die Größe der Nanopartikel sowie chemische Zusätze wie Dotierstoffe bestimmt. Meist tritt die Kristallisation des TiO₂ bei Temperaturen um 400 °C auf [GSIC⁺03, BLDA06, ZZT⁺06, KGHWM08], jedoch wurden auch direkt aus der Synthese bei Raumtemperatur kristalline Phasen erhalten [GCJ97, KED⁺07, LHY⁺09] sowie Übergänge bei höheren Temperaturen beobachtet [DKK⁺03].

2.4 Röntgen- und Neutronenstreuung

Die Verfahren der Röntgen- und Neutronenstreuung bilden einen wesentlichen Teil der in dieser Arbeit zur Charakterisierung verwendeten Methoden. Dieses Kapitel stellt die Grundlagen der Streuung an kristallinen und nanoskaligen Strukturen vor und beschreibt die zur Auswertung der Daten anwendbaren Konzepte. Kapitel 2.4.1 gibt zunächst eine Einführung in die Streuung an periodischen Strukturen. Anschließend geht Kapitel 2.4.2 näher auf die spekulare Streuung im Bereich der Totalreflexion ein und stellt das Prinzip der Reflektivitätsmessung vor. Kapitel 2.4.3 behandelt die diffuse Streuung an einer zweidimensionalen Anordnung von streuenden Objekten, wie sie in strukturierten dünnen Schichten vorgefunden wird.

Die Formalismen der einzelnen Methoden werden anhand der Streuung von Röntgenstrahlung dargestellt und gelten äquivalent für die Streuung von Neutronen, wenn diese als Welle betrachtet und die Elektronendichte durch die Streulängendichte des Kerns ersetzt werden.

2.4.1 Streuung an periodischen Strukturen

Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen, die durch eine periodische Oszillation des Wellenvektors \vec{E} am Ort \vec{r} beschrieben werden können:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_0 \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}). \quad (2.11)$$

\vec{E}_0 ist die Amplitude des elektrischen Feldes und \vec{k} der Wellenvektor, der die Ausbreitungsrichtung angibt. Trifft eine solche Welle auf ein Atom, so wird dieses zu einer Dipolschwingung angeregt und die dadurch beschleunigten Ladungen emittieren Sekundärwellen gleicher Phase wie die einfallende Primärwelle. Zwischen den Sekundärwellen verschiedener Atome tritt Interferenz auf und es ergeben sich Beugungserscheinungen, die experimentell beobachtet werden können.

Eine schematische Darstellung eines solchen Prozesses zeigt Abbildung 2.17. Eine monochromatische Röntgenwelle mit dem Wellenvektor \vec{k}_i trifft auf zwei punktförmige Streuzentren A und B, die durch einen Abstandsvektor \vec{d} getrennt sind. Diese lenken die einfallende Welle um einen Winkel Ψ in die Richtung \vec{k}_f ab. Der Differenzbetrag zwischen \vec{k}_f und \vec{k}_i ist der Streuvektor \vec{q} :

$$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i. \quad (2.12)$$

Für den Fall, dass durch den Streuprozess keine Energie übertragen wird, gilt $|\vec{k}_f| = |\vec{k}_i|$, was als elastische Streuung bezeichnet wird. Für den Betrag des Streuvektors ergibt sich aus geometrischen Überlegungen

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\Psi}{2}. \quad (2.13)$$

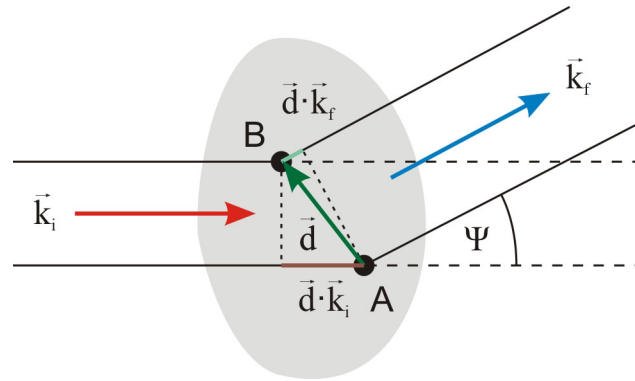


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung des Streuprozesses. Die einfallende Welle mit dem Wellenvektor \vec{k}_i wird an den Streuzentren A und B um einen Winkel Ψ abgelenkt. Die gestreute Welle besitzt den Wellenvektor \vec{k}_f .

Der Gangunterschied zwischen zwei gestreuten Wellen Δ berechnet sich nach Abbildung 2.17 als

$$\Delta = \vec{d} \cdot \vec{k}_f - \vec{d} \cdot \vec{k}_i = \vec{d} \cdot \vec{q}. \quad (2.14)$$

Ist Δ ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge, tritt konstruktive Interferenz auf und es wird ein Beugungsmaximum beobachtet. In diesem Fall gilt

$$2d \sin \frac{\Psi}{2} = n\lambda. \quad (2.15)$$

mit dem Abstand der Streuzentren $d = |\vec{d}|$ und einer ganzen Zahl n . Diese Beziehung stellt auf einfache Weise einen Zusammenhang zwischen dem Streuwinkel Ψ und der korrespondierenden strukturellen Länge d her und ist daher von zentraler Bedeutung für die Auswertung von Streubildern.

Sind die Streuzentren auf den Plätzen eines kristallinen Gitters mit dem Netzebenenabstand d_{hkl} angeordnet, wird Gl. 2.15 zur Bragg-Gleichung

$$2d_{hkl} \sin \Theta = n\lambda \quad \text{mit} \quad \Theta = \frac{\Psi}{2}. \quad (2.16)$$

Die Positionen der Streumaxima sind eindeutig durch die Anordnung der Streuzentren festgelegt. Die Amplitude der gestreuten Strahlung $A(\vec{q})$ ergibt sich aus der Elektronendichteverteilung $\rho(\vec{r})$ des streuenden Objekts durch eine Fouriertransformation:

$$A(\vec{q}) = A_0 \int_V \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.17)$$

A_0 ist die Streuamplitude eines einzelnen Elektrons. Die gemessene Intensität $I(\vec{q})$ entspricht dem Betragsquadrat der Streuamplitude. Verfügt das streuende Objekt über ein Symmetriezentrum, so lässt sich $I(\vec{q})$ ausdrücken als [GF55]

$$I(\vec{q}) = I_0(\vec{q})S(\vec{q})^2. \quad (2.18)$$

$I_0(\vec{q})$ ist die zu A_0^2 proportionale Streuintensität und die Größe $S(\vec{q})$ wird als Strukturfaktor bezeichnet. Dieser entspricht dem Verhältnis der Gesamtstreuamplitude $A(\vec{q})$ des Objektes zur Amplitude der durch ein einzelnes Elektron unter identischen Bedingungen gestreuten Intensität.

2.4.2 Spekulare Streuung im Bereich der Totalreflexion

Für sehr kleine Einfallswinkel sind die Beugungseffekte durch kristalline Gitterstrukturen vernachlässigbar und es wird eine Beschreibung des Streuprozesses unter Verwendung von optischen Größen möglich. Das Medium wird durch einen komplexen Brechungsindex n beschrieben, der durch

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (2.19)$$

mit dem Dispersionsterm

$$\delta(\vec{r}) = \frac{e^2 \lambda^2}{8\pi^2 m_e c^2 \epsilon_0} \rho_m(\vec{r}) \sum_{k=1}^Z \frac{f_k^0 + f_k'(E)}{M_k} \quad (2.20)$$

und dem Absorptionsterm

$$\beta(\vec{r}) = \frac{e^2 \lambda^2}{8\pi^2 m_e c^2 \epsilon_0} \rho_m(\vec{r}) \sum_{k=1}^Z \frac{f_k''(E)}{M_k} \quad (2.21)$$

gegeben ist [Fei89]. Hierbei ist c die Lichtgeschwindigkeit, e die Elementarladung, m_e die Elektronenmasse, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante, $\rho_m(\vec{r})$ die Massendichte am Ort \vec{r} , λ die Wellenlänge und M_k die relative Atommasse des k -ten Atoms. Die Summation erfolgt über alle Atome in der Elementarzelle. f_j' und f_j'' sind die Dispersionskorrekturen in der Dipolnäherung des Atomformfaktors [Wil92]. Die Dispersion wird für das k -te Atom in der Elementarzelle in der Form

$$f_k(\vec{q}, \lambda) = f_k^0(\lambda) + f_k'(\lambda) + i f_k''(\lambda) \quad (2.22)$$

dargestellt. Für kleine \vec{q} kann f_k^0 durch die Elektronenanzahl Z_k angenähert werden.

Aus Gl. 2.19 folgt, dass der Brechungsindex eines Mediums für Röntgenstrahlung kleiner als Eins ist, so dass bei einem hinreichend kleinen Einfallswinkel Totalreflexion an einer Grenzfläche zu Vakuum auftritt. Dieser kritische Winkel für Totalreflexion α_c ist für kleine Winkel mit hinreichender Genauigkeit durch die Dispersion gegeben:

$$\alpha_c \approx \sqrt{2\delta}. \quad (2.23)$$

α_c ist eine materialspezifische Größe, die über Gl. 2.20 direkt mit der Massendichte zusammenhängt. Folglich kann α_c zur Bestimmung der Dichte und Zusammensetzung unbekannter Materialien verwendet werden.

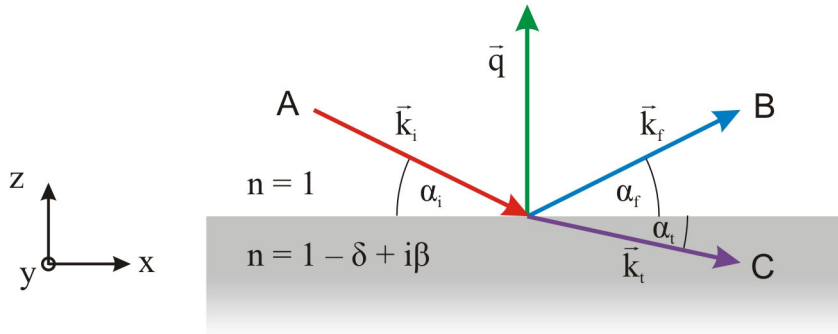


Abbildung 2.18: Geometrie der spekularen Streuung. Der einfallende Strahl A wird an der Grenzfläche zu einem Medium mit dem Brechungsindex $n = 1 - \delta + i\beta$ in einen spekulär reflektierten Strahl B und einen transmittierten Strahl C aufgespalten. Es gilt $\alpha_i = \alpha_f$ und $\alpha_t < \alpha_f$.

Im Fall spekulärer Streuung ist der Einfallswinkel gleich dem Ausfallswinkel und der Streuvektor besitzt nur eine Komponente in z -Richtung senkrecht zur Probenoberfläche (Abbildung 2.18). Folglich tritt in der x - y -Ebene eine Mittelung auf und gemessene Reflektivitäten enthalten nur Informationen über vertikale Größen wie Schichtdicken, Rauigkeiten und Dichteprofile.

Ein Beispiel einer Reflektometrieurve zeigt Abbildung 2.19. Für sehr kleine Einfallswinkel $0 < \alpha_i < \alpha_c$ wird die eingestrahlte Intensität total reflektiert, jedoch erreicht der gemessene Reflektivitätswert nur für gegen Null gehenden Einfallswinkel den Maximalwert Eins. Ein Teil der einfallenden Strahlung wird selbst unterhalb des Grenzwinkels in der Probenoberfläche absorbiert, dies zeigt sich als ein leichter Reflektivitätsabfall. Bei Erreichen des Grenzwinkels α_c kann die Strahlung in das Volumen der Probe eindringen und die reflektierte Intensität fällt mit weiter steigendem Einfallswinkel sehr schnell ab. Für eine einfache Grenzfläche Vakuum-Medium lässt sich der Intensitätsabfall durch eine Potenzfunktion $I \propto q_z^{-4}$ beschreiben, komplizierter ist der Sachverhalt jedoch beim Vorliegen eines Schichtsystems mit zwei oder mehr Grenzflächen. In diesem Fall wird Strahlung nicht nur an der obersten, sondern auch an allen anderen Grenzflächen reflektiert. Zwischen den reflektierten Strahlen aller Schichten treten Interferenzen auf, was in periodischer Abhängigkeit vom Einfallswinkel zu einer Erniedrigung der gemessenen Reflektivität führt. Diese Oszillationen werden Kiessig-Oszillationen genannt und ihre Periodenlänge Δq_z ist direkt mit der Schichtdicke d verknüpft [Kie30]:

$$d = \frac{2\pi}{\Delta q_z} \approx \frac{\lambda}{2 \sin(\Delta\Theta)} \quad (2.24)$$

Die Kiessig-Oszillationen mehrerer Schichten überlagern sich in der Messkurve, was zu Schwebungen und komplexen Verläufen führen kann.

Die Reflektivität eines Schichtsystems aus N Schichten kann mit einem von Parratt entwickelten Rekursionsansatz berechnet werden [Par54]. Jede Schicht j ist durch eine

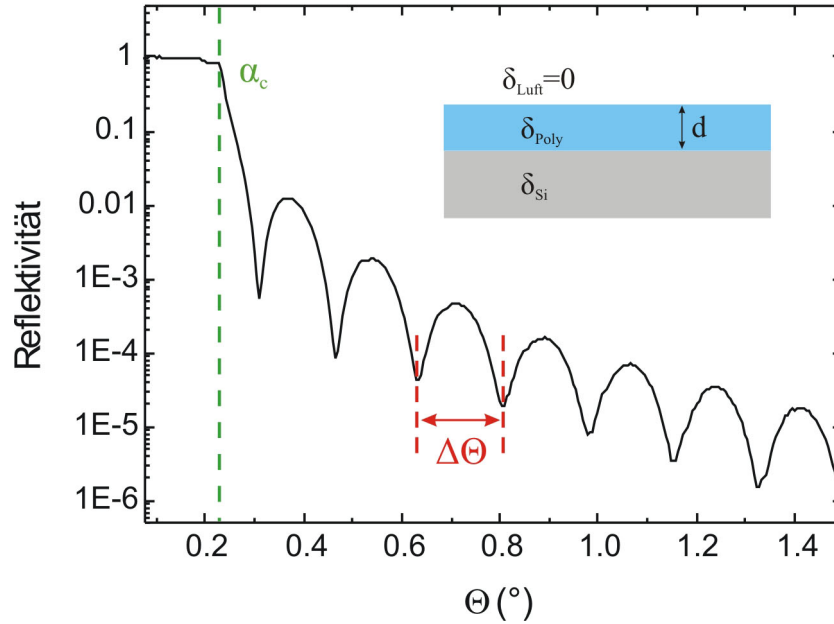


Abbildung 2.19: Reflektivitätskurve eines 25 nm dicken Polymerfilms auf einem Siliziumsubstrat. Oberhalb des kritischen Winkels α_c fällt die Reflektivität schnell ab und wird durch Oszillationen moduliert, die mit der Dicke der Schicht d korreliert sind.

Dicke d_j und einen Brechungsindex n_j charakterisiert. Die Schicht mit $j = 1$ bildet das Vakuum, aus dem der einfallende Strahl kommt, die Schicht mit $j = N + 1$ das halbunendlich ausgedehnte Substrat. An jeder der als glatt angenommenen Grenzflächen in einer Tiefe $z_j = z_{j-1} - d_j$ treten Reflexion und Transmission des einfallenden Strahls auf (Abbildung 2.20). Das Verhältnis der Amplituden X_j der reflektierten Welle R_j und der transmittierten Welle T_j in der Schicht j ist dann durch die Rekursionsformel

$$X_j = \frac{R_j}{T_j} = \frac{r_{j,j+1} + X_{j+1} \exp(2ik_{z,j}z_j)}{1 + r_{j,j+1} + X_{j+1} \exp(2ik_{z,j}z_j)} \quad (2.25)$$

gegeben. $k_{z,j}$ bezeichnet darin die z -Komponente des Wellenvektors in der Schicht j

$$k_{z,j} = k_{z,j}^i = k_{z,j}^f = k_1 \sqrt{n_j^2 - (\cos \alpha_i)^2} \quad (2.26)$$

mit dem Betrag des Wellenvektors im Vakuum k_1 . Weiterhin gehen in Gl. 2.25 die Fresnel-Koeffizienten für Reflexion an einer glatten Grenzfläche

$$r_{j,j+1} = \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{k_{z,j} + k_{z,j+1}} \quad (2.27)$$

ein. Für ein halbunendlich ausgedehntes Substrat tritt an der Unterseite keine Reflexion auf, so dass $R_{N+1} = 0$ ist. Von dieser Startbedingung ausgehend können alle weiteren X_j berechnet werden. Die spekular reflektierte Intensität $I_{\text{spek}} = |R_1|^2$ ergibt sich dann nach

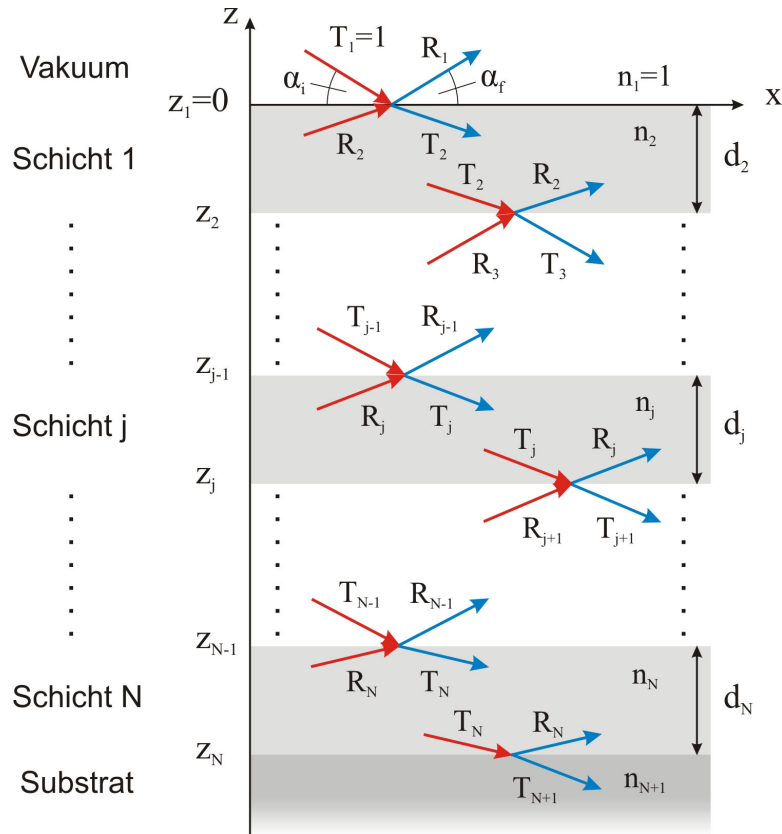


Abbildung 2.20: Schematische Darstellung eines Schichtsystems aus $N+1$ Schichten mit N Grenzflächen. An jeder Grenzfläche treten Reflexion und Transmission des einfallenden Strahls auf.

N Iterationen unter Verwendung von

$$\begin{aligned}
 R_{j+1} &= \frac{1}{t_{j,j+1}} T_j r_{j+1,j} \exp[-i(k_{z,j+1} + k_{z,j})z_j] + R_j \exp[-i(k_{z,j+1} - k_{z,j})z_j] \\
 T_{j+1} &= \frac{1}{t_{j,j+1}} T_j \exp[i(k_{z,j+1} + k_{z,j})z_j] + R_j r_{j+1,j} \exp[i(k_{z,j+1} - k_{z,j})z_j]
 \end{aligned} \tag{2.28}$$

mit dem Fresnel-Koeffizienten $t_{j+1,j} = 1 + r_{j+1,j}$ der Grenzschicht j [Tol99].

Bei der bisherigen Betrachtung wurden glatte Grenzflächen zwischen den Schichten angenommen. In realen Systemen treten jedoch Rauigkeiten an Grenzflächen auf, die über einen makroskopischen Bereich betrachtet einen kontinuierlichen Übergang des Brechungsindex bewirken. Mathematisch beschrieben werden Rauigkeiten durch eine Verteilungsfunktion der Abweichung des Höhenprofils von der mittleren Höhe [Tol99]. Im Falle einer gaussförmigen Verteilung

$$p_j(h_j) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \exp\left(-\frac{h_j^2}{2\sigma_j^2}\right) \tag{2.29}$$

nimmt das Profil des Brechungsindex die Form einer Fehlerfunktion an:

$$n_j(z) = \frac{n_j + n_{j+1}}{2} - \frac{n_j - n_{j+1}}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{z - z_j}{\sqrt{2}\sigma_j}\right) \tag{2.30}$$

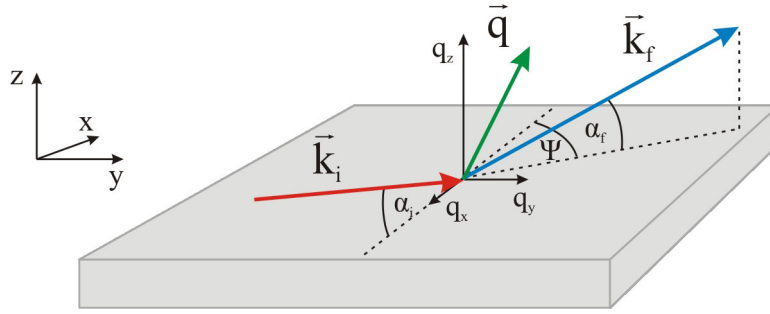


Abbildung 2.21: Dreidimensionale Streugeometrie der diffusen Streuung. Der in der x - z -Ebene einfallende Strahl wird aus dieser heraus um einen Winkel Ψ gestreut und es gilt $\alpha_f \neq \alpha_i$. Der Streuvektor hat folglich drei von Null verschiedene Komponenten q_x , q_y und q_z .

mit

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-t^2) dt. \quad (2.31)$$

Für relativ zur Schichtdicke geringe Rauigkeiten behält Gl. 2.25 ihre Gültigkeit, wenn die Fresnel-Koeffizienten $r_{j,j+1}$ durch den Névo-Croce-Faktor $\exp(-2\sigma_j^2 k_{z,j} k_{z,j+1})$ modifiziert werden [NC80]:

$$\tilde{r}_{j,j+1} = r_{j,j+1} \exp(-2\sigma_j^2 k_{z,j} k_{z,j+1}). \quad (2.32)$$

Für sehr raue Grenzflächen existieren weitere Modelle, die den Verlauf des Brechungsindexprofils z.B. durch Zerlegung in eine Vielzahl von Unterschichten beschreiben [Tol99].

2.4.3 Diffuse Streuung im Bereich der Totalreflexion

Streuung tritt nicht nur in der durch den einfallenden und spekulär reflektierten Strahl definierten Ebene auf, sondern kann auch seitlich davon beobachtet werden. Diese laterale Streuung wird als diffuse Streuung bezeichnet. Der Streuvektor der diffusen Streuung besitzt im Allgemeinen drei von Null verschiedene Komponenten, die in einem Koordinatensystem, in der die x - y -Ebene durch die Probenoberfläche definiert wird, wie folgt ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} q_x &= \frac{2\pi}{\lambda} (\cos \alpha_f \cos \Psi - \cos \alpha_i) \\ q_y &= \frac{2\pi}{\lambda} (\cos \alpha_f \sin \Psi) \\ q_z &= \frac{2\pi}{\lambda} (\sin \alpha_f + \sin \alpha_i). \end{aligned} \quad (2.33)$$

α_i ist der Winkel des einfallenden Strahls bezüglich der Probenoberfläche und α_f und Ψ die Streuwinkel in der Reflexionsebene bzw. senkrecht dazu (Abbildung 2.21). Folglich wird die diffuse Streuung nicht nur durch Größen der Probe senkrecht zur Probenoberfläche bestimmt, sondern enthält auch Informationen über laterale Größen.

Im Folgenden soll die diffuse Streuung eines Ensembles aus N streuenden Objekten betrachtet werden, die zweidimensional in einer Ebene angeordnet sind und statistische Verteilungen von Größe und Abstand aufweisen. Diese Objekte können sowohl Teilchen auf einem Substrat als auch Einschlüsse oder Hohlräume in einer Schicht sein.

Die gesamte durch das System gestreute Intensität ergibt sich als Summe aus einem kohärenten und einem diffusen Beitrag [RLL⁺04]:

$$I(\vec{q}) = I_{\text{koh}}(\vec{q}) + I_{\text{diff}}(\vec{q}) \quad (2.34)$$

Der kohärente Term ist das Produkt aus dem Quadrat des mittleren Formfaktors der streuenden Teilchen $F(\vec{q})$ und der Interferenz-Funktion $S(\vec{q})$:

$$I_{\text{koh}}(\vec{q}) = S(\vec{q}) |F(\vec{q})|^2. \quad (2.35)$$

Der Formfaktor ist die von einem Objekt mit dem Volumen V gestreute Intensität und berechnet sich in der Born-Näherung als Fouriertransformation der Elektronendichteverteilung $\rho(\vec{r})$ des Objekts:

$$F(\vec{q}) = \int_V \rho(\vec{r}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) dV. \quad (2.36)$$

Für einige Geometrien mit spezieller Symmetrie reduziert sich das dreidimensionale Integral zu einem eindimensionalen Integral oder kann sogar analytisch ausgedrückt werden, so dass eine exakte Berechnung möglich ist. Die Formfaktoren für eine Reihe von einfachen Teilchengometrien sind in Anhang A aufgelistet.

Die Interferenzfunktion beschreibt die Verteilung der streuenden Objekte in der Ebene und deren laterale Korrelation. Der einfachste Fall ist ein perfektes Gitter, bei dem die streuenden Objekte auf den jeweiligen Gitterplätzen angeordnet sind. Die Interferenzfunktion gibt dann die Lage der Bragg-Reflexe im reziproken Raum an:

$$S(\vec{q}) = \sum_n \sum_m \delta(\vec{q} - \vec{G}_{n,m}). \quad (2.37)$$

$\vec{G}_{n,m}$ ist ein Vektor des reziproken Gitters und δ eine Dirac-Funktion. In einem realen Gitter, das lokale Störungen enthält, wird δ zu einer Verteilungsfunktion und die Bragg-Reflexe besitzen eine endliche Breite und Intensität.

Eine weitere Möglichkeit der Beschreibung von streuenden Strukturen ist das Modell des Parakristalls [Hos50]. Dieses geht von einem regelmäßigen Gitter aus und führt eine Verteilungsfunktion für die Abstände der einzelnen Gitterplätze ein, so dass für große Abstände vom Ursprung die langreichweitige Ordnung verloren geht (Abbildung 2.22). Eine vollständige Beschreibung dieses Sachverhalts findet sich in [HB62].

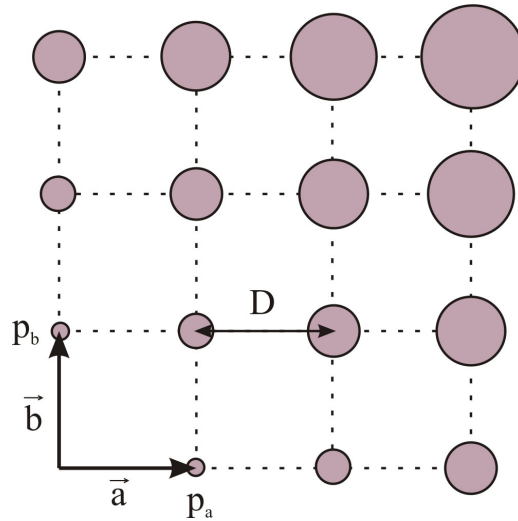


Abbildung 2.22: Schematische Darstellung eines zweidimensionalen Parakristalls. Die Kreise markieren den mit zunehmendem Abstand vom Ursprung größer werdenden Aufenthaltsort.

Wird die Verteilung der Gitterabstände x im Parakristall durch eine Gauss-Funktion

$$p(x) = \frac{1}{\omega\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-D)^2}{2\omega^2}\right] \quad (2.38)$$

mit einer Standardabweichung ω und einem Zentralwert D beschrieben, ergibt sich die Interferenzfunktion zu

$$S(\vec{q}) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \phi^n \cos(nu) = \frac{1 - \phi^2}{1 + \phi^2 - 2\phi \cos(u)} \quad (2.39)$$

mit der Größe

$$\phi = \exp(-\pi q^2 \omega^2).$$

Im Gegensatz zu lokalen Störungen, die nur eine Verringerung der Intensität der Bragg-Reflexe mit zunehmender Ordnung bewirken, resultiert der Verlust der langreichweitigen Ordnung auch in einer mit Reflexordnung zunehmenden Verbreiterung.

Der diffuse Term der Streuintensität berücksichtigt die Größenverteilung der Objekte sowie deren Korrelation untereinander und ist gegeben durch [RLL⁺04]

$$I_{\text{diff}}(\vec{q}) = \sum_m \Phi_m(\vec{q}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_m) \quad (2.40)$$

mit dem Faktor

$$\Phi_m(\vec{q}) = \overline{[F_n(\vec{q}) - \overline{F(\vec{q})}][F_{n+m}(\vec{q}) - \overline{F(\vec{q})}]^N}. \quad (2.41)$$

Der Index N bezeichnet dabei die Mittelung über alle Objekte und $F_n(\vec{q})$ ist der Formfaktor eines Objektes n . Die Funktion $\Phi_m(\vec{q})$ ist ein Maß für die Korrelation der Streuamplituden zweier Objekte, die durch den Abstand \vec{r}_m getrennt sind. Die Summe über alle $\Phi_m(\vec{q})$ in Gl. 2.40 ergibt die gesamte, aus der Korrelation resultierende diffuse Streuung.

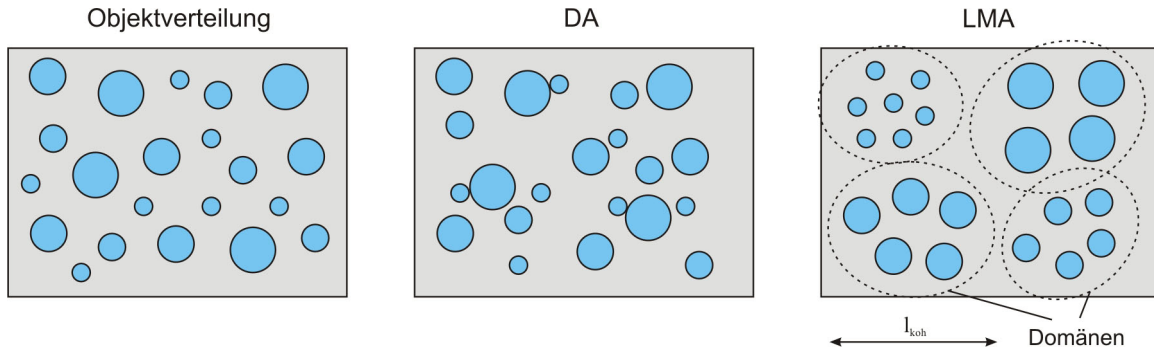


Abbildung 2.23: Objektverteilungen auf einer Probe sowie im Rahmen der entkoppelten Näherung (DA) und der lokal-monodispersen Näherung (LMA). In der LMA werden monodisperse Domänen in der Größe der Kohärenzlänge des Röntgenstrahls angenommen.

Die Korrelationen zwischen den einzelnen Objekten lassen sich in Abhängigkeit deren Größenverteilung über zwei Ansätze beschreiben: die entkoppelte Näherung (engl.: *decoupling approximation*, DA) und die lokal-monodisperse Näherung (engl.: *local monodisperse approximation*, LMA) (Abbildung 2.23). Die entkoppelte Näherung nimmt an, dass keine Korrelation zwischen Größe und Anordnung der Teilchen besteht, mit der Konsequenz, dass Überlappungen zwischen benachbarten Teilchen entstehen können. Sie ist daher nur zur Beschreibung von Systemen mit geringer Polydispersität geeignet. Die Funktion $\Phi(m)$ wird in der DA Null für alle $m \neq 0$, so dass sie sich auf den Ausdruck

$$\Phi_0(\vec{q}) = \overline{|F(\vec{q})|^2} - |\overline{F(\vec{q})}|^2 \quad (2.42)$$

reduziert.

Für polydisperse Systeme wird meist die lokal-monodisperse Näherung verwendet, in der Bereiche von der Größe der Kohärenzlänge des Röntgenstrahls angenommen werden, in denen alle Objekte die gleiche Größe haben. Die gesamte gestreute Intensität ergibt sich dann als die inkohärente Summe über alle monodispersen Subsysteme mit der Größenverteilung als Wichtungsfaktor. Die Intensität einer Domäne i ist

$$I_i(\vec{q}) = S_i(\vec{q}) |F_i(\vec{q})|^2. \quad (2.43)$$

Die inkohärente Summe über alle Domänen ist dann

$$I(\vec{q}) = \sum_i I_i(\vec{q}) \approx S(\vec{q}) \overline{|F_i(\vec{q})|^2}, \quad (2.44)$$

unter der Annahme, dass alle Domänen durch die gleiche Interferenzfunktion beschrieben werden. Für große \vec{q} gehen DA und LMA ineinander über, da der Term $\Phi_0(\vec{q})$ dann gegen Null geht.

Aufgrund des Vorhandenseins eines Substrats und einem kleinen Einfallswinkel, der nahe dem kritischen Winkel für Totalreflexion ist, treten bei der Streuung unter streifenendem Einfall zusätzliche Reflexions- und Brechungseffekte auf, die bei der Berechnung

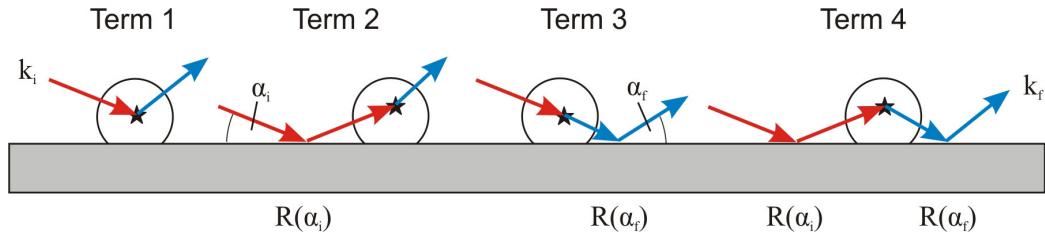


Abbildung 2.24: Schematische Darstellung der verschiedenen Streuszenarien in der DWBA-Näherung.

der gestreuten Intensität berücksichtigt werden müssen. Dies ist mit der *Distorted Wave Born Approximation* (DWBA) möglich, die die Verhältnisse einer mit streuenden Teilchen bedeckten Oberfläche als Störtheorie beschreibt [Vin82, SSGS88]. Die Reflexions- und Brechungsverhältnisse an der Grenzfläche zwischen Oberfläche und Vakuum werden als ideales System betrachtet, das durch die Rauigkeit der Teilchenauflage gestört wird.

Im einfachsten Ansatz beschreibt die DWBA den Formfaktor als Summe von vier Termen, von denen jeder ein bestimmtes Streuszenario repräsentiert (Abbildung 2.24). Der erste Term entspricht der einfachen Born-Näherung (engl.: *Born-Approximation*, BA), die anderen drei Terme enthalten jeweils eine Reflexion des einfallenden bzw. ausfallenden Strahls am Substrat. Die Strahlen aller Szenarien interferieren kohärent miteinander und führen zu folgendem effektiven Struktur-Faktor [RPM⁺99]:

$$F(\vec{q}, k_i^z, k_f^z) = F(\vec{q}, k_f^z - k_i^z) + R(\alpha_i)F(\vec{q}, k_f^z + k_i^z) + R(\alpha_f)F(\vec{q}, -k_f^z - k_i^z) + R(\alpha_i)R(\alpha_f)F(\vec{q}, -k_f^z + k_i^z) \quad (2.45)$$

Folglich hängt in der DWBA der Formfaktor nicht mehr nur von \vec{q} ab, sondern zusätzlich von den Komponenten des Wellenvektors des einfallenden bzw. ausfallenden Strahls in z -Richtung k_i^z und k_f^z . Die einzelnen Terme werden durch die jeweiligen Fresnel-Reflexionskoeffizienten $R(\alpha_i)$ bzw. $R(\alpha_f)$ gewichtet, die durch die Fresnelsche Formel

$$R = \frac{k_z - \tilde{k}_z}{k_z + \tilde{k}_z} \quad \text{mit} \quad \tilde{k}_z = -\sqrt{n_s^2 k_0^2 - |k|^2} \quad (2.46)$$

definiert sind. n_s ist darin der komplexe Brechungsindex des Substrats. Der Fresnel-Koeffizient des Substrats kann durch eine unkorrelierte Rauigkeit mit einer Standardabweichung σ auf die Form

$$R_s = R \exp(-2\sigma^2 k_z \tilde{k}_z) \quad (2.47)$$

reduziert werden [ANM01]. Wenn das Substrat mit einer Schicht der Dicke h belegt ist, wird R_s zu [ANM01]

$$R_s = \frac{r_{01} + r_{12} \exp(2i\tilde{k}_z^1 h)}{1 + r_{01} r_{12} \exp(2i\tilde{k}_z^2 h)} \quad (2.48)$$

mit den Größen

$$r_{ij} = \frac{\tilde{k}_z^i - \tilde{k}_z^j}{\tilde{k}_z^i + \tilde{k}_z^j}.$$

r_{01} und r_{12} sind die Reflektivitäten der Oberfläche der Schicht bzw. der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat. Aus Gl. 2.48 folgt, dass der Formfaktor mit den Kiessig-Oszillationen der Reflektivität moduliert ist.

Der Formfaktor innerhalb der BA ergibt sich in der DWBA mit $R(\alpha_i) = R(\alpha_f) = 0$. Folglich ist die BA nur dann gültig, wenn die Fresnel-Koeffizienten vernachlässigbar sind, was für $\alpha_i \ll \alpha_c$ bzw. $\alpha_f \ll \alpha_c$ erfüllt ist.

Der obige Ansatz verliert seine Gültigkeit, wenn die Teilchen sehr dicht gepackt sind und Reflexionseffekte nicht nur am Substrat, sondern auch an den Teilchen selbst auftreten. Ein verallgemeinerter Ansatz beschreibt daher die Grenzfläche als einen kontinuierlichen Übergang des Brechungsindex vom Vakuum zum Substrat, der durch die Teilchenaufgabe verursacht wird. In diesem Modell der geneigten Grenzfläche entspricht das Streueignis dem Übergang von einer abwärts bzw. aufwärts zu einer abwärts bzw. aufwärts gerichteten Welle in der Teilchenschicht unter Berücksichtigung von Amplitudeneffekten [LLR07].

3 Charakterisierungsmethoden

Bei der Charakterisierung der hergestellten Schichten und Schichtsysteme stand die Bestimmung von strukturellen Eigenschaften wie Aufbau, Morphologie und Zusammensetzung im Vordergrund. Dazu wurde eine Reihe von Techniken verwendet, die sich in zwei große Kategorien einteilen lassen: mikroskopische Verfahren, die Strukturen im Realraum abbilden, und Streumethoden, die Abbildungen im reziproken Raum liefern.

Die verwendeten mikroskopischen Verfahren unterscheiden sich durch die Art der Wechselwirkung mit der Probe und adressieren dadurch unterschiedliche strukturelle Eigenschaften. Optische Mikroskopie (Kapitel 3.1) diente zur schnellen Charakterisierung der hergestellten Proben und wurde zur Untersuchung auf Strukturen im Mikrometerbereich verwendet. Mittels Elektronenmikroskopie (Kapitel 3.2) wurde der Untersuchungsbereich auf die Nanometerskala erweitert und die Probenmorphologie qualitativ beurteilt. Ergänzend dazu wurde Rasterkraftmikroskopie (Kapitel 3.3) verwendet, um Oberflächenstrukturen unter Erhalt der Höheninformation abzubilden.

Da alle mikroskopischen Verfahren nur ein Abbild einer Oberfläche liefern, aus dem sich nur bedingt Rückschlüsse auf die Probenstruktur im Inneren ziehen lässt, wurden Röntgen- und Neutronenstreumethoden verwendet, um die Volumenstruktur der Schichten zu untersuchen und deren charakteristische Größen zu quantifizieren. Daneben wurde aber auch eine Vielzahl weiterer wichtiger Informationen erhalten. Mit Röntgenbeugung (Kapitel 3.4) wurden kristalline Ordnungen der Schichten bestimmt, während mit Röntgenreflektometrie (Kapitel 3.5) deren Dicke und vertikaler Aufbau gemessen wurde. Ein Hauptfokus der Arbeit lag in der Anwendung von Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall (Kapitel 3.6) zur quantitativen Charakterisierung der Nanostrukturen und der in-situ Verfolgung von Wachstumsprozessen. Neutronenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall (Kapitel 3.7) wurde ergänzend zur Bestimmung der Zusammensetzung von Kompositfilmen verwendet.

Ergänzend zur strukturellen Charakterisierung wurde UV/Vis-Spektroskopie (Kapitel 3.8) angewandt, um optische Eigenschaften der Schichtsysteme wie Absorption und Reflexion zu bestimmen.

3.1 Optische Mikroskopie

Mit optischer Mikroskopie lassen sich Strukturen mit einer Größe im Mikrometerbereich schnell und ohne großen experimentellen Aufwand untersuchen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde optische Mikroskopie vor allem zur routinemäßigen Kontrolle der Qualität des Rotationsbeschichtungsprozesses verwendet, sie kam aber auch in der strukturellen Charakterisierung zum Einsatz. Dazu wurden mit einem Mikroskop vom Typ Zeiss Axio-lab A im Auflichtmodus Aufnahmen mit verschiedenen Vergrößerungen angefertigt. Mit einem Objektivrevolver kann bei diesem Gerät zwischen fünf verschiedenen Objektiven mit unterschiedlicher Vergrößerung (1.25x, 2.5x, 10x, 50x, 100x) gewählt werden. Tabelle 3.1 fasst deren Auflösung und die Größe des abgebildeten Probenbereichs zusammen. Die Mikroskopbilder werden mit einer CCD-Kamera vom Typ KP-D50 Color der Firma Hitachi aufgezeichnet und an einen angeschlossenen Messrechner weitergegeben, wo sie von der Software Flashpoint 128 verarbeitet werden. Von den zu untersuchenden Proben wurden Bilder einer Größe 500 x 375 Pixeln oder 760 x 570 Pixeln aufgenommen und diese anschließend mit dem Bildbearbeitungsprogramm Adobe Photoshop 7.0 hinsichtlich Helligkeit und Kontrast optimiert.

Vergrößerung	Auflösung ($\mu\text{m}/\text{px}$)	Bildgröße ($\mu\text{m} \times \mu\text{m}$)
1.25x	10.4	5200 x 3900
2.5x	5.2	2600 x 1950
10x	1.3	650 x 487.5
50x	0.26	130 x 97.5
100x	0.13	65 x 48.8

Tabelle 3.1: Auflösung und Größe des abgebildeten Bereichs (Bildgröße 500 x 375 Pixel) bei verschiedenen Objektivvergrößerungen.

3.2 Rasterelektronenmikroskopie

Das optische Mikroskop ist in seiner Auflösung durch die Wellenlänge des Lichts von einigen hundert Nanometern beschränkt. In einem Elektronenmikroskop überwindet man diesen Nachteil, indem man die Eigenschaft von Elektronen ausnutzt, bei entsprechender Beschleunigung eine wesentlich kleinere Wellenlänge bis in den Ångström-Bereich zu besitzen. Ein Strahl hochenergetischer Elektronen wird auf die zu untersuchende Probe gerichtet, dort wechselwirkt dieser mit den Atomen in den obersten Lagen und durch Detektion eines charakteristischen Signals wird ein Abbild der Oberfläche erstellt.

Der Elektronenstrahl wird in einer Elektronenquelle erzeugt, diese besteht in der Regel aus einem Wolframdraht bzw. einer Wolframspitze, aus der Elektronen emittiert werden. Dies kann entweder durch Erhitzen der Kathode erreicht werden (Glühemission) oder durch Anlegen eines starken elektrischen Feld, durch das die Elektronen aus der Kathode heraustunneln (Feldemission). Die Elektronen werden anschließend auf eine Energie von einigen keV beschleunigt und mittels Elektronenlinsen zu einem Strahl fokussiert. Die Feldemission bietet dabei gegenüber der Glühemission den Vorteil, dass ein kleinerer Strahlquerschnitt erreicht wird, was eine höhere Auflösung ermöglicht.

In einem Rasterelektronenmikroskop wird der Elektronenstrahl zeilenmäßig über die Oberfläche geführt (die Oberfläche wird „abgerastert“) und die von der Probe ausgesandten Sekundärelektronen detektiert. Neben Sekundärelektronen treten auch Elektronenrückstreuung und Kathodenlumineszenz auf, jedoch werden diese meist nicht für die Bilderzeugung verwendet. Im Mikroskopbild wird jedem Bildpunkt ein Helligkeitswert in Abhängigkeit des detektierten Elektronenstromes zugeordnet. Dessen Stärke hängt nicht nur vom Material am Probenpunkt ab, sondern auch von dessen Abstand zum Detektor. Je kleiner der Abstand ist, desto mehr Elektronen können den Detektor erreichen, und desto heller erscheint der Bildpunkt. Dies resultiert in einer quasi-dreidimensionalen Abbildung der Oberfläche, die auch räumliche Tiefe erkennen lässt [RH98].

Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde bevorzugt zur Beurteilung der Morphologie der hergestellten Schichten verwendet, da diese ein schnelles Abbilden der Probenoberfläche bei gleichzeitiger Wiedergabe struktureller Details erlaubt. Die mit REM aufgenommenen Bilder sind im wesentlichen qualitativer Natur und vermitteln nur einen lokalen Eindruck, jedoch lassen sich auch strukturelle Größen wie Durchmesser und Abstände extrahieren. In Abhängigkeit von der Analysemethode können diese singulär oder über einen größeren Probenbereich gemittelt sein. Ein wesentlicher Nachteil der REM ist, dass nur laterale Größen wiedergegeben werden und Tiefeninformationen nur indirekt über die Bildhelligkeit erhalten werden können, deshalb sind für eine vollständige quantitative Charakterisierung zusätzliche Verfahren notwendig.

Die REM-Bilder wurden an Rasterelektronenmikroskopen LEO 1530 Gemini und NVision 40 der Firma Zeiss aufgenommen. Beide Geräte arbeiten im Feldemissionsmodus, folglich waren Beschleunigungsspannungen von 3 kV bzw. 5 kV ausreichend, um Aufnahmen mit hoher Auflösung bei gleichzeitiger Minimierung der Probenaufladung durch den Elektronenstrom zu erhalten. Für den Arbeitsabstand wurden Werte von 1 mm bis 5 mm gewählt, für die Blendengrößen 10 μm und 30 μm . Der Sekundärelektronenstrom wurde mit einem sogenannten Inlens-Detektor registriert, der ringförmig oberhalb der Probe angeordnet ist und hoch aufgelöste Bilder auch bei kleinen Beschleunigungsspannungen erlaubt. Die Größe der aufgenommenen Bilder beträgt 1024 x 768 Pixel. Für die Messung wurden die Proben keiner weiteren Behandlung unterzogen, insbesondere wurde keine

Beschichtung zur Ableitung des Elektronenstromes vorgenommen. Die aufgenommenen Bilder wurden mit der Software ImageJ weiterverarbeitet und analysiert. Zur Extraktion von Korrelationslängen wurden Fouriertransformationen angefertigt, wofür jeweils der gesamte zur Verfügung stehende Bildausschnitt verwendet wurde.

3.3 Rasterkraftmikroskopie

Eine wesentliche Beschränkung sowohl der optischen als auch der Elektronenmikroskopie liegt darin, dass die Abbildung nur zweidimensional erfolgt und Höheninformationen nur bedingt zugänglich sind. Dieses Problem überwindet die Rasterkraftmikroskopie (RKM), die eine dreidimensionale Abbildung von Oberflächen unter Erhalt der vollen Höheninformation erlaubt. Daneben ist mit der RKM auch eine Unterscheidung verschiedener Materialien möglich, was diese Methode insbesondere für die Charakterisierung von aus mehreren Komponenten zusammengesetzten Systemen prädestiniert [MWM02].

Die Funktionsweise der RKM beruht auf der Wechselwirkung einer sehr feinen Spitze, deren Größe nur im Bereich einiger Nanometer liegt, mit den Atomen an der Oberfläche der Probe. Dazu wird die Spitze bis auf einen sehr geringen Abstand an die Oberfläche herangefahren, so dass eine interatomare Kraftwirkung zwischen der Probenoberfläche und der Spitze besteht. Die Spitze ist an einem federnden Tastarm (Cantilever) befestigt, der durch die Kraftwirkung ausgelenkt wird. Wird die Spitze lateral über die Probe bewegt, so ändert sich die Stärke der Auslenkung mit dem Abstand zur Oberfläche. Mit Hilfe einer Nachführung, die die Auslenkung konstant hält, kann daraus ein dreidimensionales Bild der Oberfläche rekonstruiert werden.

Abbildung 3.1 zeigt den Aufbau und die Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops. Die zu untersuchende Probe wird auf einem Probenstisch befestigt, der über Piezoelemente in alle drei Raumrichtungen bewegt werden kann. Über die Bewegung in x- bzw. y-Richtung wird das Rastern, d.h. die laterale Bewegung der Spitze über die Probe, realisiert, während die Bewegung in z-Richtung der Regelung des Abstands der Spitze zur Oberfläche dient. Über der Probe befindet sich der federnde Tastarm mit der Spitze. Dessen Auslenkung wird mit Hilfe eines Lasers detektiert, der vom Tastarm auf eine positionsempfindliche Fotodiode reflektiert wird. Die an der Fotodiode gemessene Auslenkung wird an eine Steuerelektronik weitergegeben und dort in ein Höhensignal übersetzt. Über einen Regelkreis und mit Hilfe der Piezoelemente am Probenstisch wird der Abstand der Spitze zur Probe so variiert, dass die Auslenkung wieder dem konstanten Sollwert entspricht. Das gemessene Höhensignal wird gleichzeitig als Bildinformation ausgegeben, so dass beim Abtasten eines rechteckigen Probenausschnittes ein topografisches Bild der Oberfläche dieses Ausschnittes entsteht.

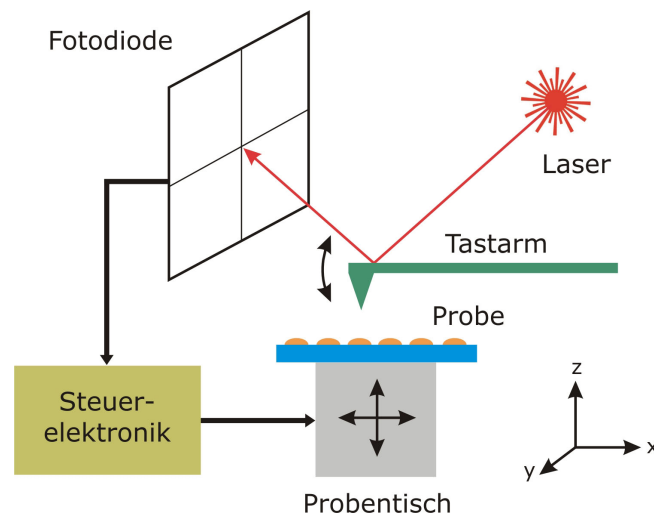


Abbildung 3.1: Aufbau und Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops. Die Probe ist auf einem über Piezoelemente beweglichen Tisch befestigt, darüber befindet sich der Tastarm mit der Spitze. Die Auslenkung des Tastarms wird über die Position des reflektierten Laserstrahls auf der Fotodiode registriert und in der Steuerelektronik in das Nachführsignal sowie die Bildinformation weiterverarbeitet.

Zur Anfertigung der RKM-Aufnahmen wurde der so genannte Nicht-Kontakt-Modus verwendet. Bei diesem wird der Tastarm mit der Spitze zu einer Schwingung knapp oberhalb seiner Resonanzfrequenz angeregt und schwingt frei über der Probe mit einer Amplitude von wenigen Nanometern. Die attraktiven Kräfte zwischen der Spitze und der Probe wirken dabei zusätzlich auf den Tastarm und verringern dessen Resonanzfrequenz, was sich in einer Reduzierung der Oszillationsamplitude niederschlägt. Durch die Nachführung wird der Abstand zur Probenoberfläche so geregelt, dass die Oszillationsamplitude immer auf einem konstanten Wert bleibt. Der dafür notwendige Korrekturwert bildet die Höheninformation im RKM-Bild. Gegenüber dem Kontakt-Modus, bei dem die Spitze statisch mit sehr geringem Abstand über die Oberfläche bewegt wird, hat der Nicht-Kontakt-Modus den Vorteil, dass nur geringe laterale Kräfte auf die Probe wirken, was insbesondere bei weichen Proben wie Polymeren die Gefahr der Beschädigung bzw. Modifizierung der Oberfläche minimiert. Demgegenüber steht der Nachteil instabiler Abbildungsbedingungen, die nur eine geringe Abtastgeschwindigkeit erlauben.

Die RKM-Messungen wurden auf einem Instrument des Typs AutoProbe CP-R von TM Microscopes (Veeco) unter Umgebungsbedingungen durchgeführt. Zur Erfassung von Strukturen auf unterschiedlichen Größenskalen wurden bei einer Probe jeweils Aufnahmen über Oberflächenausschnitte unterschiedlicher Größe durchgeführt, wobei die Ausschnittgrößen je nach Probe zwischen $0.2 \mu\text{m} \times 0.2 \mu\text{m}$ und $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ variiert wurden. Um eine statistische Signifikanz zu erhalten wurden jeweils mehrere Positionen auf der Probe betrachtet. Die Abtastrate lag je nach Größe des überfahrenen Bereiches zwischen 0.1 Hz und 2 Hz und wurde so gewählt, dass die Rastergeschwindigkeit über die Probe

bei $2 \mu\text{m/s}$ konstant bleibt. Unabhängig von der Größe des abgebildeten Bereiches besteht jedes Bild aus 256 Linien mit jeweils 256 Bildpunkten, daraus resultiert eine mit zunehmender Bildgröße geringer werdende Auflösung der Bilder. Die verwendeten Cantilever des Typs Ultralever ULNC-B bestehen aus Silizium und sind auf der Rückseite mit einer dünnen Goldschicht zur Erhöhung der Reflektivität versehen. Die nominelle Resonanzfrequenz beträgt laut Herstellerangaben 90 kHz bei einer Federkonstanten von $0,40 \text{ N/m}$, jedoch wurden für die verwendeten Cantilever reale Werte zwischen 70 kHz und 80 kHz vorgefunden. Die Spitze hat eine konische Form mit einem Längen-Breiten-Verhältnis von 3:1 und einem Radius von 10 nm, was hochauflösende Aufnahmen auch kleiner Strukturen ermöglicht. Die Piezoelemente wurden mit einem Kalibriergitter auf ihre Längenausdehnung hin kalibriert.

Im Anschluss an die Messungen wurden die RKM-Aufnahmen mit dem Programm PSI ProScan Image Processing, Version 1.3, nachbearbeitet. Standardmäßig wurden messungsbedingte Artefakte wie eine geneigte und gekrümmte Oberfläche sowie Höhenversätze zwischen benachbarten Zeilen korrigiert. Desweiteren wurden die Aufnahmen teilweise gefiltert. Dazu wurde ein in der Richtung senkrecht zu Abtastrichtung wirkender Tiefpassfilter verwendet, der durch das zeilenweise Abrastern bedingte Artefakte entfernt und Strukturen ab einer bestimmten Größe unverändert lässt.

3.4 Röntgenbeugung

Röntgenbeugung an kristallinen Materialien ist die einfachste und am weitesten verbreitete aller Röntgenstreuungsmethoden. Mit Hilfe von Röntgenbeugung lassen sich eine Vielzahl von Materialeigenschaften bestimmen, die entweder den Aufbau des Kristallgitters direkt betreffen oder sich auf diesen zurückführen lassen. Dazu zählen die Analyse der kristallinen Phasen und deren Gitterkonstanten, die Messung von Kristallitgrößen, aber auch die Bestimmung makroskopischer Eigenschaften wie mechanischer Spannungen [Klu74, Hau97].

Zur experimentellen Realisierung der Röntgenbeugung wurden verschiedene Methoden entwickelt, wobei heute meist die Anordnung nach Bragg-Brentano verwendet wird. Den Aufbau eines entsprechenden Goniometers zeigt Abbildung 3.2. Brennfleck der Röntgenröhre und Detektorblende befinden sich auf dem Goniometerkreis, die Oberfläche der zu untersuchenden Probe in dessen Mittelpunkt. Mit dieser Anordnung wird sichergestellt, dass ein in der Röntgenröhre erzeugter divergenter Strahl nach der „Reflexion“ durch die Probe wieder im Detektor fokussiert wird. Das am häufigsten mit dieser Anordnung genutzte Messprinzip ist die symmetrische 2:1-Messung. Dabei wird die Probe auf einer Achse im Goniometermittelpunkt um einen Winkel Θ gedreht. Gleichzeitig wird der Röntgendetektor um den doppelten Winkel 2Θ weiterbewegt, so dass Primärstrahl

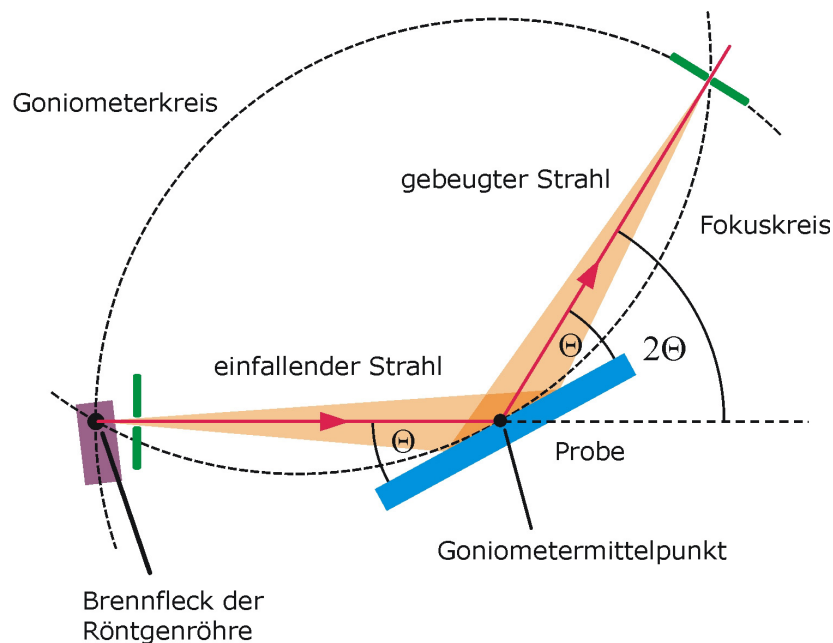


Abbildung 3.2: Goniometer mit Bragg-Brentano-Fokussierung. Röntgenröhre und Detektor bilden den Goniometerkreis, Röntgenröhre, Probenoberfläche und Detektor den Fokuskreis. Mit dieser Anordnung wird sichergestellt, dass der gebeugte Strahl im Detektor fokussiert wird.

und vom Detektor registrierter Strahl mit den beugenden Netzebenen der Probe stets den gleichen Winkel bilden. Zur Aufnahme eines Beugungsdiagramms wird der Winkel Θ schrittweise variiert und die Intensität des vom Detektor registrierten Röntgenstrahls aufgezeichnet. Das zu erwartende Messsignal ist dann ein Verlauf der Intensität über den Detektorwinkel 2Θ . Wenn für einen Winkel Θ die Braggsche Beugungsbedingung erfüllt ist, zeigt sich dies im Beugungsdiagramm als ein Intensitätsmaximum.

Zur Durchführung der Messungen stand ein Pulverdiffraktometer D5000 der Firma Siemens zur Verfügung. Das Goniometer des D5000 arbeitet in der Bragg-Brentano-Geometrie mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung, die in einer Feinfokusröntgenröhre bei einer Spannung von 40 kV und einem Strom von 30 mA erzeugt wird. Zur Kollimation des Primärstrahls dient eine variable Blende, deren Spaltgröße mit dem Einfallswinkel variiert, so dass die auf der Probe beleuchtete Fläche konstant bleibt. Für die Messungen wurde eine Einstellung gewählt, die eine Fläche von 20 mm x 20 mm auf der Probe ausleuchtet. Damit wird eine hohe Intensität der gebeugten Strahlung sichergestellt, jedoch ist dies auch mit einem Verlust an Auflösung verbunden. Das Austrittsblendensystem des D5000 besteht aus einer ebenfalls variablen Streublende, einem Vertikal-Soller-Kollimator sowie einer festen Detektorblende (0.6 mm). Zur Ausblendung von $\text{Cu-K}\beta$ - und Streustrahlung dient ein Graphit-Sekundärmonochromator. Als Detektor kommt ein Szintillationszähler zum Einsatz, dessen Messsignal weiterverarbeitet und an einen externen Rechner ausgegeben wird.

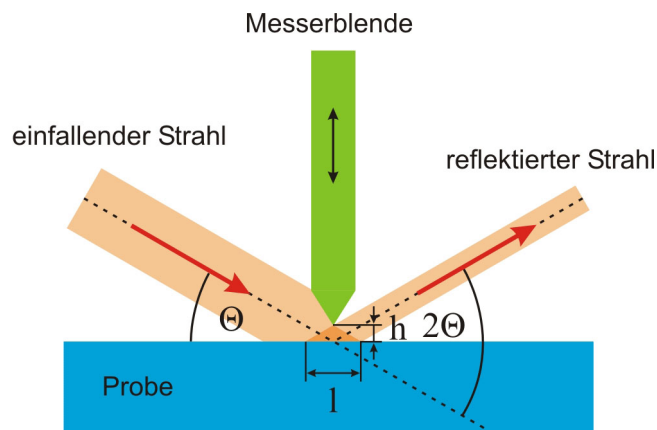


Abbildung 3.3: Wirkungsweise der für die Reflektometriemessungen verwendeten Messerblende. Durch Variation der Höhe h wird der effektive Strahlquerschnitt verändert und die auf der Probe bestrahlte Länge l eingestellt.

Zur Analyse der Kristallinität der TiO_2 -Schichten wurden von diesen Übersichtsspektren in einem Winkelbereich von 20° bis 65° mit einer Schrittweite von 0.05° aufgenommen. Aufgrund der geringen Menge an beugendem Material war eine lange Zählzeit von 100 s pro Schritt notwendig. Zur Bestimmung der vorliegenden kristallinen Phasen wurden die gemessenen Spektren mit Referenzspektren von anatase bzw. rutilen TiO_2 -Pulverproben verglichen (PDF-Nr. 21-1271 bzw. 21-1276).

3.5 Röntgenreflektometrie

Bedingt durch die Größe der Netzebenenabstände von einigen Ångström treten Beugungsreflexe nicht bis zu beliebig kleinen Winkeln auf. Dennoch enthält auch die bei kleinen Winkeln gestreute Strahlung eine Vielzahl an strukturellen Informationen. Diese sind mit Röntgenreflektometrie zugänglich, bei der der Messbereich bis an den Nullpunkt der 2Θ -Skala ausgedehnt wird. Bei der Röntgenreflektometrie wird nicht mehr die gebeugte Intensität im Sinne der Laueschen bzw. Bragg'schen Gleichung gemessen, sondern die von der Probe reflektierte Intensität. Daher lassen sich mittels Reflektometriemessungen vornehmlich optische Eigenschaften bestimmen, aus denen Aussagen zu Dichte, Morphologie und Aufbau der Schicht abgeleitet werden können [Tol99].

Die Reflektometriemessungen wurden ebenfalls an einem Diffraktometer vom Typ Siemens D5000 durchgeführt, das zu diesem Zweck mit einer Tantal-Messerblende ausgestattet ist (Abbildung 3.3). Die Messerblende bietet die Möglichkeit, den an der Reflexion beteiligten Bereich der Probe einzuschränken, was einer effektiven Verringerung der Strahlbreite entspricht. Damit kann einerseits die Auflösung verbessert, andererseits die auf der Probe beleuchtete Länge l variiert werden. Ein weiterer Vorteil der Messerblende

liegt in der Abschattung von Streustrahlung. Die verwendete Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung wird in einer mit 40 kV und 30 mA betriebenen Feinfokusröntgenröhre erzeugt und mittels einer festen Divergenzblende (0.2 mm) und eines Vertikal-Sollers kollimiert. Nach Reflexion an der Probe durchläuft die Strahlung ein Blendensystem bestehend aus einer Streublende (0.1 mm), einem Vertikal-Soller und einer Detektorblende (0.05 mm), ein Graphit-Monochromator dient zur Unterdrückung von Cu-K $_{\beta}$ - und Streustrahlung. Die Intensität wird mit einem Szintillationszähler registriert. Das D5000 ist mit einem zuschaltbaren Aluminium-Absorber ausgestattet, mit dem sich die Intensität um einen Faktor 100 reduzieren lässt, was auch Messungen bei sehr kleinen Winkeln im Bereich der Totalreflexion ermöglicht. Die Probe wird mittels eines Vakuumsystems befestigt, das nur punktuell auf die Probe wirkt. Um ein Verbiegen der auf dünnen Silizium-Wafern hergestellten Proben zu vermeiden, wurden diese zusätzlich auf einer 3.5 mm dicken Glasplatte befestigt. Die Reflektometriekurven wurden standardmäßig in einem Winkelbereich von 0° bis 6° aufgenommen, die Schrittweite wurde bei 0.01° konstant gehalten. Die Zählzeit pro Schritt wurde intensitätsabhängig zwischen 5 s und 120 s variiert.

Die gemessenen Spektren wurden auf die Maximalintensität normiert und mit dem Fitprogramm Parratt32 simuliert. Das Programm arbeitet nach dem Parratt-Algorithmus [Par54] (vgl. Kapitel 2.4.2) mit einem Schichtstapelmodell, bei dem die Parameter Dispersions- und Absorptionsterm des Brechungsindex, Schichtdicke und Rauigkeit für alle Schichten des jeweiligen Modells angepasst werden können.

3.6 Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall

Als wichtigste Streumethode zur strukturellen Charakterisierung wurde Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall (engl.: *grazing incidence small-angle X-ray scattering*, GISAXS) [MB08] verwendet. Im Unterschied zu den in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Methoden der Röntgenbeugung und Röntgenreflektometrie wird bei GISAXS nicht nur in der Reflexionsebene gemessen, sondern auch die diffuse Streuung detektiert. Dadurch ist nicht mehr nur der vertikale Aufbau der Probe zugänglich, sondern es können auch in der Probenebene liegende Strukturen betrachtet werden. Da das Streubild eindeutig mit der Probenstruktur korreliert ist, ist durch Aufnahme und Analyse eines kompletten zweidimensionalen Streubildes eine vollständige Beschreibung der Struktur und Zusammensetzung der untersuchten Probe möglich.

Der betrachtete Strukturgrößenbereich wird durch den Abstand zwischen Probe und Detektor bzw. den detektierten Winkelbereich festgelegt. In einem typischen GISAXS-Experiment werden Strukturen einer Größe von einigen Nanometern bis ungefähr einhundert Nanometern betrachtet. Die Ausdehnung des Messbereichs bis zu Größen von

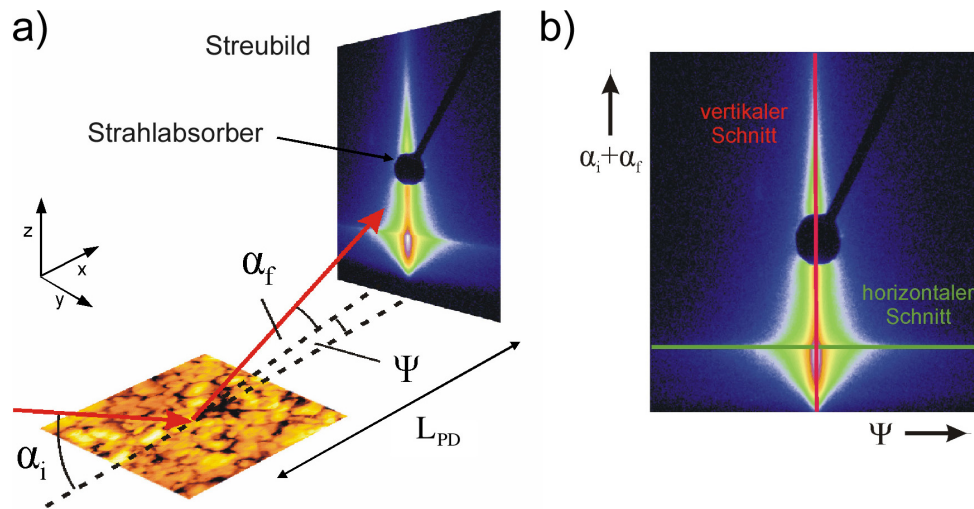


Abbildung 3.4: a) Schematische Darstellung der GISAXS-Streugeometrie. Die Probe liegt in der x - y -Ebene, die Reflexionsebene wird durch die x - z -Ebene gegeben. α_i ist der Winkel des streifenden Einfalls, auf dem Detektor wird die gestreute Strahlung in Abhängigkeit der beiden Winkel α_f und Ψ registriert. b) Zur Auswertung der Streubilder werden horizontale und vertikale Schnitte durch diese gezogen.

einigen Mikrometern ist durch Messung bei ultrakleinen Winkeln möglich und wird als Röntgenultrakleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall (engl.: *grazing incidence ultra-small-angle X-ray scattering*, GIUSAXS) [MBCG⁺98] bezeichnet.

Im Gegensatz zur konventionellen Kleinwinkelstreuung, die in Transmissionsgeometrie betrieben wird, wird bei GISAXS eine Reflexionsgeometrie mit einem streifenden Einfallswinkel $\alpha_i < 1^\circ$ verwendet. Dies macht die Methode sensitiv für oberflächennahe Strukturen, da die Eindringtiefe von Röntgenstrahlung bei solchen Winkeln nur noch einige nm bis μm beträgt. Gleichzeitig ist GISAXS eine wichtige Komplementärmethode zur abbildenden Mikroskopie, da durch das Eindringen der Röntgenstrahlung in die Probe auch Informationen aus der Tiefe erhalten werden und, im Falle von dünnen Schichten mit einer Dicke unterhalb der Eindringtiefe, das komplette Volumen der Probe untersucht wird. Ein weiterer Vorteil der Reflexionsgeometrie ergibt sich in der großen bestrahlten Probenfläche. Einerseits wird damit eine maximale Intensität bei kleiner Strahlgröße erhalten, andererseits wird die strukturelle Information über einen makroskopischen Probenbereich gemittelt, was in einer hohen Repräsentativität der Ergebnisse resultiert. Zusätzliche Argumente für die Verwendung von GISAXS sind die Zerstörungsfreiheit und die Möglichkeit der Durchführung von in-situ Messungen, mit denen z.B. kinetische Prozesse zeitaufgelöst betrachtet werden können [MCS⁺08, RLR⁺03, LYO⁺05].

Das Prinzip der GISAXS-Streugeometrie zeigt Abbildung 3.4a. Die Oberfläche der Probe wird mit einem kollimierten Röntgenstrahl unter einem kleinen Einfallswinkel, der etwas größer als der kritische Winkel für Totalreflexion ist, bestrahlt. Ein Teil der Strahlung wird an der Oberfläche reflektiert und tritt als spekulärer Reflex in Erscheinung. Die in

die Probe eindringende Strahlung wird von dieser gestreut und in Abhängigkeit der beiden Streuwinkel $\alpha_i + \alpha_f$ und Ψ auf einem zweidimensionalen Detektor registriert. Dabei ist α_f der Ausfallswinkel bezüglich der Probenebene und Ψ der Ausfallswinkel bezüglich der Streuebene, die durch den einfallenden und spekulär reflektierten Strahl definiert ist. Für den spekulären Reflex gilt $\alpha_f = \alpha_i$ und $\Psi = 0$, die diffuse Streuung besitzt im Allgemeinen eine Komponente $\Psi \neq 0$ und es gilt $\alpha_f \neq \alpha_i$. Eine Ablenkung $\alpha_i + \alpha_f$ entspricht dabei einem Impulstransfer in z -Richtung (q_z), eine Ablenkung Ψ einem Impulstransfer in y -Richtung (q_y). Der Impulstransfer in x -Richtung kann wegen $q_y \gg q_x$ und $q_z \gg q_x$ vernachlässigt werden. Um eine Übersättigung des Detektors zu vermeiden bzw. eine längere Zählzeit realisieren zu können, wird der spekuläre Reflex auf dem Detektor mit einem punktförmigen Absorber abgeschattet. Neben dem spekulären Reflex zeigt das Streubild weitere, mehr oder weniger komplexe Strukturen, die sich eindeutig auf die Morphologie und Zusammensetzung der Probe zurückführen lassen. Von besonderer Bedeutung ist das so genannte Yoneda-Maximum [Yon63], das in der Streuebene am kritischen Winkel für Totalreflexion auftritt ($\alpha_f = \alpha_c$, $\Psi = 0$) und charakteristisch für das Probenmaterial ist.

Die GISAXS-Messungen wurden am Messplatz BW4 am HASYLAB (DESY, Hamburg) unter Verwendung von Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von 1.38 Å durchgeführt. Zur Begrenzung der Strahldivergenz dienten zwei schlitzförmige Eintrittsblenden und mittels Beryllium-Brechungslinsen wurde der Strahl auf einen Querschnitt von ungefähr 50 μm x 50 μm fokussiert [RDD⁺06]. Für den Einfallswinkel wurden in Abhängigkeit von der Beschaffenheit der Probe Werte knapp oberhalb der kritischen Winkel für Totalreflexion zwischen 0.4° und 0.8° gewählt. Der Probe-Detektor-Abstand (L_{PD}) betrug je nach experimentellem Aufbau ungefähr 2 m (GISAXS) bzw. 12 m (GIUSAXS). Zur Aufzeichnung der Streubilder wurde ein CCD-Detektor vom Typ MarCCD 165 (Marresearch GmbH) mit 2048 x 2048 Pixeln einer Größe von jeweils 79.1 μm x 79.1 μm verwendet. Für zeitaufgelöste in-situ Messungen kam zusätzlich ein Halbleiterdetektor vom Typ Pilatus 100K (Paul-Scherrer-Institut, SLS Detector Group) mit 487 x 195 Pixeln einer Größe von 172 μm x 172 μm zum Einsatz, der den Vorteil einer kurzen Auslesezeit von 5 ms und eines rauschfreien Untergrundes bietet.

Eine Möglichkeit zur Extraktion der strukturellen Parameter aus den Streudaten bietet die Simulation des zweidimensionalen Streubildes. Aufgrund der Komplexität des Anpassungsprozesses wurde dies jedoch nur für ausgewählte Messungen durchgeführt, wofür das Programm IsGISAXS [Laz02] verwendet wurde. Dieses ermöglicht die Modellierung von Streubildern auf Basis eines Modell von Teilchen mit definierter Geometrie und Anordnung. Nähere Details dazu sind in Kapitel 6 beschrieben. Für alle anderen Messungen wurde eine einfachere Methode gewählt, die auf der Analyse von horizontalen und vertikalen Schnitten durch das Streubild beruht (Abbildung 3.4b). Die vertikalen Schnitte liefern dabei die Information über Struktur und Zusammensetzung der Schichten senk-

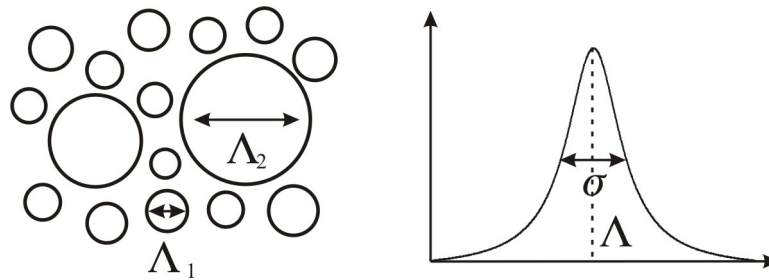


Abbildung 3.5: Modell zur Anpassung der horizontalen Schnitte. Die Struktur besteht aus Objekten auf zwei unterschiedlichen Größenordnungen. Die Größe der einzelnen Objekte wird durch eine Lorentzverteilung mit der Breite σ beschrieben, deren Zentralwert der dominanten strukturellen Länge Λ entspricht.

recht zur Schichtebene, die horizontalen Schnitte die Information über laterale Strukturen [MB03]. Bei der Durchführung der Schnitte wurde jeweils über mehrere benachbarte Pixel integriert, um eine verbesserte Statistik zu erhalten. Zur Auswertung der horizontalen Schnitte wurde ein mathematisches Modell verwendet, dass diese durch Faltung einer um $q_y = 0$ zentrierten Auflösungsfunktion mit seitlich verschobenen Form- und Strukturfaktor-Funktionen beschreibt. Für die Form- bzw. Strukturfaktoren wird eine lorentzförmige Verteilung angenommen, deren Zentralwert der dominanten strukturellen Länge entspricht. Abbildung 3.5 zeigt dies am Beispiel einer Struktur mit zwei unterschiedlichen strukturellen Größen.

3.7 Neutronenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall im Flugzeitmodus

Zusätzlich zur Röntgenstreuung wurde für einige Proben Neutronenstreuung zur Charakterisierung der Zusammensetzung und Struktur verwendet. Das Grundprinzip der Neutronenstreuung gleicht dem der Röntgenstreuung, jedoch ergeben sich durch die Verwendung von Neutronen als Sonde einige wesentliche Unterschiede. Im Gegensatz zur Röntgenstrahlung wechselwirken Neutronen nicht mit den Elektronen in der Atomhülle, sondern mit den Atomkernen und den magnetischen Momenten der Elektronen. Der Streuquerschnitt der Neutronen wird durch die Eigenschaften der streuenden Atomkerne bestimmt und variiert für verschiedene Nuklide mitunter sehr stark. Dadurch können auch sehr leichte und im Periodensystem benachbarte Elemente, die mit Röntgenstreuung kaum zu unterscheiden sind, einen starken Streukontrast hervorrufen. Dies wird ausgenutzt, indem gezielt stark streuende Nuklide in die Probe eingebracht und der Streukontrast zwischen chemisch ähnlichen Materialien verstärkt wird [GYB⁺99, MBCP03, PKM⁺09b]. Ein weiterer Vorteil der Verwendung von Neutronen liegt in deren geringer Absorptionswahrscheinlichkeit. Neutronen können ohne nennenswerte Schwächung auch Materialien

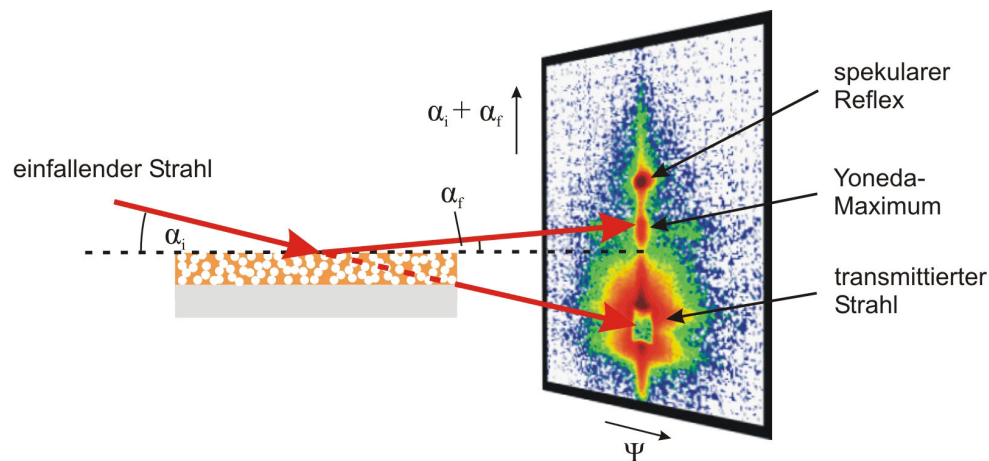


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des GISANS-Messprinzips. Ein Teil des Neutronenstrahls wird durch die Probe transmittiert und zusammen mit dem reflektierten Strahl und der diffusen Streuung auf einem zweidimensionalen Detektor registriert.

mit makroskopischer Dicke durchdringen, so dass mit ihnen auch großvolumige Proben untersucht werden können.

Neutronenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall (engl.: *grazing incidence small-angle neutron scattering*, GISANS) stellt eine wichtige Komplementärmethode zu GISAXS dar, welche die Vorzüge der Streugeometrie mit streifendem Einfallswinkel (Kapitel 3.6) mit der Möglichkeit der Variation des Streukontrastes verbindet. So ist es z.B. möglich, mit GISANS Strukturen von Blockcopolymeren oder Polymermischungen in dünnen Filmen zu betrachten [MBGCS99, MB03]. Aufgrund der geringen Absorption kann selbst bei streifenden Einfallswinkeln auch die durch die Probe transmittierte gestreute Strahlung detektiert werden, so dass ein GISANS-Streubild nicht nur einen Reflexions-, sondern auch einen Transmissionsanteil enthält (Abbildung 3.6).

Für die GISANS-Messungen wurde die Flugzeittechnik (engl.: *time-of-flight*, TOF) verwendet. Bei dieser wird anstatt eines monochromatischen Neutronenstrahls ein „weißer“ Strahl verwendet, der einen ganzen Wellenlängenbereich umfasst. Mittels zweier rotierender Schlitzscheiben wird aus diesem Strahl ein Neutronenpuls erzeugt, der aufgrund der unterschiedlichen Neutronengeschwindigkeiten auf dem Weg zur Probe bzw. dem Detektor dispergiert (Abbildung 3.7). Durch zeitaufgelöste Messung am Detektor lassen sich die registrierten Neutronen nach ihrer Wellenlänge separieren und es ergibt sich eine ganze Reihe von Streubildern, von denen jedes charakteristisch für eine bestimmte Wellenlänge ist [Dew08]. Da der Streuwinkel wellenlängenabhängig ist, umfasst jedes Streubild einen anderen q -Bereich. Somit lässt sich mit Hilfe der Flugzeittechnik ein wesentlich größerer q -Bereich als bei der Verwendung einer einzigen Wellenlänge ausnützen bzw. dessen Ausdehnung durch Anwendung verschiedener Wellenlängen ist ohne Änderung des experimentellen Aufbaus und auf kleinen Zeitskalen möglich [MBMM⁺09].

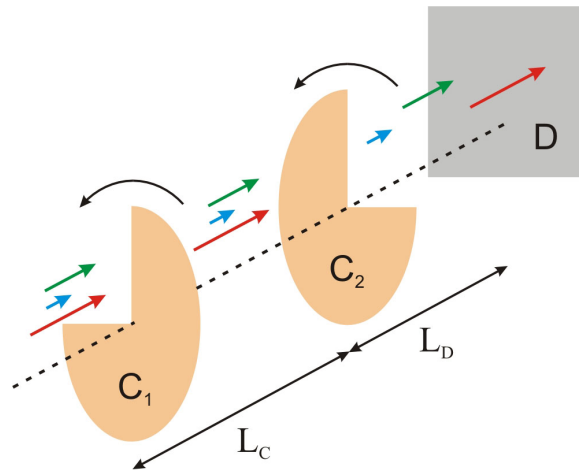


Abbildung 3.7: Messprinzip der Flugzeittechnik. Zwei synchron rotierende Schlitzscheiben C_1 und C_2 formen einen Neutronenpuls, der einen großen Wellenlängenbereich umfasst und auf dem Weg zum Detektor D aufgrund der wellenlängenabhängigen Fluggeschwindigkeiten dispergiert. Am Detektor treffen die Neutronen nach unterschiedlicher Flugzeit ein, so dass durch zeitaufgelöste Messung eine Unterscheidung nach Wellenlängen möglich ist. Das Spektrum wird dabei in Kanäle unterteilt, deren Auflösung sich aus dem Verhältnis des Abstands der Schlitzscheiben untereinander L_C zum Detektorabstand L_D ergibt: $\Delta\lambda/\lambda = L_C/L_D$.

Die Messungen wurden am Instrument REFSANS [KDHS⁺00, KHSM⁺03] am FRM II (Garching) durchgeführt. Der durch die beiden Schlitzscheiben erzeugte Neutronenpuls umfasst einen Wellenlängenbereich von 2 Å bis 20 Å, der in 22 Kanäle mit einer Auflösung $\Delta\lambda/\lambda$ von 10 % aufgeteilt wurde. REFSANS verwendet einen aus bis zu zehn Einzelstrahlen bestehenden Aufbau, bei dem die Einzelstrahlen so auf die Probe gerichtet werden, dass eine Fokussierung auf dem Detektor erreicht wird. Die Messungen wurden mit vier Einzelstrahlen und einem Einfallswinkel von 0.5° auf die horizontal liegende Probe durchgeführt. Zur Registrierung der Neutronen kam ein aus ^3He -Zählrohren bestehender zweidimensionaler Detektor mit 256×256 Pixeln einer Größe von jeweils $2.74 \text{ mm} \times 2.69 \text{ mm}$ zum Einsatz, der in einem Abstand von ungefähr 10 m zur Probe stand. Der transmittierte Strahl wurde auf dem Detektor zur Vermeidung von Übersättigung abgeschattet. Die Auswertung der Daten geschah in Analogie zur Auswertung der GISAXS-Daten (vgl. Kapitel 3.6).

3.8 UV/Vis-Spektroskopie

Mit Hilfe von UV/Vis-Spektroskopie lassen sich optische Eigenschaften wie Absorption und Reflexion eines Materials bestimmen. Dieses kann entweder ein Feststoff sein oder in gelöster Form bzw. als Flüssigkeit vorliegen. Die zu untersuchende Probe wird mit monochromatischem Licht im sichtbaren und UV-Bereich bestrahlt und ein Intensitätsspektrum in Abhängigkeit der Wellenlänge aufgezeichnet, aus dem sich auf die optischen Eigenschaf-

ten der Probe rückschließen lässt. Messungen sind sowohl in Transmissionsgeometrie als auch in Reflexionsgeometrie möglich, dabei wird die durch die Probe transmittierte bzw. von der Probe reflektierte Strahlung gemessen und der Transmissionsgrad T bzw. Reflexionsgrad R bestimmt. Die gemessene transmittierte Intensität setzt sich aus der Eingangsintensität abzüglich von Beiträgen durch Absorption der Probe und des Substrats sowie der an Ober- und Grenzflächen reflektierten Intensität zusammen. Die Absorption durch das Substrat kann durch Vergleich mit einem Referenzspektrum, dass simultan an einem unbeschichteten Substrat gemessen wird, aus dem gemessenen Spektrum eliminiert werden. Durch Messung der Reflexion von Probe R_P und Substrat R_S lassen sich auch diese Beiträge experimentell bestimmen, so dass für die Absorption A durch die Probe

$$A = 1 - T - (R_P - R_S) \quad (3.1)$$

gilt. In diesem Wert kann noch ein Beitrag enthalten sein, der aus Lichtstreuung in der Probe resultiert und der den Wert der Absorption verfälscht. Für stark streuende Proben ist deshalb eine Erfassung der in den gesamten Raum gestreuten Strahlung anstatt der Messung der nur direkt transmittierten Strahlung nötig.

Zur Durchführung der Messungen wurde ein UV/Vis-Spektrometer Lambda35 der Firma PerkinElmer verwendet. Zur Abdeckung eines ausreichend großen Spektralbereiches ist dieses mit zwei Lampen ausgerüstet: eine Deuterium-Lampe erzeugt UV-Strahlung einer Wellenlänge von 190 nm bis 326 nm, eine Wolfram-Halogenlampe deckt den sichtbaren Spektralbereich bis zu einer Wellenlänge von 1100 nm ab. Die in den Lampen erzeugte weiße Strahlung wird an einem Gitter dispersiert und mit einer Spaltblende monochromatisiert. An einem Strahlteiler wird der monochrome Strahl in einen Referenzstrahl und einen Probenstrahl aufgespalten, die beiden Teilstrahlen werden auf die Referenz bzw. die Probe gelenkt und deren Intensitäten mittels zweier Fotodioden gemessen. Zu Beginn jeder Messung wird eine Kalibrierung durchgeführt, bei der das Intensitätsspektrum der Lampen bestimmt wird. Dieses wird dann für die Normierung der Probenspektren verwendet. Zur Durchführung von Messungen in Reflexionsgeometrie ist ein doppeltes Umlenkprisma vorhanden, mit dem der einfallende Strahl um 90° abgelenkt und der von der Probe reflektierte Strahl zurück in den Detektor gelenkt wird.

Alle Messungen wurden über den gesamten zur Verfügung stehenden Wellenlängenbereich von 190 nm bis 1100 nm mit einer Geschwindigkeit von 120 nm/min durchgeführt. Die spektrale Bandbreite des Eingangsstrahls lag bei 1 nm. Als Referenz wurden unbeschichtete, gereinigte Glassubstrate verwendet. Die Absorption der Proben wurde anhand Gleichung 3.1 berechnet, unter Vernachlässigung des durch Streuung hervorgerufenen Beitrags.

4 Nanostrukturierung von Titandioxid

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Herstellung nanostrukturierter dünner Schichten aus TiO_2 und der Untersuchung deren Eigenschaften. Zur Strukturierung der Schichten wurde die in Kapitel 2.3 vorgestellte Methode der Sol-Gel-Prozessierung mit einem strukturvermittelnden Diblock-Copolymer verwendet und dadurch die entstehenden Morphologien gezielt beeinflusst.

Der Fokus der Arbeiten lag in der Herstellung von Strukturen, die eine besondere Funktionalität für die Solarzelle besitzen. Konkret wurden zwei Ziele verfolgt:

1. Die Herstellung eines porösen, schwammartigen Netzwerks, das als Matrix für die Aufnahme eines leitfähigen Polymers dient und eine große Kontaktfläche aufweist.
2. Die Erzeugung einer hierarchischen Struktur auf unterschiedlichen Größenskalen, bei der jede strukturelle Ebene eine bestimmte Funktion in die Schicht einbringt.

In den folgenden Kapiteln werden die dazu ausgeführten Präparationsschritte erläutert sowie die erhaltenen Ergebnisse vorgestellt. Kapitel 4.1 beschäftigt sich zunächst mit der Herstellung eines schwammartigen Netzwerks und Kapitel 4.2 behandelt die hierarchische Strukturierung. Abschließend werden in Kapitel 4.3 die kristallinen Eigenschaften der präparierten TiO_2 -Schichten untersucht.

4.1 Dünne TiO_2 -Schichten mit poröser Struktur

Wie bereits in Kapitel 2.1 erwähnt, ist die Größe der Oberfläche des TiO_2 -Netzwerks ein wichtiger Parameter für die Effizienz einer Farbstoff- oder Hybridsolarzelle. Ideale Voraussetzungen für das Erreichen eines hohen Wirkungsgrades bietet eine hochporöse, schwammartige Struktur, deren Poren eine Größe im Nanometerbereich besitzen. Eine solche Struktur weist nicht nur eine große Oberfläche auf, sondern kann auch leicht mit einem Ladungstransportmedium gefüllt werden. Zusätzlich ergibt sich der Vorteil, dass entlang der Poren bzw. Porenwände kontinuierliche Pfade für den Abtransport der jeweiligen Ladungsträger bestehen. Dementsprechend stellen nanoporöse Strukturen die Grundlage der meisten Farbstoff-Solarzellen und vieler Hybridsolarzellen dar [OG91, CLM⁺03, ZZK⁺05, SMG06, ZZT⁺06].

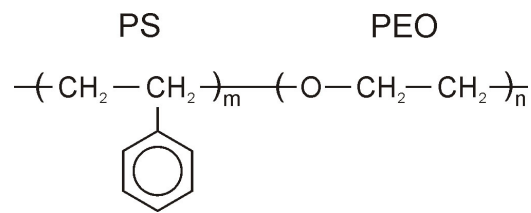


Abbildung 4.1: Strukturformel des Diblock-Copolymers PS-*b*-PEO.

Häufig werden zum Herstellen der porösen Netzwerke vorgefertigte TiO₂-Nanoteilchen verwendet und durch Sintern zu einer strukturierten Schicht zusammengefügt [OG91, MIH03, BH05, KWG06, KT08, KHSM⁺06]. Die möglichen Morphologien und Größen der Poren sind bei dieser Methode jedoch durch Form und Größe der Nanoteilchen begrenzt, so dass in den letzten Jahren intensiv nach alternativen Präparationsmethoden geforscht wurde, die eine größere Freiheit erlauben. Insbesondere die Sol-Gel-Prozessierung hat sich dabei als vielversprechend herausgestellt, da sie einfach zu realisieren ist und Strukturen mit großer Vielfalt hergestellt werden können, die sich flexibel den Anforderungen der Solarzelle anpassen lassen [BSCB01, CLM⁺03, GSIC⁺03, Mem08, Per09].

Den Ausgangspunkt der hier vorgestellten Strukturierung bilden die Arbeiten von Cheng, der unter Anwendung eines Sol-Gel-Prozesses mit dem Diblock-Copolymer Polystyrol-*block*-Polyethylenoxid (PS-*b*-PEO) als Strukturvermittler eine Vielzahl von TiO₂-Morphologien hergestellt hat [CG06]. Der Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Sol-Gel-Lösung und der erhaltenen Morphologie wurde dabei in einem Phasendiagramm zusammengefasst (siehe Abbildung 2.16 in Kapitel 2.3). Dieses Phasendiagramm enthält neben zylinder- und drahtförmigen Teilchen, Vesikeln und „Flocken“ auch eine als schaumartig bezeichnete Morphologie, die durch eine unregelmäßig geordnete Struktur aus Poren unterschiedlicher Größe gekennzeichnet ist. Diese Morphologie und das dazu angegebene Präparationsrezept wurden aufgegriffen und als Grundlage für die Herstellung von TiO₂-Schichten mit einer hochporösen netzwerkartigen Struktur verwendet [KWM⁺08, PKM⁺09a].

4.1.1 Probenpräparation

Für die Herstellung der netzwerkartigen Struktur wurde dem Rezept von Cheng folgend das amphiphile Diblock-Copolymer PS-*b*-PEO verwendet (Abbildung 4.1). Das von der Firma Polymer Source Inc. erworbene PS-*b*-PEO besitzt ein Molekulargewicht M_n von 25400 g/mol, wobei 19000 g/mol auf den PS-Block und 6400 g/mol auf den PEG-Block entfallen. Die Polydispersität beträgt 1.05. Aus dem Blockverhältnis von $f_{\text{PEO}} = 0.44$ folgend besitzt das Polymer eine phasenseparierte Mikrostruktur aus in eine PS-Matrix eingebetteten, hexagonal angeordneten PEO-Zylindern.

Für die Sol-Gel-Lösung wurde eine Zusammensetzung von 95 % 1,4-Dioxan, 4.5 % TTIP und 0.5 % Salzsäure entsprechend dem Bereich des Phasendiagramms für die Herstellung einer schaum- bzw. schwammartigen Morphologie gewählt. Zur Herstellung der Lösung wurde zunächst PS-*b*-PEO in einer Konzentration von 25 mg/ml in 1,4-Dioxan aufgelöst und TTIP und HCl (37 %) simultan unter Rühren zugegeben. Anschließend wurde die Lösung für mindestens eine Stunde konstant weitergerührt.

Als Substrate wurden mit FTO beschichtete Glassubstrate verwendet. Diese wurden von der Firma Hartford Glass bezogen und vor der Beschichtung gereinigt. Dazu wurden die einzelnen Substrate einer Größe von 25 mm x 25 mm nacheinander mit einem Reinigungsmittel (Alconox), deionisiertem Wasser, Aceton, Ethanol und Isopropanol gespült. Darauf folgte ein Ultraschallbad für 15 min in Isopropanol sowie eine erneute Spülung mit Isopropanol und die Trocknung in einem Stickstoffstrahl. Abschließend wurden die Substrate für 10 min in einer Sauerstoffatmosphäre plasmageätzt ($p = 1.5$ mbar, $P = 300$ W).

Die Herstellung der dünnen Schichten erfolgte mittels Rotationsbeschichtung auf einem Delta6 RC-Rotationsbeschichter der Firma Süss MicroTec unter Umgebungsbedingungen (Temperatur 27 °C, relative Luftfeuchte 25 %). 0.3 ml der Sol-Gel-Lösung wurden gleichmäßig auf jedem Substrat verteilt und diese bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 2000 rpm für 30 s beschichtet. Die so hergestellten Kompositfilme wurden abschließend für 4 Stunden bei einer Temperatur von 400 °C unter Umgebungsatmosphäre kalziniert, um das strukturvermittelnde Polymer zu entfernen. Die Heizrate betrug 375 °C/min und die Proben wurden im Ofen auf Zimmertemperatur abgekühlt.

4.1.2 Strukturelle Eigenschaften

Die Charakterisierung der erhaltenen Strukturen erfolgte mittels mikroskopischer Methoden und Röntgenstreuung. Abbildung 4.2 zeigt eine REM-Aufnahme einer präparierten TiO₂-Schicht. Deutlich sichtbar ist der poröse Charakter der Struktur, die aus einem unregelmäßig und stark ineinander verwobenen Netzwerk von TiO₂-Partikeln besteht und mit der Morphologie eines Schwammes vergleichbar ist. Die Porengröße schwankt zwischen 10 nm für sehr kleine Poren und 50 nm bei großen Poren und erreicht im Falle länglich gestreckter Poren Dimensionen um die 100 nm. Aus der Fouriertransformation der Aufnahme ergibt sich eine bevorzugte Länge in der Strukturgrößenverteilung bei ungefähr 35 nm, die gut mit der mittleren Porengröße übereinstimmt. Die unregelmäßige, netzwerkartige Struktur resultiert aus der Zugabe des TiO₂-Prekursors TTIP zur Sol-Gel-Lösung in einer hohen Konzentration, die eine starke Vernetzung der sich bildenden Nanopartikel begünstigt. Während des Trocknens der Lösung ist diese schon so weit vangeschritten, dass sich die Mizellen des PS-*b*-PEO nur noch eingeschränkt bewegen und keine geordnete Struktur mehr einnehmen können. Folglich dominiert die Vernetzung der

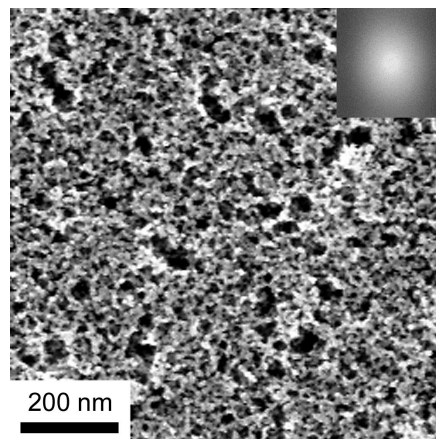


Abbildung 4.2: REM-Aufnahme der porösen Struktur einer TiO₂-Schicht. Der Einschub in der rechten oberen Ecke zeigt eine Fouriertransformation der Aufnahme.

Nanopartikel bei der Strukturbildung gegenüber der Anordnung des Polymers.

Mit der Porengröße von einigen zehn Nanometern erfüllt die Struktur zwei wichtige Voraussetzungen für die Anwendung in einer Hybridsolarzelle. Einerseits sind die Poren klein genug, um eine große Oberfläche zur Verfügung zu stellen und in der Größenordnung der Diffusionslänge von Exzitonen ($\approx 10 - 15$ nm) zu liegen. Damit ist sichergestellt, dass bei der Füllung der Poren mit einem photosensitiven Polymer ein großer Teil der erzeugten Exzitonen eine Grenzfläche (Porenwand) erreichen und dort separiert werden kann, womit eine hohe Effizienz der Ladungsträgererzeugung erreicht wird. Andererseits sind die Poren groß genug, um auch leitfähige Polymere, deren typische molekulare Größe im Bereich einiger Nanometer liegt, infiltrieren zu können.

Zur Untersuchung der Morphologie der Oberflächen wurde zusätzlich RKM verwendet. Topographie-Aufnahmen eines Oberflächenausschnittes bei unterschiedlicher Abbildungsgröße sind in Abbildung 4.3 dargestellt. In Übereinstimmung mit den REM-Aufnahmen zeigen die RKM-Aufnahmen ein raue Oberfläche und eine poröse, schwammartige Struk-

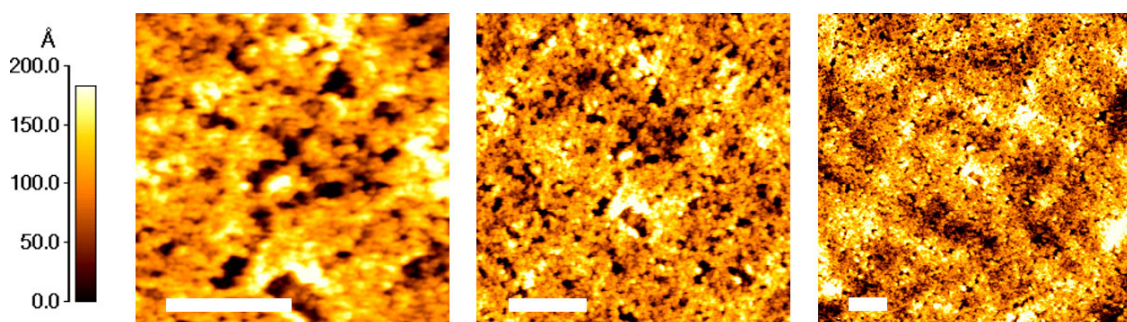


Abbildung 4.3: RKM-Aufnahmen eines Ausschnittes der TiO₂-Oberfläche bei verschiedenen Rastergrößen. Die Ausschnittgrößen der einzelnen Aufnahmen betragen $0.5 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$ (links), $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ (mitte) und $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ (rechts), der Größenbalken entspricht einer Länge von 200 nm.

tur. Die Porengröße liegt wiederum zwischen 10 nm bei sehr kleinen Poren und 50 nm bei großen Poren. Für die Tiefe der Poren ergeben sich Werte von ungefähr 15 nm in Bezug auf das umgebende Oberflächenniveau. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass mit RKM nicht die ganze Tiefe der Poren ausgelotet werden kann, da die Spitze aufgrund geometrischer Beschränkungen nicht beliebig tief in die Struktur eindringen kann. Die Aufnahme über einen Rasterbereich von $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ zeigt neben der mesoporösen Struktur auch eine Struktur von hellen und dunklen Bereichen, d.h. Erhebungen und Mulden, mit weitgehend regelmäßiger Anordnung. Dieses Muster resultiert aus der Struktur des FTO, das aus senkrecht stehenden, bleistiftförmigen Kristalliten eines Durchmessers von 100 – 200 nm besteht [Per09]. Bei der Beschichtung wird die Oberflächenstruktur des FTO nicht vollständig durch die darauf abgelagerte Schicht geglättet, sondern einzelne, besonders hoch herausragende Kristallite werden nachgebildet.

Weitere Messungen zur Untersuchung der Porenstruktur im Volumen der Schichten wurden mittels GISAXS und GIUSAXS durchgeführt. Während bei den GISAXS-Messungen der Fokus auf der Charakterisierung der Mesoporen lag, dienten die GIUSAXS-Messungen der Detektion eventueller größerer Strukturen auf der Mikrometer-Skala. Einen Vergleich der gemessenen Streubilder zeigt Abbildung 4.4a. Die nur wenig geordnete und größenmäßig breit verteilte Porenstruktur resultiert in einer breiten, halbkreisförmigen Form der diffusen Streuung ohne deutlich ausgeprägte Maxima. Jedoch zeigt der Bereich um das Yoneda-Maximum eine Art Plateau mit annähernd konstanter Intensität, und das Yoneda-Maximum selbst ist durch eine Intensitätsmodulation strukturiert. Besonders deutlich zu sehen ist dies im GIUSAXS-Bild. Der spekulare Reflex ist in den Streubildern nur schwach ausgeprägt und hat eine geringe Intensität im Vergleich zum Yoneda-Maximum. Dies resultiert aus der großen Rauigkeit der Probenoberfläche, die nur eine geringe Reflexion der Röntgenstrahlung zulässt.

Zur Auswertung und Bestimmung charakteristischer Größen wurden Schnitte in vertikaler und horizontaler Richtung durch die Streubilder gezogen (Abbildung 4.4b und 4.4c). Die vertikalen Schnitte wurden in der Reflexionsebene ($\Psi = 0^\circ$, $q_y = 0$) genommen, die horizontalen Schnitte entlang der Seitenstruktur ($\alpha_f = 0.25^\circ$, $q_z = 0.059 \text{ \AA}^{-1}$ [GISAXS] bzw. $q_z = 0.055 \text{ \AA}^{-1}$ [GIUSAXS]). Aufgrund unterschiedlicher Einfallswinkel α_i in den GISAXS- und GIUSAXS-Messungen variieren die Werte für q_z bei identischem α_f . Die vertikalen Schnitte zeigen ein ausgedehntes Yoneda-Maximum, das in zwei Komponenten aufgespalten ist, die sich der porösen TiO_2 -Schicht ($q_c = 0.0586 \text{ \AA}^{-1}$ [GISAXS] bzw. $q_c = 0.0548 \text{ \AA}^{-1}$ [GIUSAXS]) und dem FTO-Substrat ($q_c = 0.0643 \text{ \AA}^{-1}$ [GISAXS] bzw. $q_c = 0.0605 \text{ \AA}^{-1}$ [GIUSAXS]) zuordnen lassen. Aufgrund der Porosität der Schicht ist das Yoneda-Maximum des TiO_2 bei kleineren Winkeln lokalisiert als dies für Volumenmaterial zu erwarten wäre. Aus dem gemessenen Winkel lassen sich die effektive Dichte und daraus die Porosität des Materials bestimmen. Für das TiO_2 ergibt sich eine effektive Dichte von

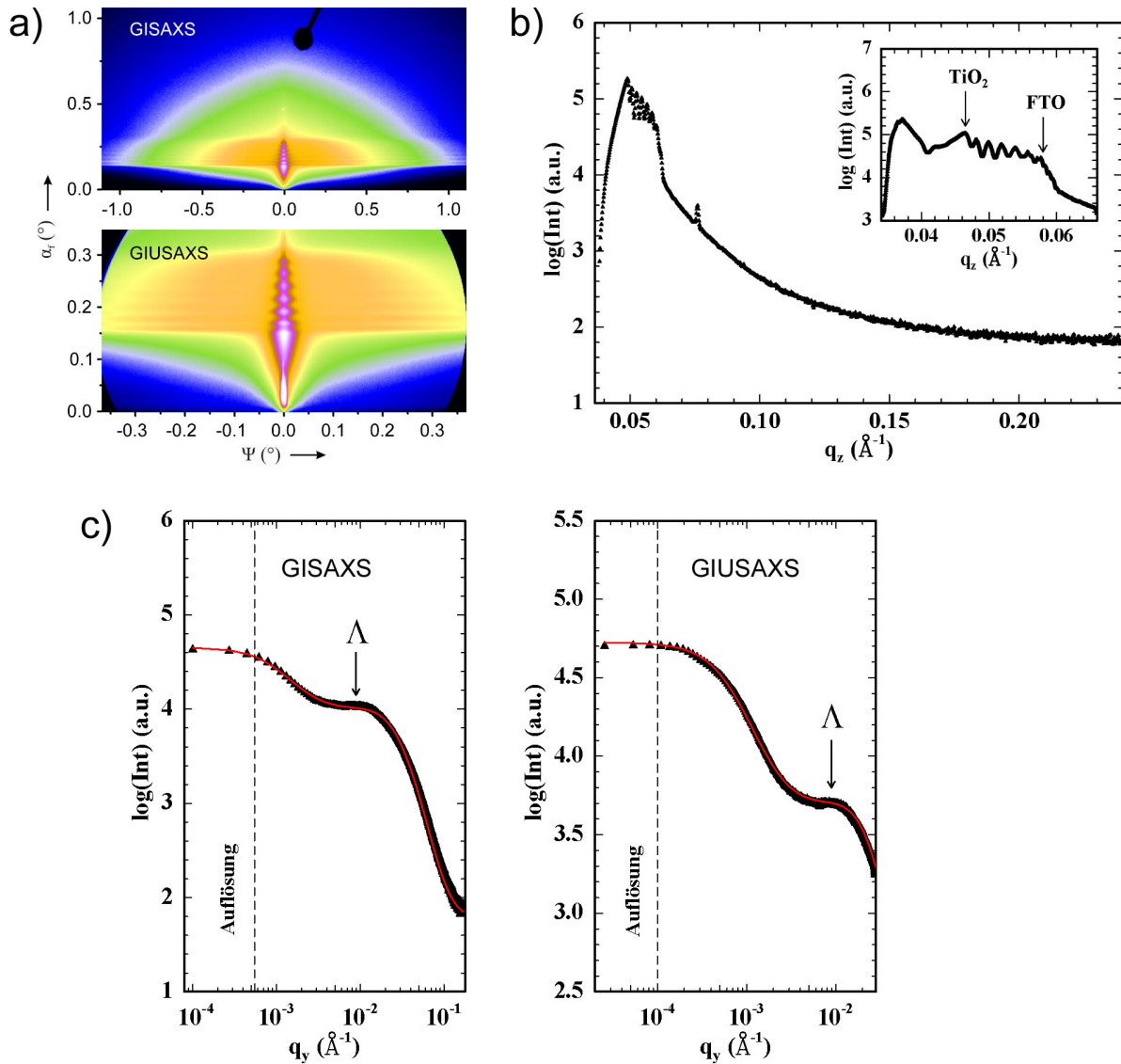


Abbildung 4.4: a) Zweidimensionale Streubilder der schwammartigen Struktur. Das obere Bild wurde in konventioneller GISAXS-Geometrie aufgenommen, das untere in GIUSAXS-Geometrie und entspricht einer Vergrößerung des zentralen Bereiches des GISAXS-Bildes. Da der Absorber zur Abdeckung des spekularen Reflexes nicht benötigt wurde, wurde außerhalb der gestreuten Intensität positioniert. b) Vertikale Schnitte durch die zweidimensionalen Streubilder entlang der Reflexionsebene ($\Psi = 0^\circ$). Der Einschub zeigt den im GIUSAXS-Bild hochauflösten Bereich des Yoneda-Maximums. c) Horizontale Schnitte an der Position des Yoneda-Maximums von TiO₂ ($\alpha_f = 0.25^\circ$). Das in beiden Schnitten an identischer Position vorhandene Maximum entspricht einer dominanten strukturellen Länge Λ von 70 nm in der Schicht.

1.3 g/cm³ (die Dichte von TiO₂-Volumenmaterial beträgt im Vergleich dazu 3.9 g/cm³), was einer Porosität der Schicht von 67 % entspricht [KWM⁺08, PKM⁺09a].

Zwischen den beiden Komponenten des Yoneda-Maximums fällt eine regelmäßige Oszillation auf, die aus einer korrelierten Rauigkeit der TiO₂-Schicht auf dem FTO-Untergrund resultiert. Wie in den RKM-Aufnahmen zu sehen, bildet die TiO₂-Schicht zumindest teilweise die Struktur der FTO-Oberfläche ab, so dass die Oberfläche der Schicht mit der Grenzfläche zum FTO korreliert ist. Dies verursacht eine Streuung mit teilweiser Kohärenz, die resonante diffuse Streuung, deren Intensität in Lamellen entlang der q_x -Richtung konzentriert ist. In einem Schnitt in q_z -Richtung erscheinen diese Lamellen als eine Intensitätsmodulation [MBS98]. Aus der Modulationslänge ergibt sich eine Distanz der korrelierten Flächen von 167 ± 5 nm, die der Dicke der TiO₂-Schicht entspricht. Folglich reproduziert der Polymer:TiO₂-Kompositfilm die Morphologie der FTO-Oberfläche bei der Beschichtung und während der Kalzinierung bleibt diese Korrelation erhalten, was in einer weitgehend homogenen Dicke der TiO₂-Schicht resultiert. Die laterale Ausdehnung der Modulation bis an den Rand der Streubilder zeigt die Reproduktion auch von sehr kleinen strukturellen Merkmalen einer Größe von wenigen Nanometern, da seitliche Amplitude der Modulation mit der minimalen reproduzierten Länge assoziiert ist [MBGLH⁺01]. Eine zweite Modulation mit kürzerer Modulationslänge erscheint oberhalb des Yoneda-Maximums des FTO, diese entspricht in analoger Weise der korrelierten Rauigkeit des FTO auf dem Glassubstrat.

Informationen über charakteristische laterale Größen ergeben sich aus den horizontalen Schnitten. Da die flache Oberfläche des Glassubstrats keinen markanten Beitrag zur diffusen Streuung liefert, resultiert das gemessene Signal nur aus der FTO- und der TiO₂-Schicht. Wie in Abbildung 4.4c ersichtlich, enthalten die horizontalen Schnitte ein breites seitliches Maximum, das dem Plateau in den zweidimensionalen Streubildern entspricht. Die dazugehörige dominante strukturelle Länge ergibt aus der Modellierung des Schnittprofils zu 70 nm. In einem Vergleich mit den REM- und RKM-Aufnahmen lässt sich diese Länge dem mittleren Abstand der Poren zuordnen. Die Breite des Maximums weist auf eine breite Verteilung der dazugehörigen strukturellen Größe hin, d.h. die Poren besitzen eine breite Abstandsverteilung, die in Übereinstimmung mit der beobachteten Verteilung der Porengrößen ist. In den GIUSAXS-Schnitten tritt das Maximum an der gleichen Position wie in den GISAXS-Schnitten auf, ein weiteres strukturelles Merkmal bei sehr kleinen Streuwinkeln ist in den Schnitten jedoch nicht zu identifizieren. Folglich ist in den Proben keine weitere dominante strukturelle Länge innerhalb des experimentell aufgelösten Längenbereichs bis 6.2 μ m vorhanden bzw. die TiO₂-Schichten sind auf mikroskopischer Skala nicht regelmäßig strukturiert.

Schließlich ergibt sich aus der Charakteristik der GISAXS-Messungen noch die Schlussfolgerung, dass die Probenstruktur homogen über einen makroskopischen Bereich der

Probe (einige mm²) ist. Dies ist von besonderer Bedeutung für die praktische Anwendung, da die typischen Abmessungen einer Solarzelle auf der Größenordnung einiger cm² liegen, so dass eine Homogenität der Struktur bei der Herstellung gewährleistet sein muss.

4.1.3 Zusammenfassung

Mit Hilfe des Diblock-Copolymers PS-*b*-PEO wurden dünne TiO₂-Schichten mit einer hochporösen, einem Schwamm vergleichbaren Struktur hergestellt und deren strukturelle Eigenschaften mit mikroskopischen Methoden und Röntgenstreuung untersucht. Die Struktur der Schichten wird durch ein verzweigtes Netzwerk von TiO₂-Partikeln gebildet, das Poren einer Größe zwischen 10 und 50 nm und nur geringer räumlicher Ordnung formt. Die Porosität des Netzwerks beträgt 67 % und die Schichten sind insgesamt 167 nm dick. Damit entsprechen die Eigenschaften der präparierten schwammartigen Morphologie hervorragend den Anforderungen einer Farbstoff- bzw. Hybridsolarzelle. Es wird ein kontinuierliches Netzwerk mit einer großen Oberfläche für die Ladungserzeugung zur Verfügung gestellt, in das aufgrund der großen Poren auch langkettige bzw. komplex strukturierte Polymere infiltriert werden können.

4.2 Hierarchische Strukturierung

Für eine Vielzahl von Anwendungen nanostrukturierter dünner Schichten ist es von Vorteil, zusätzliche Strukturen auf größeren Längenskalen in das System einzuführen [ZY03, HMK⁺06, YS06, YSC07, LWSC10]. Solche übergeordneten Strukturen können die Funktion der Nanostruktur unterstützen, aber auch ergänzende Funktionalität in das System einbringen. So lässt sich durch eine baumartige, hierarchische Anordnung von Aggregaten mit unterschiedlicher Größe die Oberfläche eines Systems und die für Reaktionen zur Verfügung stehende Grenzfläche signifikant vergrößern, was die Effizienz des Systems deutlich verbessern kann. Andererseits können übergeordnete Strukturen auch Transportpfade bereitstellen, die einen leichteren Zugang zu den Reaktionsplätzen ermöglichen. So zeigen hierarchisch strukturierte katalytische Systeme eine erhöhte Katalyseeffizienz, wenn das mesoporöse Netzwerk zusätzlich durch größere Poren strukturiert ist, durch die der umzusetzende Stoff bis tief in das Netzwerk eindringen kann [ZY03]. Ein ähnlicher Effekt wurde auch bei Farbstoff-Solarzellen beobachtet, welche ebenfalls eine höhere Effizienz zeigten [ZZT⁺06]. Hier stellen die größeren Poren die Transportpfade bei der Infiltrierung des löcherleitenden Materials zur Verfügung, so dass dessen ausgedehnte Moleküle auch tiefliegende, ansonsten durch Engpässe verschlossene Bereiche erreichen können.

Ein weiterer positiver Effekt ergibt sich in der Erhöhung der Lichtstreuung durch mikroskopische Strukturen. Die Größen der Strukturen von Solarzellen liegen typischerweise deutlich unterhalb der Wellenlänge des einfallenden Lichts, so dass die Oberflächen optisch glatt sind und eine hohe Reflexion aufweisen. Dieser Effekt lässt sich verringern, wenn zusätzliche Strukturen mit einer Größe im Mikrometerbereich an der Oberfläche erzeugt werden, die als Streuzentren für das Licht wirken und dieses gezielt in die Schicht hineinlenken [Usa97]. Der erhöhte Lichteintrag führt zu einer verstärkten Absorption, welche wiederum in einer höheren Quantenausbeute und Effizienz der Energieumwandlung resultiert [NAL⁺03].

Zur praktischen Realisierung komplex strukturierter Systeme existiert eine Vielzahl von Methoden. Neben Vakuumabscheidung [ZHZ⁺98, LHWR04, BLK⁺08] und elektro-hydrodynamischer Beschichtung [ZZT⁺06] wurde auch die Sol-Gel-Prozessierung [YSC07] angewandt, um hierarchisch strukturierte dünne Schichten zu erhalten. Den genannten Beispielen gemein ist, dass der Erhalt hierarchischer Strukturen zwar selbstinduziert, die relativen strukturellen Größe und Morphologien der verschiedenen Ebenen jedoch nur bedingt zu kontrollieren sind. Ein alternativer Ansatz besteht daher in der Verwendung von Formvorlagen, um Strukturen verschiedener Größen und Morphologien fast nach Belieben miteinander kombinieren zu können. Häufig verwendet wird dabei die Sol-Gel-Prozessierung und der mizellaren Lösung wird durch Verwendung einer Strukturvorlage eine übergeordnete Form aufgeprägt. Nach der Überführung in eine dünne Schicht und der Entfernung der

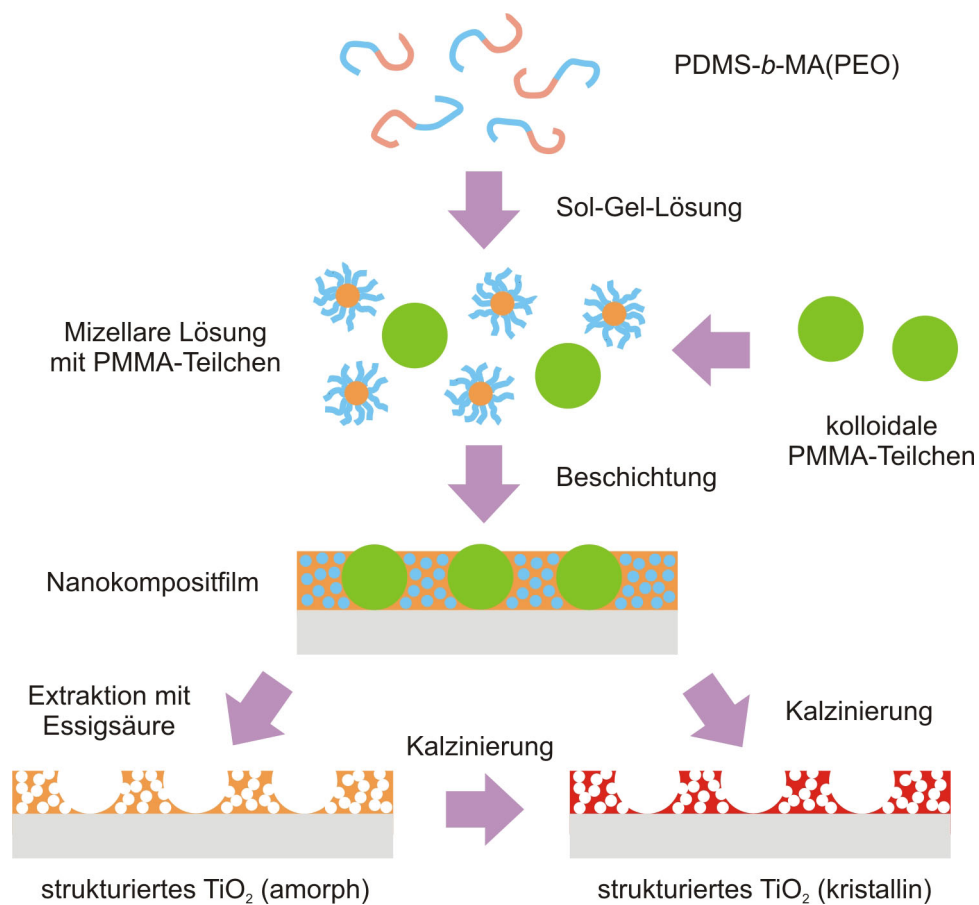


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der verschiedenen Prozessschritte zur Herstellung hierarchisch strukturierter TiO_2 -Schichten unter Verwendung verschiedener Strukturvorlagen.

Strukturvermittler verbleibt ein poröses Netzwerk, das eine Struktur auf einer oder mehrerer höheren Ebenen aufweist [YDZ⁺98]. Die Methoden zur übergeordneten Strukturierung umfassen die Induzierung von Makrophasenseparation [MBISI09], die Nutzung von Kondensationsmustern [SBG⁺08] oder die Verwendung kolloidaler Teilchen als Strukturvorlage [BLDA06, GSIC⁺03, YDZ⁺98]. Die letztere Methode bietet dabei den Vorteil, dass sich über die Form, Größe und Menge der zugegebenen kolloidalen Teilchen die erzeugte Struktur sehr exakt einstellen und den Bedürfnissen anpassen lässt.

Die hier vorgestellte hierarchische Strukturierung von dünnen TiO_2 -Schichten wurde durch die Kombination eines Sol-Gel-Prozesses mit der Verwendung kolloidaler Partikel als Mikrostrukturvorlage erreicht [KMM⁺09]. Im Sol-Gel-Prozess wurde das Diblock-Copolymer Polydimethylsiloxan-*block*-Poly(ethylenoxid)methylmethacrylat ($\text{PDMS-}b\text{-MA(PEO)}$) zur Vermittlung einer mesoporösen Struktur verwendet und kugelförmige Teilchen aus Polymethylmethacrylat (PMMA) dienten als Formvorlage für die Mikrostruktur (Abbildung 4.5). Nach der Beschichtung wurden diese zusammen mit dem $\text{PDMS-}b\text{-MA(PEO)}$ entfernt, so dass in der freigelegten TiO_2 -Schicht Löcher mit einem exakt

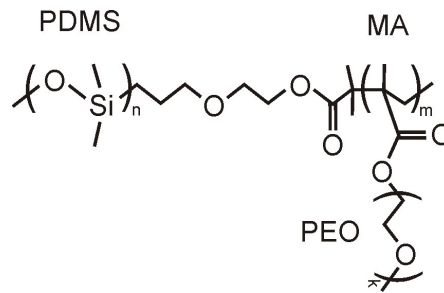


Abbildung 4.6: Chemische Strukturformel des Diblock-Copolymers PDMS-*b*-MA(PEO).

definierten Durchmesser zurückbleiben. Diese bilden eine Oberflächenstruktur mit einer Größe im Mikrometerbereich, welche die Reflexion der Schicht verringert.

Zur Entfernung der strukturvermittelnden Polymere wurden zwei verschiedene Methoden angewandt. PDMS-*b*-MA(PEO) und PMMA wurden entweder mit Essigsäure extrahiert oder die Kompositfilme kalziniert. Aufgrund des enthaltenen Methylmethacrylats ist das Herauslösen von PDMS-*b*-MA(PEO) Polymers zusammen mit PMMA unter Verwendung eines geeigneten Lösemittels wie z.B. Essigsäure möglich. Gegenüber einer nacheinander erfolgenden, selektiven Extraktion kann somit ein Prozessschritt eingespart werden. Ähnliches gilt für die Kalzinierung, die ebenfalls beide Polymerkomponenten in einem Prozessschritt entfernt. Zusätzlich ist diese auch notwendig, um das amorph erhaltene TiO_2 in eine elektrisch leitfähige kristalline Phase zu überführen. Aus diesem Grund wurde auch ein Teil der mit Essigsäure behandelten Schichten noch zusätzlich kalziniert, um eine eventuelle Modifikation der bereits freigelegten TiO_2 -Struktur durch die Temperaturbehandlung zu untersuchen. Zusammen ergeben sich also drei verschiedene Möglichkeiten, die zur Freilegung des TiO_2 aus den Kompositfilmen angewandt werden können (vgl. auch Abbildung 4.5).

4.2.1 Probenpräparation

Das für den Sol-Gel-Prozess verwendete PDMS-*b*-MA(PEO) wurde im Rahmen einer Zusammenarbeit am Max-Planck-Institut für Polymerforschung Mainz synthetisiert. Die chemische Strukturformel des Polymers ist in Abbildung 4.6 dargestellt, Details zum Polymerisationsprozess finden sich bei [Mem08]. Das Polymer besitzt ein Molekulargewicht M_n von 8000 g/mol, davon entfallen 5000 g/mol auf den PDMS-Block und 3000 g/mol auf den MA(PEO)-Block. Die Polydispersität beträgt 1.68. Die PEO-Seitenketten des MA(PEO)-Blocks setzen sich aus 8 Ethylenoxid-Wiederholungseinheiten zusammen, daraus ergibt sich das Molekulargewicht des Blocks zu 452 g/mol und der Polymerisationsgrad zu durchschnittlich 6.6. Der Polymerisationsgrad des PDMS-Blocks berechnet sich aus dem Molekulargewicht des Monomers (74 g/mol) zu 67. Mittels dynamischer Differenzkalometrie

wurden zwei verschiedene Glasübergangstemperaturen (-137 °C für den PDMS-Block und -67 °C für den MA(PEO)-Block) vorgefunden, was das Vorhandensein einer phasenseparierten Mikrostruktur bestätigt. Diese wurde mit Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht und als hexagonale Anordnung von MA(PEO)-Zylindern in einer PDMS-Matrix bestimmt [Mem08]. Die Schmelztemperatur des PDMS-Blocks liegt bei -6 °C , folglich liegt das Polymer bei Zimmertemperatur in einem viskosen Zustand vor.

Die kolloidalen PMMA-Teilchen sind mit Seitenketten aus PDMS ($M_n = 25000\text{ g/mol}$) gepfropft und wurden ebenfalls am Max-Planck-Institut für Polymerforschung nach einem von Klein vorgestellten Protokoll [KMPL03] synthetisiert. Die Seitenketten bewirken eine Abstoßung der einzelnen Teilchen in der Dispersion und verbessern somit deren Homogenität. Der mittlere Durchmesser der Teilchen beträgt $1.00 \pm 0.01\ \mu\text{m}$, die Polydispersität $\Delta d/d$ ist 0.05. Die Teilchen wurden in n-Hexan dispergiert erhalten und direkt aus der Dispersion verwendet.

Zur Herstellung einer Sol-Gel-Lösung wurde PDMS-*b*-MA(PEO) in einer Mischung aus Tetrahydrofuran (THF) und 2-Propanol (Massenverhältnis 3:1) in einer Konzentration von 57.5 mg/ml aufgelöst und unter konstantem Rühren TTIP und HCl (37 %) zugegeben. Die zugegebenen Mengen entsprachen einem Gewichtsverhältnis Polymer:TTIP:HCl von 6:3:1 in der Lösung. Die Lösung wurde für eine Stunde gerührt, bevor die PMMA-Teilchen zugegeben wurden. Die Zugabemenge an PMMA-Dispersion wurde so variiert, dass die Konzentration an PMMA 3 %, 10 % oder 30 % der Menge an PDMS-*b*-MA(PEO) in der Lösung entspricht. Um ein Auflösen der Teilchen in dem für PMMA guten Lösemittel THF zu minimieren, wurden die Lösungen nach der Zugabe sofort zur Beschichtung verwendet.

Als Substrate wurden auf eine Größe von ungefähr $50\text{ mm} \times 24\text{ mm}$ gebrochene Silizium-Wafer verwendet und vor der Beschichtung einer chemischen Nassreinigung unterzogen. Dazu wurden die Waferstücke für 15 min in ein auf 80 °C erhitztes saures Reinigungsbad bestehend aus 45 ml deionisiertem Wasser, 70 ml Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und 165 ml konzentrierter Schwefelsäure (H_2SO_4 , 96 %) gegeben. Nach der Entnahme wurden die Substrate mit deionisiertem Wasser gespült und in einem Stickstoffstrahl getrocknet. Das saure Reinigungsbad dient neben der Entfernung von organischen Rückständen auch der exakten Definition der Substratoberflächen unabhängig von deren Vorbehandlung. Da die natürliche Oxidschicht des Siliziums durch die Säure nicht entfernt wird, bleibt der hydrophile Charakter der Oberflächen erhalten.

Die gereinigten Substrate wurden auf einem Delta6 RC-Rotationsbeschichter der Firma Süss MicroTec unter Umgebungsbedingungen (Temperatur 25 °C , relative Luftfeuchte 36 %) beschichtet. Die Beschichtungsdauer betrug 60 s bei einer Rotationsfrequenz von 2000 rpm. Es wurde jeweils eine Menge von 0.5 ml aus der Sol-Gel-Basislösung entnommen, die PMMA-Dispersion in der benötigten Menge zugegeben und die Lösung ohne weiteres Rühren für die Beschichtung verwendet.

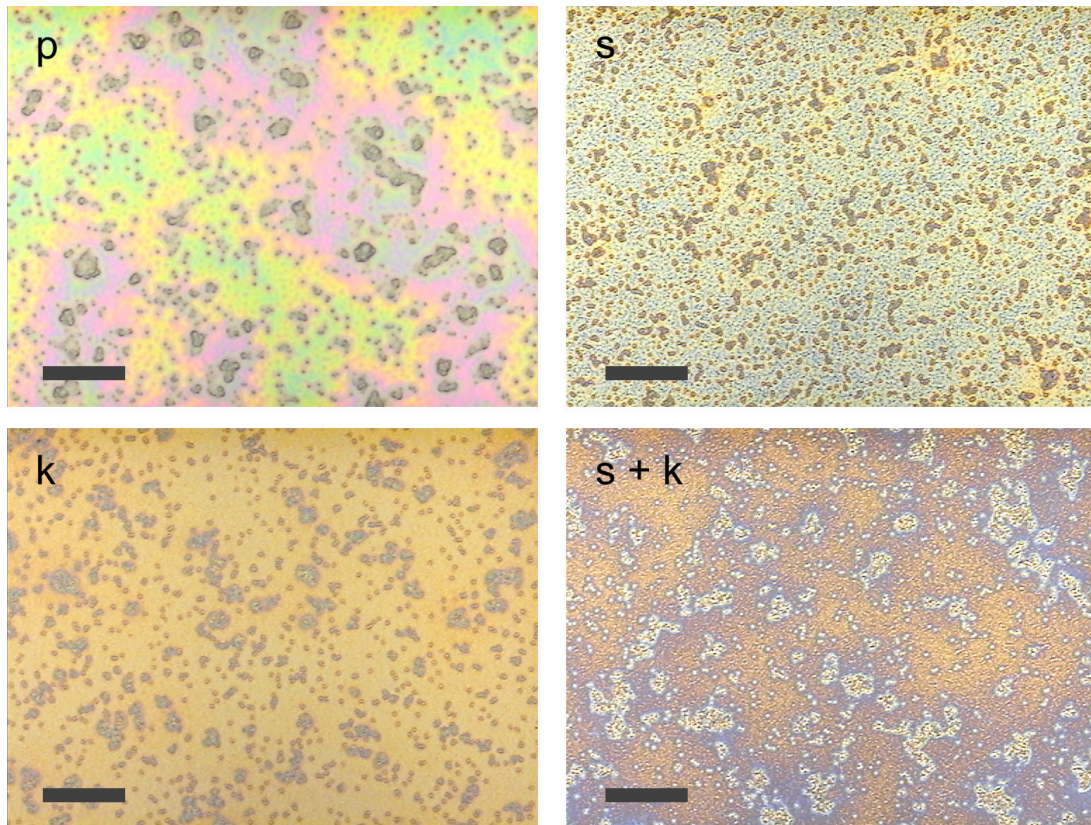


Abbildung 4.7: Optische Mikroskopieaufnahmen eines unbehandelten Polymer;TiO₂-Kompositfilms (p), eines kalzinierten Films (k), eines mit Essigsäure behandelten Films (s) sowie eines mit Essigsäure behandelten und anschließend kalzinierten Films (s+k). Der Größenbalken entspricht einer Länge von 20 μm .

Die für eine Extraktion der strukturvermittelnden Polymere vorgesehenen Proben wurden zur Stabilisierung der Beschichtung für mindestens 12 Stunden gelagert und anschließend für 2 min in ein Bad aus konzentrierter Essigsäure getaucht. Zur Spülung wurde deionisiertes Wasser verwendet und die Proben anschließend an Luft getrocknet. Alternativ wurde die Polymermatrix durch eine Kalzinierung für 4 h bei einer Temperatur von 450 °C entfernt. Die Proben wurden mit einer Rate von 375 °C/h auf die Solltemperatur geheizt und nach Ablauf der Kalzinierungszeit im Ofen auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die mit Essigsäure behandelten und anschließend kalzinierten Proben wurden unter identischen Bedingungen kalziniert.

4.2.2 Strukturelle Eigenschaften

Vergleich der Methoden zur Polymerentfernung

Mit Hilfe des geschilderten Strukturierungsverfahrens wurden Polymer-TiO₂-Kompositfilme hergestellt und aus diesen die Polymermatrix unter Anwendung der geschilderten Methoden entfernt. Zur Mikrostrukturierung wurden PMMA-Teilchen in einer Konzentra-

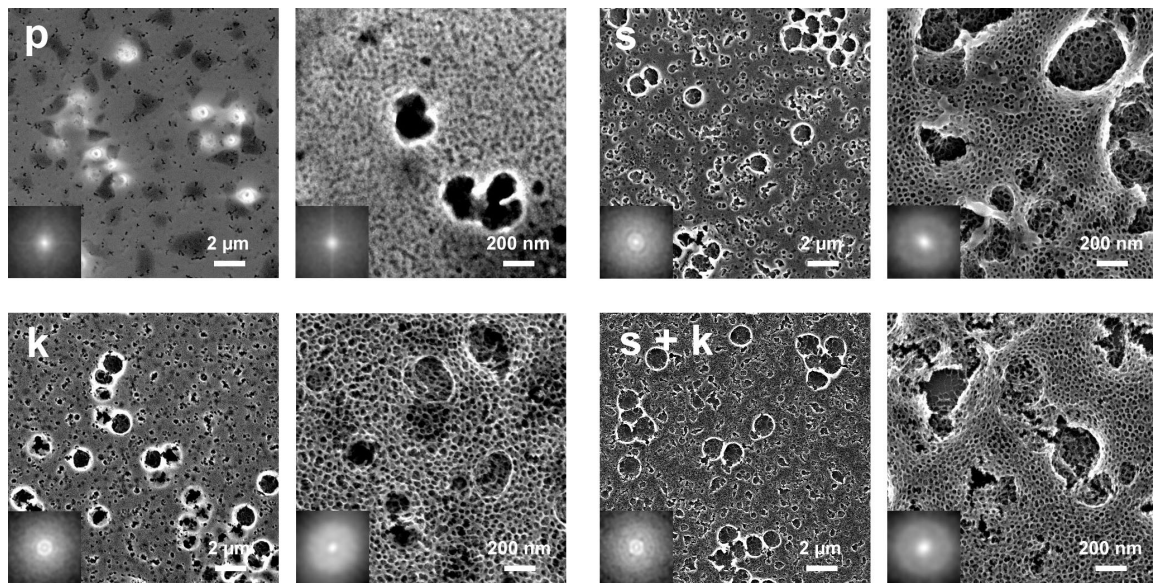


Abbildung 4.8: REM-Aufnahmen des unbehandelten Kompositfilms und der mit verschiedenen Methoden freigelegten TiO_2 -Schichten. Die Aufnahmen mit geringer Vergrößerung (links) zeigen die aus $1 \mu\text{m}$ großen Vertiefungen und Makroporen bestehende Überstruktur, die Aufnahmen mit großer Vergrößerung (rechts) Details der Makroporen und die mesoporöse Grundstruktur.

tion von 10 % zur Lösung hinzugegeben. Um einen Überblick über die erhaltenen Strukturen zu erhalten, wurden die Proben zunächst mit einem optischen Mikroskop betrachtet. Der Vergleich der Aufnahmen (Abbildung 4.7) zeigt deutliche Unterschiede zwischen dem Erscheinungsbild des unbehandelten Kompositfilms und den nach der Entfernung der Polymere freigelegten Strukturen. Während im Kompositfilm die PMMA-Teilchen noch als punktförmige Einlagerungen zu erkennen sind, erscheinen an ihrer Stelle in den TiO_2 -Schichten kraterförmige Vertiefungen in der Schicht. Die Anordnung der Partikel ist unregelmäßig und diese bilden Gruppierungen, was auf eine ungenügende Dispersion und inhomogene Verteilung in der Sol-Gel-Lösung schließen lässt. Deutliche Unterschiede zeigen sich auch zwischen den unterschiedlich behandelten Proben. Die direkt kalzinierte Probe weist eine relativ glatte Oberfläche zwischen den Mikrostrukturen auf, die Oberflächen der mit Essigsäure behandelten Schichten sind dagegen zusätzlich strukturiert und besitzen eine erhöhte Rauigkeit.

Zur näheren Betrachtung der verschiedenen Strukturen wurden REM-Aufnahmen der Proben angefertigt (Abbildung 4.8). Die Aufnahmen mit geringer Vergrößerung zeigen sowohl die kreisrunde Form der durch die PMMA-Teilchen induzierten Strukturen als auch deren unregelmäßige Anordnung. Die Größe der Vertiefungen beträgt $1 \mu\text{m}$ und entspricht damit dem Durchmesser der Vorlagepartikel, folglich wurden diese während der Verweilzeit in der Sol-Gel-Lösung nur marginal aufgelöst.

Als zweites strukturelles Merkmal zeigen die Aufnahmen Poren mit einer Größe von

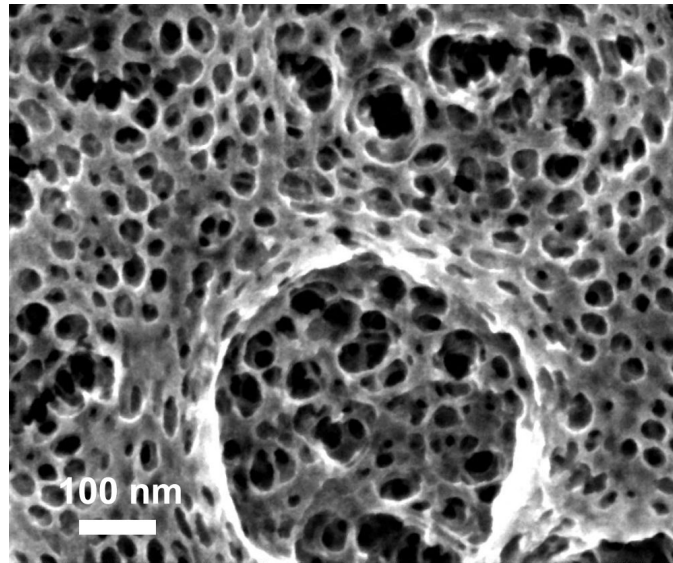


Abbildung 4.9: Detailansicht des strukturellen Aufbaus der TiO_2 -Schichten. Die Makroporen sind durch Mesoporen strukturiert und die Mesoporen durchziehen die Schicht schwammartig.

ungefähr 200 nm in der Oberfläche. Diese Makroporen sind das Ergebnis eines während der Beschichtung auftretenden Phasenseparationsprozesses zwischen verschiedenen Komponenten der Sol-Gel-Lösung [Mem08]. Nach der Entfernung der Polymere verbleiben von den Phasenseparationsstrukturen Hohlräume in der Schicht, die, wenn sie an der Oberfläche lokalisiert sind, zusätzliche Poren bilden. Die Form und das Erscheinungsbild der Poren werden durch den Prozess der Polymerentfernung beeinflusst. Bei der Anwendung der Kalzinierung behalten die Poren eine runde Form und sind eben in die Schichtoberfläche eingelassen, während sie bei der Extraktion mit Essigsäure aufgewölbte Ränder besitzen und eine unregelmäßige bis längliche Form annehmen. Zusätzlich zeigen sich Risse in der Oberfläche. Diese unterschiedlichen Morphologien spiegeln sich auch in der in den Mikroskopieaufnahmen beobachteten zusätzlichen Struktur wieder.

Die kleinste strukturelle Ebene in den Schichten bilden Mesoporen mit einem Durchmesser von 35 bis 40 nm. Diese sind lokal regelmäßig angeordnet und formen eine schwammartige Struktur, die die Schicht komplett durchzieht. Besonders deutlich zeigt sich dies in einer Detailaufnahme des mit Essigsäure behandelten Films (Abbildung 4.9).

Eine Kalzinierung nach der Extraktion hat keinen weiteren Einfluss auf die Morphologie der Schichten bzw. die Größe der Strukturen, was auf eine vollständige Entfernung der Polymere bei der Extraktion schließen lässt. Die Kalzinierung ist damit nur für die Kristallisation des TiO_2 notwendig.

Zusammenfassend ergibt sich eine hierarchische Strukturierung der Schichten auf drei Längenskalen, wobei jede strukturelle Einheit eine bestimmte Funktion erfüllt. Das mesoporöse Netzwerk bildet die Grundstruktur der Schichten und nimmt in der Solarzelle

das Polymer auf. Die Größe der Poren liegt deutlich oberhalb eines Wertes von 10 nm, der typischerweise in sol-gel-prozessierten Schichten erhalten wird [SICGS03]. Durch diese Größe wird die Infiltrierung des Polymers in die Struktur erleichtert und es ergibt sich die Möglichkeit der Verwendung von Polymeren mit sehr langen Ketten bzw. einem sehr hohem Molekulargewicht. Dies bringt für die Anwendung einen Vorteil, da die Leitfähigkeit von Polymeren mit deren Kettenlänge skaliert [KMK⁺03]. Gleichzeitig liegt die Porengröße noch im Bereich der Exziton-Diffusionslänge, so dass eine hohe Effizienz der Trennung und Erzeugung freier Ladungsträger gewährleistet ist. Eine zweite strukturelle Ebene wird durch die Makroporen gebildet, die eine Überstruktur zur Mesoporenstruktur darstellen. Durch die Makroporen wird einerseits die Infiltrierung des Polymers in die Mesoporen erleichtert, andererseits rauhen diese die Oberfläche auf und reduzieren den Reflexionsgrad der Schichten. Auf einer dritten strukturellen Ebene liegen die induzierten Mikrostrukturen. Deren Durchmesser von 1 μm entspricht der Größenordnung der Wellenlänge des sichtbaren Lichts, so dass eine Wechselwirkung und Streuung möglich ist. Damit ergibt sich auch durch die Mikrostruktur ein wesentlicher Beitrag zur Funktionalität der Solarzelle.

Ein weiterer für die Effizienz der Solarzellen bedeutender Faktor ist die Dicke der aktiven Schicht. Die Dicken der erhaltenen Schichten wurden mittels RKM durch Ausmessen der Tiefe der bis zum Substrat reichenden Mikrostrukturen bestimmt. Für die Dicke der durch Essigsäurebehandlung freigelegten Schichten wurden Werte von ungefähr 190 nm festgestellt, dagegen ist die kalzinierte Schicht ungefähr 250 nm dick. Dies lässt auf eine stärkere vertikale Komprimierung der Schichten bei der Essigsäurebehandlung als bei der Kalzinierung schließen. Eine mögliche Ursache dafür kann in einer geringeren Stabilität der TiO_2 -Strukturen liegen, wenn keine gleichzeitige Verfestigung durch eine Wärmebehandlung erfolgt, so dass die Strukturen teilweise kollabieren. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit ist ein teilweises mechanisches Entfernen von TiO_2 durch die Essigsäure, so dass die Struktur ebenfalls instabil wird. In diesem Zusammenhang lassen sich auch die die Makroporen umgebenden Wälle in den essigsäurebehandelten Schichten erklären, da die Porenwände eine erhöhte Stabilität besitzen und so bei der Komprimierung zurückbleiben.

Zur weiteren Untersuchung der Strukturen wurden GISAXS-Aufnahmen der verschiedenen Proben angefertigt. Für die Messungen wurde die Geometrie mit ultra-kleinen Streuwinkeln (GIUSAXS) gewählt, so dass auch die Mikrostrukturen im Bereich der Messauflösung liegen. Der Vergleich der Streubilder in Abbildung 4.10a zeigt deutliche Unterschiede zwischen dem Kompositfilm und den TiO_2 -Schichten. Während im Bild des Kompositfilms die Intensität entlang der Reflexionsebene konzentriert ist und nur eine geringe seitliche Streuung auftritt, weisen die Streubilder der TiO_2 -Schichten eine breite diffuse Streuung und insbesondere im Fall der mit Essigsäure behandelten Schichten ein ausgeprägtes seitliches Maximum auf.

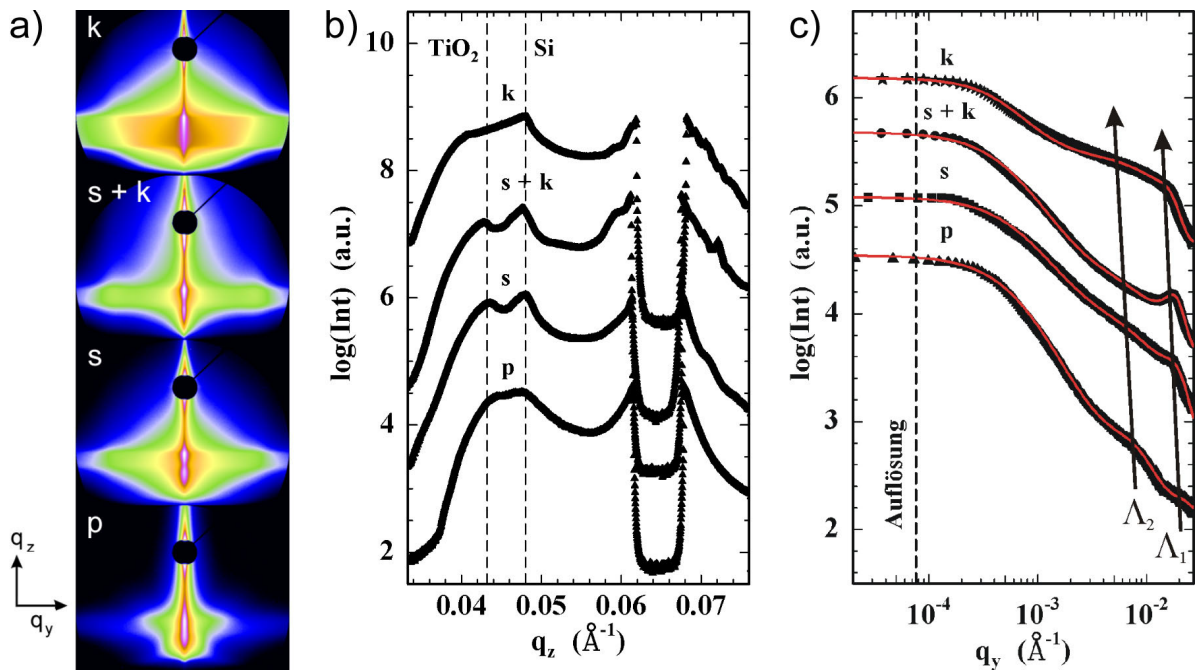


Abbildung 4.10: a) Zweidimensionale GISAXS-Streubilder des unbehandelten Kompositfilms sowie der mit verschiedenen Methoden freigelegten TiO_2 -Schichten. Die Bilder umfassen einen q -Bereich von 0.025 \AA^{-1} in y -Richtung und 0.045 \AA^{-1} in z -Richtung. b) Vertikale Schnitte durch die Streubilder entlang der Reflexionsebene. Die Linien markieren die Positionen der Yoneda-Maxima des Siliziumsubstrats und der TiO_2 -Schicht. c) Horizontale Schnitte an der Position des seitlichen Maximums. Die Pfeile markieren die Änderung der zwei vorhandenen dominanten strukturellen Längen Λ_1 und Λ_2 .

Zur Analyse der Streubilder wurden vertikale und horizontale Schnitte durch diese gezogen. Die vertikalen Schnitte wurden in der Streuebene ($q_y = 0$) durchgeführt und zeigen eine Aufspaltung des Yoneda-Maximums in zwei Komponenten (Abbildung 4.10b). Die Komponente bei größeren q_z -Werten liegt an einer festen Position und resultiert aus dem Streubeitrag des Siliziumsubstrates ($q_c^{\text{Si}} = 0.0486 \text{ \AA}^{-1}$). Die zweite Komponente ist in der Position variabel und mit der TiO_2 -Schicht bzw. deren Porosität assoziiert. Aus den Winkelpositionen wurden wiederum die effektiven Dichten sowie die Porositätswerte der Schichten bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Für den

Probe	Dichte (g/cm^3)	Porosität (%)
p	1.24	-
s	1.06	72
s + k	0.97	75
k	0.60	84

Tabelle 4.1: Aus den Positionen der Yoneda-Maxima bestimmte effektive Dichten und Porositäten der dünnen Schichten. Die Dichte von TiO_2 -Volumenmaterial beträgt 3.9 g/cm^3 .

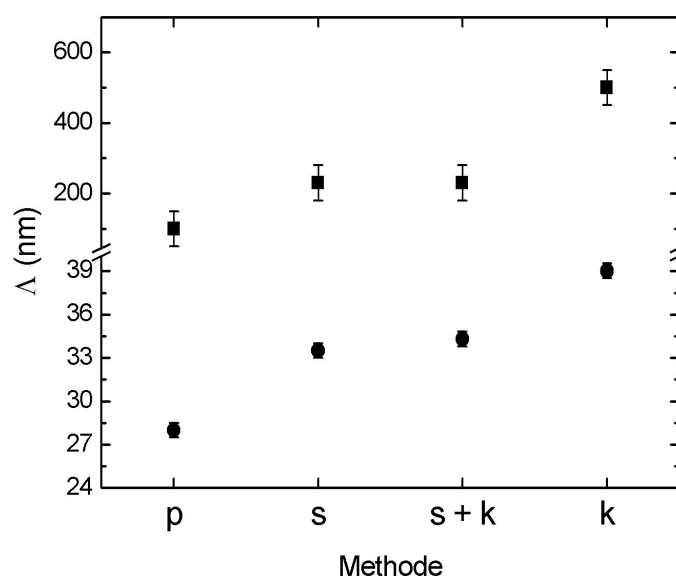


Abbildung 4.11: Dominante strukturelle Längen bei unterschiedlichen Behandlungsmethoden der Proben. Die Länge Λ_1 (Kreise) entspricht der Größe der Mesoporen, die Länge Λ_2 (Quadrate) der Größe der Makroporen.

Kompositfilm ergibt sich eine effektive Dichte von 1.24 g/cm^3 als Mittelwert über die Polymermatrix und die eingeschlossene TiO_2 -Struktur. Der mit Essigsäure behandelte Film weist eine Dichte von 1.06 g/cm^3 auf, was einer Porosität von 72 % entspricht. Folglich setzt sich das Volumen der Schicht zu 72 % aus Poren und zu 28 % aus TiO_2 -Porenwänden zusammen. Diese hohe Porosität ist einerseits durch die schwammartige Struktur bedingt, andererseits durch die Größe der Mesoporen von einigen zehn Nanometern. Da die Dicke der Porenwände zum Aufbau einer stabilen Struktur nicht beliebig klein sein kann, steigt die Porosität mit der Porengröße an, wenn eine konstante Dicke der Wände vorausgesetzt wird. Eine noch höhere Porosität als der mit Essigsäure behandelte Film besitzt der kalzinierte Film, dessen Dichte beträgt nur 0.6 g/cm^3 , entsprechend einer Porosität von 84 %. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der größeren Schichtdicke und der daraus gezogenen Schlussfolgerung einer geringeren vertikalen Komprimierung während der Kalzinierung. Eine Kalzinierung nach erfolgter Essigsäurebehandlung zeigt wiederum keinen signifikanten Einfluss auf die Struktur, der entsprechend behandelte Film weist eine leicht geringere Dichte von 0.97 g/cm^3 und eine Porosität von 75 % aufgrund von zusätzlich entferntem Material auf.

Weitere Informationen über die Porenstruktur wurden aus den horizontalen Schnitten gewonnen (Abbildung 4.10c). Die Schnitte wurden entlang der Seitenstruktur gezogen ($q_z = 0.052 \text{ \AA}^{-1}$) und weisen zwei Maxima auf: ein schmales Maximum bei großen q_y -Werten sowie ein breites, schulterartiges Maximum bei kleineren q_y -Werten. Diesen beiden Maxima entsprechen zwei dominanten strukturellen Längen Λ_1 und Λ_2 in der Schicht, wobei Λ_1 mit der Mesoporenstruktur assoziiert ist und Λ_2 mit der Struktur der Makroporen.

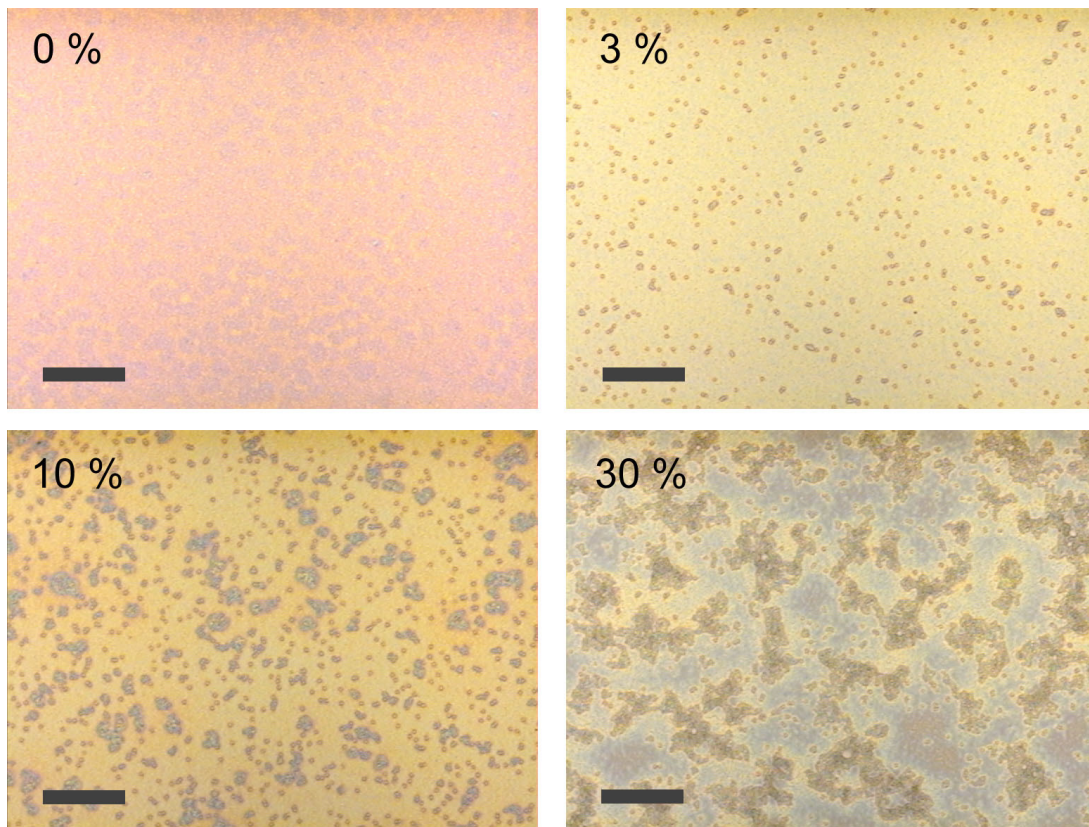


Abbildung 4.12: Optische Mikroskopieaufnahmen der ohne Zugabe von PMMA-Teilchen (0 %) sowie mit Zugabe in einer Konzentration von 3 %, 10 % und 30 % hergestellten TiO_2 -Schichten. Der Größenbalken entspricht einer Länge von $20 \mu\text{m}$.

Ein mit der Mikrostruktur assoziiertes Streumaximum ist in den Schnitten nicht ersichtlich, was auf die unregelmäßige Anordnung der Strukturen zurückzuführen ist. Durch Modellierung der Schnitte wurden Werte für Λ_1 und Λ_2 bestimmt (Abbildung 4.11). Für die Größe der Mesoporen (Λ_1) ergeben sich Werte von 34 nm in den mit Essigsäure behandelten Filmen und 39 nm im direkt kalzinierten Film, d.h. die Mesoporen sind im kalzinierten Film größer. Gleiches gilt für die Makroporenstruktur, der direkt kalzinierte Film weist größere Poren (Λ_2 , ≈ 500 nm verglichen mit ≈ 250 nm) Poren auf als die mit Essigsäure behandelten Filme. Es bestätigt sich der Erhalt von Schichten mit höherer Porosität bei der direkten Kalzinierung und es ergibt sich die Schlussfolgerung, dass die Kalzinierung der Extraktion vorzuziehen ist, wenn große Poren in der Schicht benötigt werden.

Modifikation der Struktur durch die Zugabe von PMMA-Partikeln

Neben der Methode der Entfernung der Polymermatrix hat auch die Menge der zur Sol-Gel-Lösung zugegebenen PMMA-Partikel einen Einfluss auf die Struktur der Schichten. Um diesen näher zu untersuchen, wurden Proben ohne Partikelzugabe sowie mit Zugabe

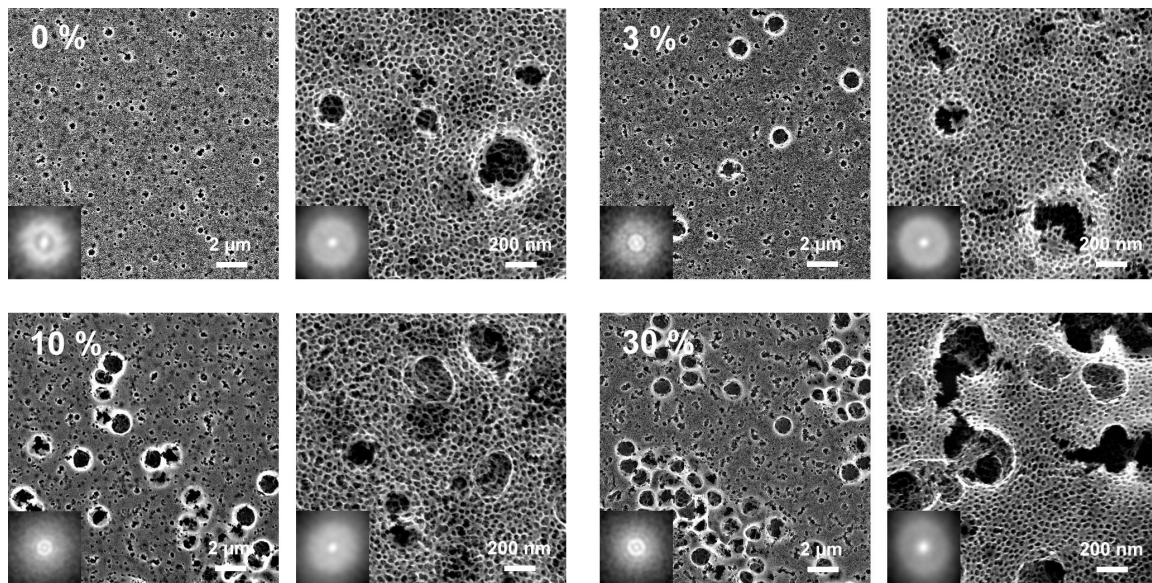


Abbildung 4.13: REM-Aufnahmen der mit unterschiedlicher Konzentration an PMMA-Teilchen hergestellten TiO_2 -Schichten. Bei der Zugabe von PMMA-Teilchen zur Sol-Gel-Lösung wird nicht nur eine Mikrostruktur erzeugt, sondern auch die Struktur der Makroporen und Mesoporen verändert.

in einer niedrigen (3 %) und hohen Konzentration (30 %) hergestellt und die Polymermatrix jeweils durch Kalzinierung entfernt. Ergänzt wird diese Reihe durch die oben beschriebene direkt kalzinierte Probe mit 10 % Zugabekonzentration. Abbildung 4.12 zeigt Mikroskopieaufnahmen der vier Schichten. Während die ohne PMMA-Zugabe hergestellte Schicht keine Mikrostruktur aufweist, zeigt die mit 3 % Zugabekonzentration hergestellte Schicht eine moderate Mikrostruktur aus gleichmäßig verteilten und meist isolierten Oberflächenvertiefungen. Im Vergleich zu der mit 10 % Zugabekonzentration hergestellten Probe fällt eine geringere Bildung von Aggregaten auf, die durch die geringere Konzentration in der Lösung und damit verbesserte Dispersion zu erklären ist. Im Gegensatz dazu besteht die Mikrostruktur der mit 30 % Zugabekonzentration hergestellten Probe fast ausschließlich aus großen, unregelmäßigen Strukturen, die auf eine starke Bildung von Aggregaten in der Lösung aufgrund der hohen Konzentration schließen lässt. Dies ist auch in REM-Aufnahmen der Probenoberflächen ersichtlich (Abbildung 4.13). Bei einer hohen Konzentration treten bevorzugt Gruppierungen der Strukturen auf, während bei einer geringen Konzentration die Strukturen singulär und voneinander isoliert sind. Desweiteren zeigen die Aufnahmen, dass mit der Zugabe von PMMA-Partikeln auch die Struktur der Makroporen modifiziert wird. Bei Zugabe in einer hohen Konzentration nehmen die Makroporen eine unregelmäßige Form an und in der Schicht treten Risse auf, während sie ohne Partikelzugabe kreisrund sind und die Oberfläche glatt ist. Eine Erklärung für diese Beobachtung besteht im Anlösen der Oberflächen der PMMA-Partikel durch das THF während der Verweilzeit in der Sol-Gel-Lösung. Dadurch wird gelöstes PMMA zur Sol-

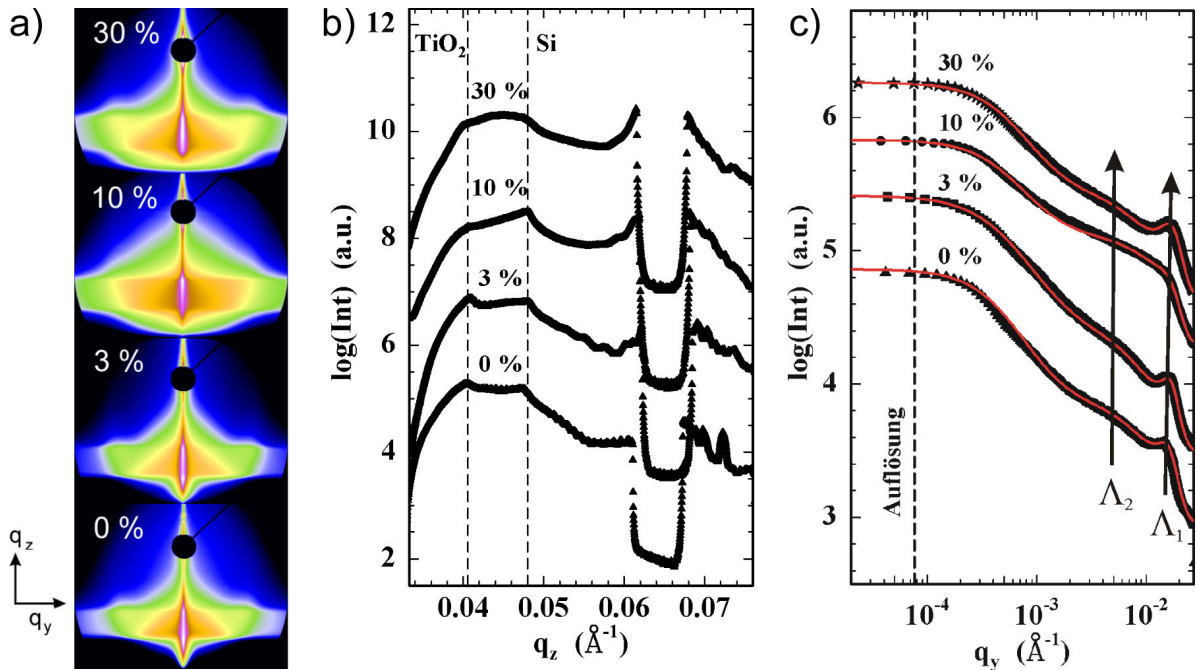


Abbildung 4.14: a) Zweidimensionale GISAXS-Streubilder des unbehandelten Kompositfilms sowie der mit unterschiedlicher Konzentration an PMMA-Teilchen hergestellten TiO₂-Schichten. Die Bilder umfassen einen q -Bereich von 0.025 \AA^{-1} in y -Richtung und 0.045 \AA^{-1} in z -Richtung. b) Vertikale Schnitte durch die Streubilder entlang der Reflexionsebene. c) Horizontale Schnitte an der Position des seitlichen Maximums. Die Pfeile markieren die Änderung der zwei vorhandenen dominanten strukturellen Längen Λ_1 und Λ_2 .

Gel-Lösung hinzugefügt und deren Phasendiagramm modifiziert, was in einem geänderten Phasenseparationsverhalten resultiert. Dies wirkt sich in einer veränderten Morphologie der Schichten aus.

Der Einfluss der PMMA-Konzentration auf die Schichtstruktur wird auch in den GISAXS-Messungen widerspiegelt. Abbildung 4.14 zeigt die zweidimensionalen Streubilder zusammen mit vertikalen und horizontalen Schnitten. Sowohl in den zweidimensionalen Streubildern als auch in den horizontalen Schnitten fällt zunächst auf, dass die Seitenstruktur der mit 10 % Konzentration hergestellten Probe qualitativ von derjenigen der anderen Proben abweicht. Das mit den Mesoporen assoziierte Maximum ist weniger scharf ausgeprägt, was auf eine breitere Größenverteilung der Poren schließen lässt. Dieser Unterschied ist auch in den REM-Aufnahmen ersichtlich, die eine Struktur größerer Poren in der mit 10 % Konzentration hergestellten Probe zeigen. Da die Proben nicht aus einer Lösung hergestellt wurden, ist ein geringfügig anderer Verlauf der Sol-Gel-Reaktion in der für die Herstellung der 10 %-Probe verwendeten Lösung anzunehmen, der in einer leicht veränderten Porenstruktur resultiert.

Aus den vertikalen Schnitten ist wiederum eine Aufspaltung des Yoneda-Maximums in eine Si-Komponente und eine TiO₂-Komponente ersichtlich. Da alle Filme kalziniert

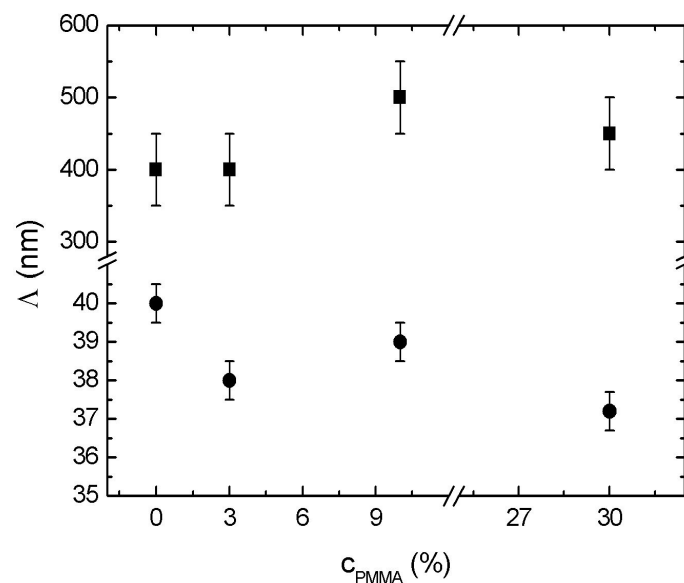


Abbildung 4.15: Änderung der strukturellen Längen mit der Zugabekonzentration an PMMA-Teilchen. Die Größe der Mesoporen (Λ_1 , Kreise) nimmt mit zunehmender Konzentration ab, während die Größe der Makroporen (Λ_2 , Quadrate) konstant bleibt.

wurden, treten nur leichte Verschiebungen der TiO_2 -Komponente auf, die mit geringen Schwankungen der Porosität um einen Mittelwert von 85 % verbunden sind. Deutlichere Unterschiede ergeben sich in der mit der Position des seitlichen Maximums verknüpften Größe der Mesoporen (Abbildung 4.15). Mit zunehmender PMMA-Konzentration nimmt die Porengröße von 40 nm auf 37 nm ab, was ebenfalls auf die Modifizierung der Sol-Gel-Lösung durch das Anlösen der PMMA-Teilchen zurückzuführen ist. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeiten von PMMA und dem MA(PEO)-Block entspricht die Addition von PMMA zur Sol-Gel-Lösung der Zugabe eines Homopolymers zur Lösung eines Diblock-Copolymers, dessen einer Block gleich dem zugefügten Homopolymer ist. In einem solchen System reichert sich das Homopolymer innerhalb des gleichartigen Blocks an und quillt diesen, was eine Vergrößerung der Mizellen in der Lösung bewirkt. Diese vergrößerten Mizellen induzieren eine veränderte Struktur im beschichteten Film, d.h. das durch den gequollenen Block geformte Netzwerk aus TiO_2 ist vergrößert und die eingeschlossenen Poren entsprechend verkleinert. Durch entsprechendes Steuern der Konzentrationsverhältnisse lässt sich damit die Struktur gezielt modifizieren [PSK⁺07]. Jedoch zeigt dies auch, dass bereits kleine Änderungen in der Zusammensetzung der Sol-Gel-Lösung nicht zu vernachlässigende Auswirkungen auf die Morphologie der erhaltenen Schichten haben. Die Verwendung kolloidaler Partikel als zusätzlicher Strukturvermittler resultiert demnach nicht nur in der Erzeugung einer sekundären Struktur, sondern kann auch vorhandene primäre Strukturen beeinflussen, was bei der Verwendung verschiedener Polymere als Strukturvermittler in einer gemeinsamen Lösung beachtet werden muss.

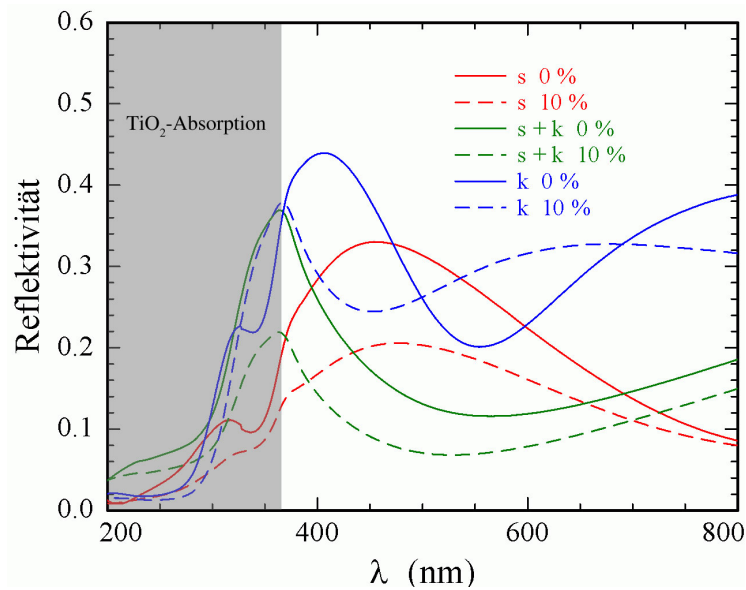


Abbildung 4.16: Reflektivität von TiO₂-Schichten ohne induzierte Mikrostruktur (0 % PMMA-Konzentration, durchgezogene Linien) und mit Mikrostrukturierung durch PMMA-Zugabe in einer Konzentration von 10 % (Strichlinien). Der abgeschattete Bereich markiert die Absorption von TiO₂.

Reduzierung der Oberflächenreflexion durch die Mikrostruktur

Um den Einfluss der Mikrostruktur auf die Reflektivität zu überprüfen, wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie Reflexionsspektren von durch Zugabe von PMMA in einer Konzentration von 10 % mikrostrukturierten Schichten aufgenommen und mit den Spektren von Schichten ohne Mikrostrukturierung verglichen. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 4.16. Bis zu einer Wellenlänge von 370 nm ist die von den Proben reflektierte Intensität gering, da die in die Probe eindringende Strahlung durch das TiO₂ absorbiert wird. Strahlung mit einer größeren Wellenlänge durchdringt das TiO₂ und wird am Siliziumsubstrat zurückreflektiert, so dass eine reduzierte Reflektivität in diesem Wellenlängenbereich auf Streuung in der Schicht zurückzuführen ist. Dabei muss jedoch auch berücksichtigt werden, dass Interferenzeffekte zwischen der einfallenden und der reflektierten Strahlung auftreten, die eine zusätzliche Modulation des Reflektivitätsspektrums verursachen.

Insgesamt zeigt sich eine deutliche Reduzierung des Reflexionsgrades durch die Mikrostrukturierung. Die nur mit Essigsäure behandelte und strukturierte Probe weist eine Reflektivität auf, die ungefähr 30 % unterhalb derjenigen der unstrukturierten Vergleichsprobe liegt, eine vergleichbare Reduzierung wird für die mit Essigsäure behandelte und anschließend kalzinierte Probe beobachtet. Schwieriger ist der direkte Vergleich im Fall der direkt kalzinierten Proben, da deren Spektren aufgrund unterschiedlicher Dicken gegeneinander verschoben sind. Jedoch ist auch hier eine effektive Reduzierung des Reflexionsgrades naheliegend. Im Vergleich zwischen den verschiedenen Methoden zeigt sich eine deutlich geringere Reflektivität der mit Essigsäure behandelten Schichten im Vergleich

zu den direkt kalzinierten Schichten. Diese resultiert aus der zusätzlichen Aufrauung der Oberfläche, die durch die Essigsäurebehandlung induziert wird (vgl. Abbildung 4.8). Folglich ist die Extraktion der Polymere mit Essigsäure die bevorzugte Methode zum Erhalt von Schichten mit geringer Reflexion bzw. starker Streuung ist.

4.2.3 Zusammenfassung

Durch die Anwendung eines Sol-Gel-Prozesses mit PDMS-*b*-MA(PEO) als Strukturvermittler und der Zugabe von kolloidalen PMMA-Teilchen wurde die Herstellung von TiO₂-Schichten mit einer hierarchischen Struktur auf drei Größenskalen erreicht [KMM⁺09]. Mesoporen als unterste strukturelle Ebene bilden eine Matrix für die Aufnahme eines leitfähigen Polymers und stellen eine große aktive Grenzfläche für die Ladungsträgertrennung zur Verfügung. Übergeordnete Makroporen mit einigen hundert Nanometern Durchmesser verbessern die Infiltrierung des Polymers und bewirken eine Reduzierung der Lichtreflexion durch Aufrauen der Oberfläche. Mikrostrukturen mit 1 μm Durchmesser verstärken diesen Effekt und streuen Licht in die Schicht hinein, was in einer Erhöhung des Absorptionspotentials resultiert. Bei der Strukturierung ist es gelungen, Mesoporen mit einer bisher nur selten erreichten Größe herzustellen, und diese Mesoporenstruktur zusätzlich in eine hierarchische Struktur zu integrieren.

Durch die Wahl der Methode zur Entfernung der Polymermatrix kann die Morphologie der TiO₂-Struktur modifiziert und den Erfordernissen der Anwendung angepasst werden. Eine direkte Kalzinierung der Kompositfilme resultiert in dickeren Schichten mit größeren Poren und höherer Porosität als eine Extraktion mit Essigsäure, dagegen weisen die essigsäurebehandelten Schichten eine höhere Oberflächenrauigkeit und geringere Reflexion auf. Ebenfalls Einfluss auf die Ausprägung der Schichtstruktur hat die Zugabe von PMMA-Teilchen als Strukturvorlage zur Sol-Gel-Lösung. Es wird nicht nur eine zusätzliche Mikrostruktur erzeugt, sondern durch zur Lösung hinzugefügte Spuren von PMMA auch die Meso- und Makroporenstruktur modifiziert. Dies belegt die Komplexität des Sol-Gel-Prozesses und zeigt, dass eine Vielzahl von Parametern bei der gezielten Strukturierung berücksichtigt werden muss. Andererseits ergibt sich daraus auch die Möglichkeit der gezielten Modifizierung und Feineinstellung der Morphologie.

Zusammenfassend betrachtet ergeben sich durch die Anwendung von Essigsäure zur Entfernung der strukturvermittelnden Polymere Vorteile, wenn eine stark streuende Oberfläche erreicht werden soll bzw. kleinere Poren benötigt werden. In allen anderen Fällen ist die Kalzinierung der Essigsäurebehandlung aufgrund der einfacheren Durchführung und Einsparung eines Prozessschrittes vorzuziehen. Unabhängig von der Methode zur Polymerentfernung ist eine Zugabe von PMMA-Teilchen bereits in einer geringen Konzentration ausreichend zur Erzeugung einer effizienten Mikrostruktur.

4.3 Kristalline Eigenschaften der TiO₂-Schichten

Die Kristallinität der TiO₂-Schichten spielt für die Anwendung in der Solarzelle eine zentrale Rolle, da nur kristallines TiO₂ die benötigten halbleitenden Eigenschaften besitzt. Zusätzlich ist auch die kristalline Modifikation von Bedeutung, da unterschiedliche Phasen unterschiedliche elektronische Eigenschaften besitzen [FCE⁺94, TPS⁺94] (vgl. Kapitel 2.1). Festgelegt werden die kristallinen Eigenschaften während der Kalzinierung, die das im Sol-Gel-Prozess erhaltene amorphe TiO₂ in eine kristalline Form überführt. Der Grad der Kristallinität sowie die erhaltene Kristallmodifikation werden im Wesentlichen durch die Temperatur bestimmt, so dass diese ein wichtiger Faktor in der Herstellung von TiO₂-Schichten mit exakt definierten Eigenschaften ist.

Bei der im vorhergehenden Kapitel vorgestellten Methode zur hierarchischen Strukturierung wurde auf Basis der Literaturangaben eine Kalzinierungstemperatur von 450 °C mit einer Haltezeit von 4 h verwendet, um die strukturvermittelnden Polymere zu entfernen und das TiO₂ zu kristallisieren. Bei der Durchführung von Röntgenbeugungsmessungen an den erhaltenen Schichten zeigte sich jedoch, dass kein kristallines TiO₂ in den Proben vorliegt, sondern diese vollständig amorph sind. Deshalb wurden weitere Versuche durchgeführt, um den Einfluss der Temperatur und der Kalzinierungszeit zu untersuchen sowie ein geeignetes Kalzinierungsprotokoll festzulegen, um kristalline Schichten unter Erhalt der Morphologie zu erhalten.

4.3.1 Probenpräparation

Bei der Probenherstellung wurde in Analogie zur Herstellung der Proben mit hierarchischer Strukturierung verfahren (siehe Kapitel 4.2.1), um eine größtmögliche Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Es wurde lediglich auf die Hinzufügung von PMMA-Teilchen verzichtet, so dass die untersuchten Proben keine Mikrostruktur aufweisen. Das Verhältnis der Komponenten der Sol-Gel-Lösung PDMS-*b*-MA(PEO), TTIP und HCl betrug 6:3:1, die Konzentration des Polymers in der Lösung 57.5 mg/ml. Als Substrate wurden Silizium-Wafer einer Größe von 40 mm x 40 mm verwendet. Diese wurden nach der Reinigung mit jeweils 0.5 ml der Sol-Gel-Lösung rotationsbeschichtet ($T = 21$ °C, $H = 31$ %).

Die erhaltenen Kompositfilme wurden bei verschiedenen Temperaturen zwischen 450 °C und 1000 °C in Rohröfen vom Typ GERO F70-500 oder Heraeus R0 7/50 unter Umgebungsbedingungen kalziniert. Bei jeder Temperatur wurde jeweils eine Kalzinierungszeit von 4 h und 12 h angewandt, bei 750 °C zusätzlich auch eine Zeit von 24 h. Es wurde eine Heizrate von 400 °C/h gewählt und die Proben nach Ablauf der Haltezeit im Ofen abgekühlt.

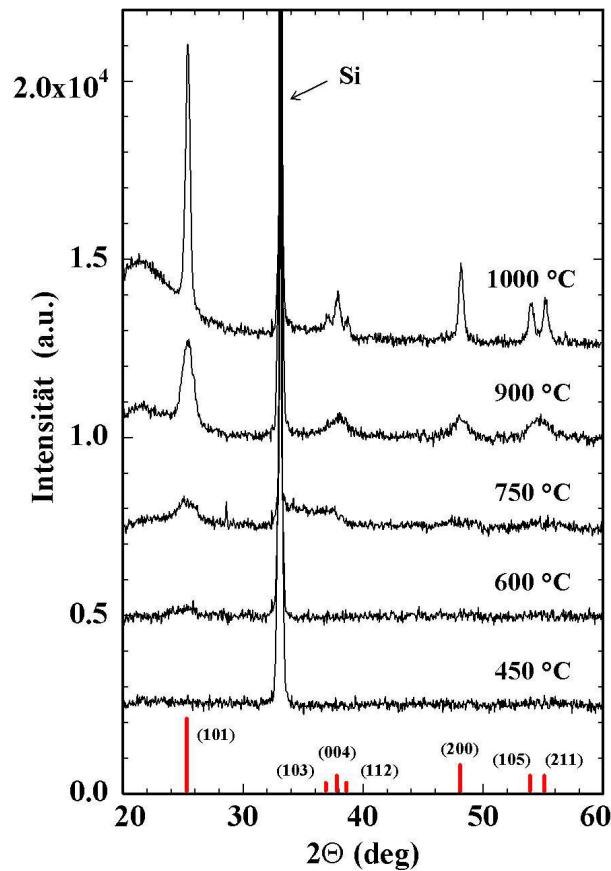


Abbildung 4.17: Röntgenbeugungsspektren der bei verschiedenen Temperaturen zwischen 450 °C und 1000 °C und einer Dauer von 12 Stunden kalzinierten Proben. Die Balken geben die Lage und relative Intensität der Reflexe von anatasem TiO₂ an. Der schmale Reflex bei $2\Theta = 33^\circ$ ist dem Siliziumsubstrat zuzuordnen.

4.3.2 Ergebnisse der Messungen

Zur Untersuchung der Entwicklung der Kristallinität mit der Kalzinierungstemperatur wurden TiO₂-Schichten bei verschiedenen Temperaturen zwischen 450 °C und 1000 °C kalziniert und anschließend Röntgenbeugungsspektren aufgenommen (Abbildung 4.17). Die Messungen zeigen, dass das TiO₂ bei einer Kalzinierungstemperatur von 450 °C noch in einem amorphen Zustand vorliegt und erst bei höheren Temperaturen in eine kristalline Phase übergeht. Ab einer Temperatur von 750 °C sind deutlich ausgeprägte Reflexe in den Spektren erkennbar, die sich der anatasen Phase zuordnen lassen und deren absolute Intensität mit der Temperatur zunimmt.

Zur näheren Quantifizierung dieser Beobachtung wurden die intensitätsstarken (101)-Reflexe mit Voigt-Profilen angepasst. Tabelle 4.2 fasst die erhaltenen Werte für Lage, Halbwertsbreite und Fläche zusammen. Aus den relativen Flächen der Reflexe lassen sich Aussagen zur Kristallinität der Proben treffen, da die Fläche eines Reflexes proportional zum kristallinen, zur Beugung beitragenden Volumen ist. Die Auftragung der relativen

T (°C)	2 Θ	w	A
450	-	-	-
600	25.15°	2.36°	710
750	25.34°	2.23°	1440
900	25.41°	1.08°	2890
1000	25.40°	0.44°	3810

Tabelle 4.2: Winkellage (2 Θ), Breite (w) und Fläche (A) des (101)-Reflexes bei verschiedenen Kalzinierungstemperaturen.

Intensitäten über der Kalzinierungstemperatur (Abbildung 4.18) zeigt, dass die Kristallinität der Proben mit steigender Temperatur kontinuierlich zunimmt und erst bei einer sehr hohen Temperatur die volle Kristallinität erreicht wird. Aus den Daten lässt sich jedoch keine Aussage darüber treffen, ob dies bei 1000 °C oder einer noch höheren Temperatur der Fall ist. Demnach muss davon ausgegangen werden, dass auch nach einer Kalzinierung bei 1000 °C noch amorphe Bereiche in den Schichten vorhanden sind.

Die Halbwertsbreiten der Reflexe nehmen mit steigender Temperatur ab, was auf ein Wachstum der kristallinen Bereiche bzw. Kristallite durch die Temperaturbehandlung und eine strukturelle Vergrößerung schließen lässt. Mit Hilfe der Scherrer-Formel

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \Theta}$$

wurden aus den Halbwertsbreiten β die Kristallitgrößen abgeschätzt. Dazu wurde die Breite des Si-Reflexes als experimentell bedingte Verbreiterung von den gemessenen Halbwertsbreiten abgezogen und eine sphärische Form der Kristallite entsprechend einem Scherrer-Faktor K von 0.9 angenommen. Die in Abbildung 4.18 dargestellten Ergebnisse zeigen eine starke Zunahme der Größe der kristallinen Domänen bei hohen Kalzinierungstemperaturen. Bei Temperaturen unterhalb von 750 °C bleibt die Größe der Kristallite gering (< 4 nm) bzw. nimmt nur leicht zu, darüber ist ein starker Anstieg auf 27 nm (bei 1000 °C) festzustellen. Dieses Wachstum ist durch eine Vergrößerung der kristallinen Bereiche innerhalb des amorphen TiO₂ bedingt, insbesondere bei hohen Temperaturen verschmelzen einzelne Kristallite aber auch zu größeren Domänen [KKOK02].

Aus geometrischen Überlegungen unter Berücksichtigung von Porengröße und Porosität ergibt sich eine Dicke der Porenwände von ungefähr 2 nm. Gleichzeitig stellen die aus der Reflexverbreiterung bestimmten Werte ein unteres Minimum der Kristallitgröße dar. Da die beugenden Kristallite demnach alle größer als 2 nm sind, müssen noch größere Bereiche in den Porenwänden vorliegen, die in einem amorphen Zustand sind bzw. nicht zur Beugung beitragen. Diese gehen erst bei einer Hochtemperaturbehandlung in einen kristallinen Zustand über, was mit einer strukturellen Vergrößerung verbunden ist.

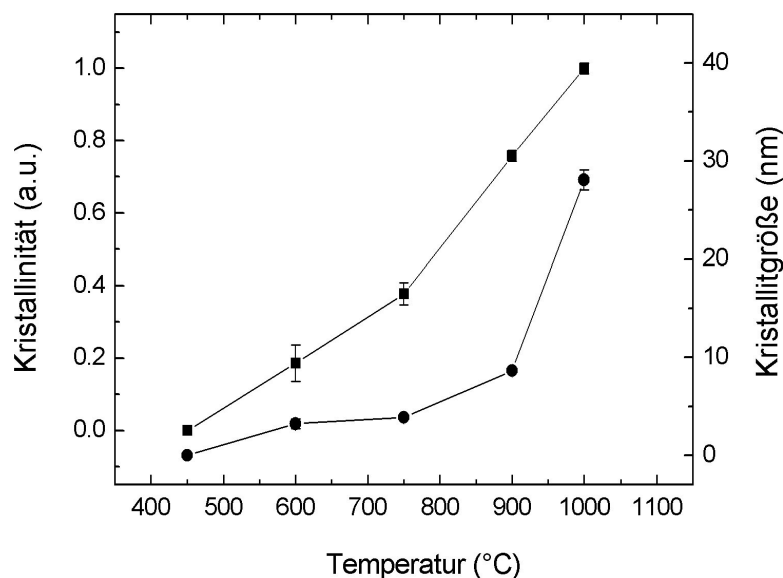


Abbildung 4.18: Kristallinität (Quadrate) und Kristallitgröße (Kreise) des TiO₂ in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur.

Um die Veränderung und Stabilität der Strukturen während der Hochtemperaturbehandlung zu untersuchen, wurden REM-Aufnahmen der Proben angefertigt (Abbildung 4.19). Die durch den Sol-Gel-Prozess erhaltene Struktur entspricht derjenigen der kalzinierten und ohne PMMA-Zugabe hergestellten Probe in Kapitel 4.2.2 und besteht aus einem mesoporösen Netzwerk mit eingelagerten Makroporen. Die Struktur ist stabil bis zu einer Kalzinierungstemperatur von 750 °C und erst bei höheren Temperaturen sind strukturelle Veränderungen feststellbar, die mit einem Verlust der Porosität einhergehen. Das bei diesen Temperaturen einsetzende Wachstum der Kristallite führt zu einer Neuordnung der Strukturen, die in einem Verlust der definierten Nanostruktur resultiert.

Die bei 450 °C kalzinierte Probe besitzt eine oberhalb der Mesoporenskala nur gering strukturierte Oberfläche mit wenigen Makroporen. Jedoch zeigt die REM-Aufnahme auch dunkle Bereiche, die unter der Oberfläche befindliche Hohlräume markieren. Mit steigender Kalzinierungstemperatur treten Risse an den Stellen der Hohlräume auf, und bei einer Temperatur von 900 °C ist die Schicht mit großen Poren bzw. Löchern durchzogen. Daraus ergibt sich die Schlussfolgerung, dass die bei der Beschichtung entstehenden Phasenseparationsstrukturen nicht nur an der Oberfläche auftreten, sondern auch im Volumen des Films vorhanden sind. Bei der Kalzinierung entstehen daraus Hohlräume, die bei moderaten Temperaturen stabil bleiben, bei hohen Temperaturen jedoch zusammenfallen bzw. aufbrechen und große Poren in der Oberfläche hinterlassen.

Aufgrund des strukturellen Kollaps lässt sich eine Kalzinierung oberhalb von 750 °C nicht für die kontrollierte Herstellung poröser Strukturen anwenden. Da die bei dieser Temperatur kalzinierte Probe jedoch noch keine volle Kristallinität zeigt, wurde in einer

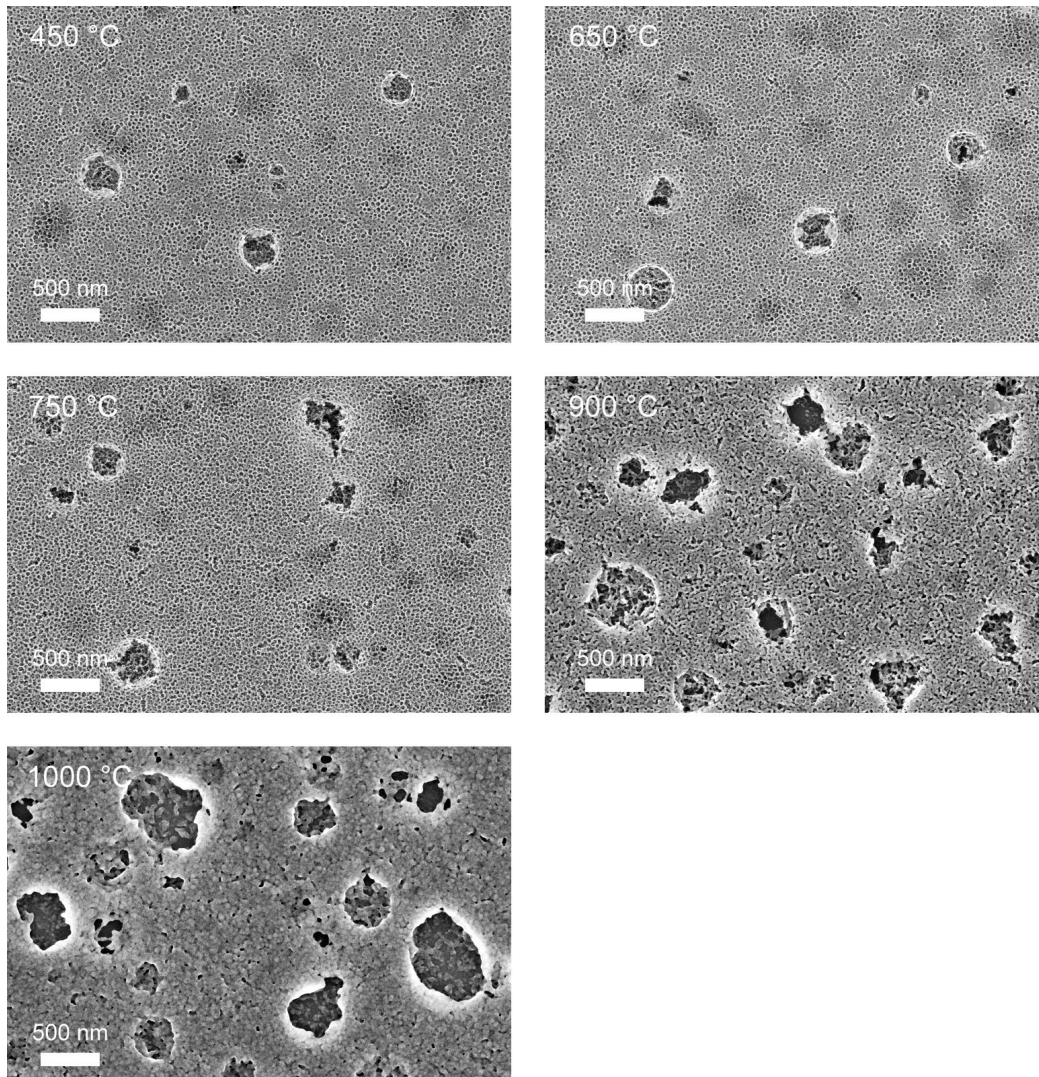


Abbildung 4.19: REM-Aufnahmen der bei unterschiedlichen Temperaturen kalzinierten Proben. Die Porenstruktur kollabiert oberhalb von 750 °C und mit zunehmender Temperatur treten Risse und Löcher in den Schichten auf.

weiteren Messreihe die Kalzinierungszeit zwischen 4 h und 24 h variiert und Beugungsspektren der entsprechenden Proben aufgenommen. Die bei einer Temperatur von 750 °C aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 4.20 dargestellt. Bei den Messungen zeigte sich, dass die Kalzinierungszeit keinen Einfluss auf den erhaltenen Kristallinitätszustand hat und dass auch bei einer langen Kalzinierungszeit keine höhere Kristallinität erreicht wird. Daraus folgt, dass bei einer zu geringen Temperatur zwar lokale Bereiche kristallin werden, insgesamt die Energie jedoch nicht ausreicht, alle Ti-O Bindungen neu zu ordnen und das komplette Volumen der Probe in einen kristallinen Zustand zu überführen.

Eine weitere bemerkenswerte Tatsache ist, dass bei allen Kalzinierungstemperaturen nur die anatase Phase von TiO_2 erhalten wird. Von den drei natürlich vorkommenden Phasen

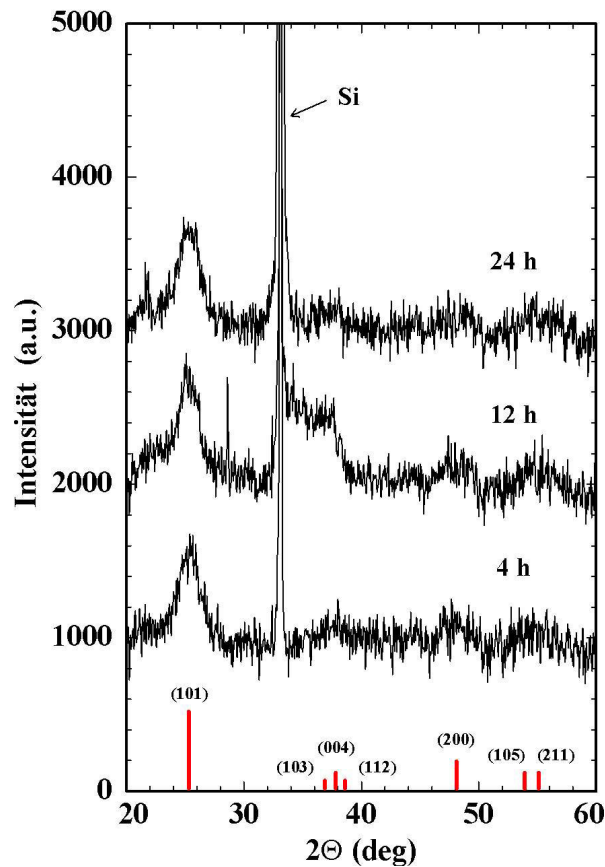


Abbildung 4.20: Röntgenbeugungsspektren der bei einer Temperatur von 750 °C und verschiedenen Haltezeiten kalzinierten Proben.

(anatase, rutil und brookit) ist die anatase Phase metastabil und geht bei Temperaturen von ungefähr 700 °C nominell in die rutil Phase über [BBA93]. Da diese thermisch stabil ist, ist der Übergang nicht umkehrbar. Dies gilt jedoch nicht für nanokristallines TiO₂, unterhalb einer Kristallitgröße von ungefähr 11 nm ist anatase stabil und wandelt sich nicht in rutil um [GB97, ZB00]. Folglich tritt der Phasenübergang erst auf, wenn die Kristallitgröße diesen kritischen Wert überschritten hat, was durch strukturelle Vergrößerung in reinem TiO₂ bereits durch Temperaturen unterhalb von 600 °C erreicht wird [GB97]. In den hier untersuchten Schichten tritt eine Kristallitgröße von 10 nm jedoch erst oberhalb von 900 °C auf, so dass auch der Phasenübergang nach oben verschoben ist.

Einen wesentlichen Einfluss sowohl auf das Kristallitwachstum als auch auf den Phasenübergangsprozess von amorph zu kristallin bzw. von anatase zu rutil hat das Vorhandensein von Dotierstoffen bzw. chemischen Störstellen im TiO₂ [BBA93, CZGB07, PPC⁺07]. Wenn diese fest in das Ti-O Netzwerk eingebunden sind, können sie eine Neuausrichtung der Bindungen verhindern und so kristalline Übergänge blockieren. Ein vergleichbarer Effekt besteht auch auf das Kristallitwachstum. Dies legt den Schluss nahe, dass in den präparierten TiO₂-Schichten Verunreinigungen vorhanden sind, die die Entwicklung kri-

stalliner Phasen hemmen. Solche Verunreinigungen können z.B. aus dem PDMS-Block des im Sol-Gel-Prozess verwendeten PDMS-*b*-MA(PEO) resultieren, der bei der Kalzinierung in SiO₂ umgewandelt wird. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Diffusion von Si aus dem Substrat in die Schicht, was einen vergleichbaren Effekt haben kann [CZSG08]. Um eine dieser Hypothesen zu bestätigen, sind jedoch weiterführende Untersuchungen nötig.

4.3.3 Zusammenfassung

Die Untersuchungen zu den kristallinen Eigenschaften zeigen ein komplexes Verhalten der präparierten TiO₂-Schichten. Nach einer Kalzinierung von 4 h bei 450 °C liegen die Schichten in einem vollständig amorphen Zustand vor und erst bei deutlich höheren Temperaturen von 750 °C bilden sich signifikante kristalline Bereiche aus. Gleichzeitig ist das Wachstum der nur wenige Nanometer großen Kristallite stark gehemmt und der Phasenübergang von anatas zu rutil zu einer Temperatur von über 1000 °C verschoben. Über vergleichbar hohe Übergangstemperaturen wurde in der Vergangenheit nur selten berichtet [HNO⁺03, CZSG08], trotz vielfältiger Bemühungen, thermisch stabiles anatases TiO₂ zu synthetisieren [KKOK02, RHNM05, DSL⁺07, CZGB07, PPC⁺07]. Dies unterstreicht die außergewöhnlichen Eigenschaften, die sich bei der Strukturierung mit dem Polymer PDMS-*b*-MA(PEO) erreichen lassen. Ein Anwendungspotential für anatases TiO₂ mit derartig hoher Temperaturstabilität ergibt sich insbesondere im Bereich der Katalyse, wo TiO₂-Schichten in Hochtemperaturprozessen zur Umsetzung von organischen Reaktionsprodukten in niedermolekulare Substanzen eingesetzt werden.

Da auch bei einer Kalzinierungstemperatur von 1000 °C keine volle Kristallinität erreicht wurde und gleichzeitig bei einer Temperatur von 750 °C ein struktureller Kollaps der Porenstruktur beobachtet wurde, lässt sich keine Aussage darüber treffen, wie kristalline Schichten mit definierter Morphologie hergestellt werden können. Dies bleibt eine Aufgabe, die bei einer Anwendung der Schichten in Solarzellen noch zu lösen ist.

5 Anwendung leitfähiger Polymere

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die Herstellung strukturierter Schichten aus TiO_2 vorgestellt wurde behandelt dieser Abschnitt Aspekte der Anwendung eines leitfähigen Polymers als Ladungstransportmedium. Für die Untersuchungen wurde das in Kapitel 2.2.3 vorgestellte PVK als Modellsystem verwendet, da sich dieses durch eine Reihe von Eigenschaften auszeichnet, die für die Anwendung in Solarzellen von besonderem Interesse sind.

PVK ist ein exzellenter Photoleiter und weist eine hohe Ladungsträgermobilität auf [PS81], die bereits frühzeitig zu dessen erfolgreicher Anwendung in Kopiersystemen führte [BW93]. Das HOMO von PVK liegt mit -6.0 eV tiefer als das vieler anderer leitfähiger Polymere, was in doppelter Hinsicht vorteilhaft für organische Solarzellen ist. Einerseits wird eine hohe Kurzschlussspannung ermöglicht, da diese in erster Näherung von der Differenz zwischen dem HOMO des Elektronendonators und dem LUMO des Elektronenakzeptors bestimmt wird, andererseits ist das Polymer durch das niedrige Redoxpotential stabil gegen Oxidation und Degradation durch Umgebungssauerstoff [LSBE07]. Wie viele Karbazolpolymere zeichnet sich PVK durch eine hohe chemische und thermische Stabilität aus, die aus der vollständig gesättigten Konfiguration des Karbazolrings resultiert [BL08]. Das Ausgangsmaterial Karbazol ist zudem kostengünstig und kann chemisch vielfältig modifiziert werden [GSPP03].

Aufgrund dieser vielfältigen positiven Eigenschaften zeigte sich den vergangenen Jahren ein steigendes Interesse an PVK und es wurde als löcherleitendes Transportmaterial z.B. in Leuchtdioden [WYWW95, HK98, TO99, GRO⁺02, BMNC08, LKCC09], schaltenden Elementen [LSKC05, CYMH05] und photoleitenden Hybridmaterialien [WZL⁺99, HWCW08, SNZ⁺09], aber auch in organischen und hybriden Solarzellen [KKHL01, DDT⁺04, JKA⁺04, IM05, BBLB⁺09a] angewandt. Aufgrund seines großen Bandabstandes von 3.5 eV absorbiert PVK selbst nur im UV-Bereich, so dass es als absorbierende Komponente in Solarzellen nur bedingt in Betracht kommt. Deshalb wurden vielfältige Versuche unternommen, die positiven Eigenschaften der Karbazolgruppe mit dem breiten Absorptionsspektrum anderer Polymere in Blockcopolymeren zu kombinieren [ML01, DBK⁺04, LDW⁺06, LMS⁺06, BMG⁺07]. Diese Anstrengungen resultierten in einem von Blouin et al. vorgestellten Poly(2,7-karbazol)-Derivat [BML07], mit dem Wirkungsgrade von über 6% in organischen Solarzellen erreicht wurden [PRB⁺09, CAV⁺09].

Bei den durchgeführten Untersuchungen stand die Herstellung von TiO_2 :PVK-Kompositfilmen durch Infiltrierung von PVK in eine TiO_2 -Matrix und die Charakterisierung des Penetrationsverhaltens im Vordergrund. Kapitel 5.1 setzt sich zunächst mit den Eigenschaften von TiO_2 :PVK-Kompositfilmen auf Basis poröser TiO_2 -Schichten auseinander. Kapitel 5.2 untersucht im Anschluss daran den Einfluss der zur Infiltrierung verwendeten Methode und diskutiert die sich ergebenden Unterschiede. Abschließend stellt Kapitel 5.3 eine Methode vor, in einem PVK-Film ein abgestuftes Dotierungsprofil zu erzeugen.

5.1 Kompositfilme aus TiO_2 und PVK

Kompositfilme aus TiO_2 und einem leitfähigen Polymer stellen ein einfaches Modellsystem dar, an dem sich grundlegende strukturelle Eigenschaften von hybriden Solarzellen untersuchen lassen. So können z.B. Aussagen über die Stabilität des TiO_2 -Gerüsts bei der Infiltrierung des Polymers, den erreichten Grad der Porenfüllung oder die Abdeckung der Oberfläche durch das Polymer getroffen und die gewonnenen Erkenntnisse in späteren Schritten zur Verbesserung der Eigenschaften realer Zellen angewandt werden.

Für Kompositfilme aus TiO_2 und PVK zeigte sich in der Vergangenheit ein breites Anwendungspotential. Könenkamp et al. berichteten über Photolumineszenz in Kompositen aus farbstoffbeschichtetem TiO_2 und PVK [KWG06] und Jang et al. über eine Verbesserung des photorefraktiven Effekts von PVK bei der Inkorporation in eine TiO_2 -Matrix [JKCK06]. Ikeda et al. [IM05] und Miyairi et al. [MIH03] wandten PVK als Transportmedium in Farbstoff-Solarzellen an und in der Gruppe von Davenas wurde eine Reihe von Untersuchungen zur Inkorporation von TiO_2 -Nanoteilchen in eine PVK-Matrix zur Herstellung von photovoltaischen Systemen durchgeführt [DLB⁺08, DBC⁺08, BBLB⁺09a, BBLB⁺09b].

Der Fokus der meisten Arbeiten lag auf der Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften der Schichtsysteme und deren Optimierung für die jeweilige Anwendung, Aussagen zu den strukturellen Eigenschaften der Komposite finden sich in den Veröffentlichungen nur selten. Aus diesem Grund wurden, ausgehend von den in Kapitel 4.1 vorgestellten TiO_2 -Schichten mit schwammartiger Struktur, TiO_2 :PVK-Kompositfilme hergestellt und deren strukturelle Eigenschaften untersucht [KWM⁺08]. Um das Modellsystem nah an einer realen Solarzelle zu halten, wurden FTO-beschichtete Glasträger als Substrat verwendet. Das FTO bringt durch seine im Vergleich zur Dicke des TiO_2 :PVK-Komposits große Rauigkeit eine zusätzliche Struktur in das System ein, beeinflusst aber auch die Strukturausprägung des TiO_2 [MBPK⁺07]. Die veränderte Oberflächencharakteristik stört das Flussfeld bei der Beschichtung der Sol-Gel-Lösung, so dass andere Strukturen auf anderen Größenskalen als bei der Beschichtung von Glas oder Silizium entstehen.

Zur Charakterisierung der Schichtsysteme wurden wiederum abbildende Methoden sowie GISAXS verwendet. Da die Struktur der TiO₂-Schichten der schwammartigen Morphologie in Kapitel 4.1 entspricht, ist ein direkter Vergleich mit den dort erhaltenen Ergebnissen möglich und es lassen Aussagen zur strukturellen Modifizierung durch die Anwendung des PVK-Films ableiten.

5.1.1 Probenpräparation

Ausgehend von den TiO₂-Schichten mit schwammartiger Struktur, deren Herstellungsprotokoll in Kapitel 4.1.1 beschrieben ist, wurden TiO₂:PVK-Kompositfilme durch Infiltrierung einer PVK-Lösung mittels Rotationsbeschichtung hergestellt.

PVK wurde von Sigma-Aldrich bezogen und wie erhalten verwendet. Das Polymer besitzt ein Molekulargewicht M_n von 290000 g/mol und die Polydispersität beträgt 3.8. Folglich ist die Molekulargewichtsverteilung sehr breit und es liegen sowohl sehr kurze als auch sehr lange Ketten im Polymer vor. Die Glasübergangstemperatur des PVK liegt bei 220 °C und die Massendichte beträgt 1.2 g/cm³.

Für die Herstellung der Beschichtungen wurde PVK in Toluol in einer Konzentration von 3.35 mg/ml unter starkem Rühren aufgelöst und eine Lösungsmenge von 0.2 ml auf die vorher präparierten TiO₂-Schichten gegeben. Die Beschichtung erfolgte durch Rotationsbeschichtung bei 500 rpm für eine Dauer von 120 s. Eine anschließende Erwärmung des Polymerfilms zur Verstärkung der Penetration wurde nicht durchgeführt.

5.1.2 Strukturelle Eigenschaften

Die Struktur der TiO₂:PVK-Kompositfilme wurde zunächst mittels REM betrachtet und mit der Struktur eines unbeschichteten TiO₂-Films verglichen. Zwei repräsentative Aufnahmen der Oberflächenmorphologien sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Die Aufnahme des unbeschichteten TiO₂-Films zeigt die poröse Struktur des TiO₂, die der schwammartigen Morphologie in Kapitel 4.1 entspricht. Auch in der Aufnahme des Kompositfilms ist diese Struktur noch erkennbar, jedoch mit einer geringeren Anzahl an Details, die auf eine partielle Füllung der Poren und Glättung von Oberflächenstrukturen schließen lässt. Da für die Herstellung des Films eine Lösung mit einer nur geringen PVK-Konzentration verwendet wurde, beträgt die Dicke des Films nur einige Nanometer [Sch97]. Folglich kann dieser große Strukturen des TiO₂ sehr gut reproduzieren und es werden nur Unebenheiten auf der Größenordnung einiger Nanometer geglättet.

Diese Glättung von Oberflächenstrukturen wird durch RKM-Aufnahmen bestätigt (Abbildung 5.2). In der Aufnahme des 0.5 μm x 0.5 μm großen Oberflächenausschnittes sind nur wenige strukturelle Details zu erkennen, die auf einer Größenskala von einigen zehn

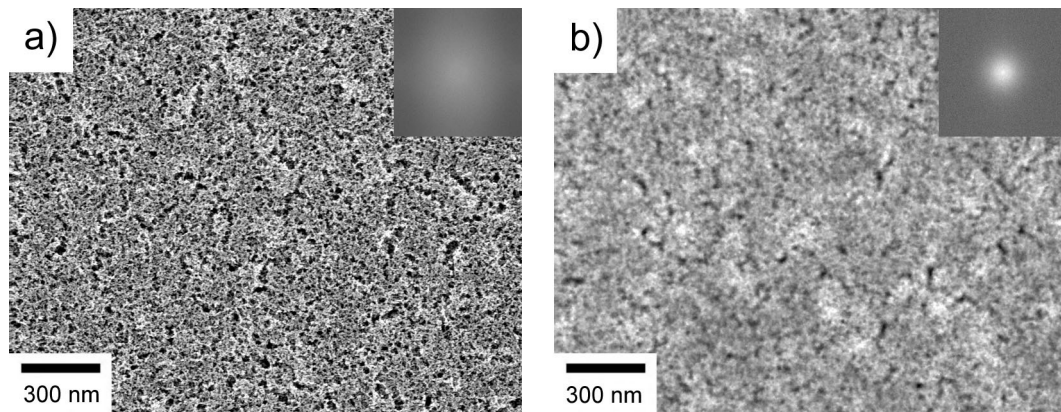


Abbildung 5.1: REM-Aufnahmen des unbeschichteten TiO_2 -Films (a) und des TiO_2 :PVK-Kompositfilms (b). Der PVK-Film glättet die Oberflächenstrukturen des TiO_2 nur partiell. Die rechten oberen Ecken zeigen Fouriertransformationen der Aufnahmen.

Nanometern liegen und damit deutlich größer als die Dicke des PVK-Films sind. Der Höhenkontrast des Bildes ist insgesamt gering. Der Vergleich mit der Aufnahme des unbeschichteten TiO_2 -Films (Abbildung 4.3 in Kapitel 4.1.2) zeigt die Glättung besonders deutlich. Kleine Poren sind an der Oberfläche nicht ersichtlic und die Tiefe großer Poren ist stark reduziert. Der Glättungseffekt verschwindet mit zunehmender Strukturgröße. Größere Unebenheiten der TiO_2 -Oberfläche und die durch die Rauigkeit der FTO-Substrate induzierte Struktur von Mulden und Erhebungen werden durch den PVK-Film vollständig nachgebildet, was insbesondere in der Aufnahme des $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ großen Rasterbereichs deutlich sichtbar ist.

Weitere Untersuchungen zur Struktur des Komposits wurden mit GISAXS durchgeführt. Dazu wurden GISAXS und GIUSAXS komplementär verwendet, um einen maximalen Bereich an strukturellen Längen abdecken zu können. Abbildung 5.3a zeigt einen Vergleich der Streubilder des Kompositfilms mit den Streubildern des unbeschichteten TiO_2 -Films.

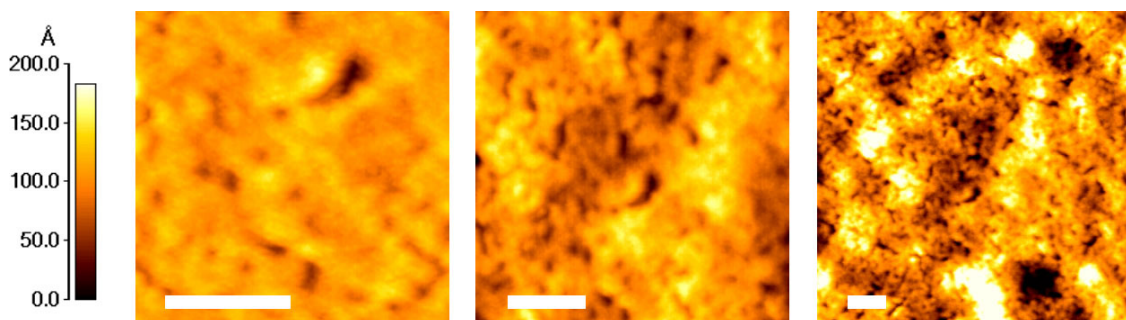


Abbildung 5.2: RKM-Aufnahmen eines Ausschnittes der Oberfläche des TiO_2 :PVK-Kompositfilms bei verschiedenen Rastergrößen. Die Rastergrößen der einzelnen Aufnahmen betragen $0.5 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$ (links), $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ (mitte) und $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ (rechts), der Größenbalken entspricht einer Länge von 200 nm.

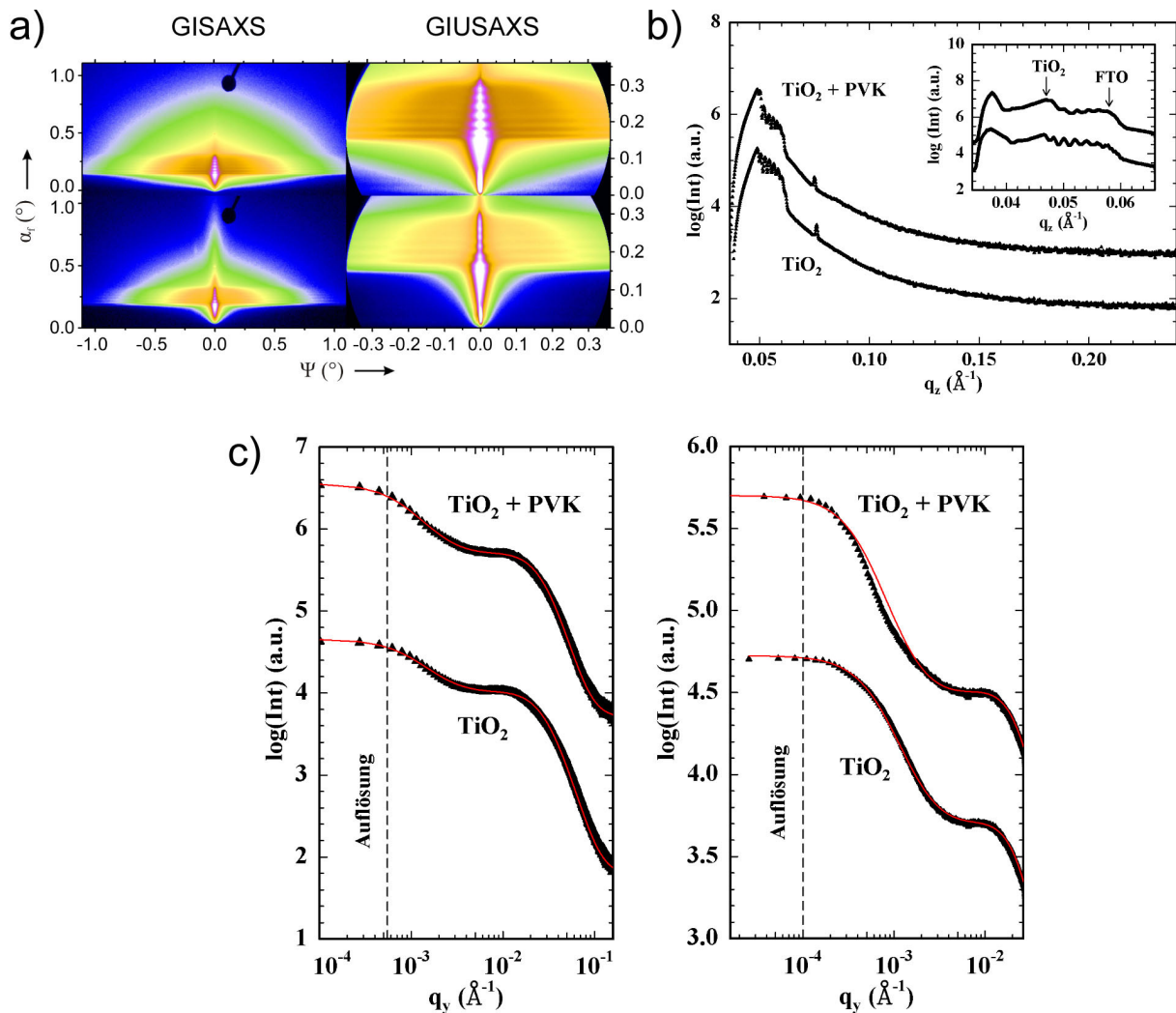


Abbildung 5.3: a) GISAXS- und GIUSAXS-Streubilder des unbeschichteten TiO₂-Films (obere Reihe) und des TiO₂-Kompositfilms (untere Reihe). Da der Absorber zur Abdeckung des spekularen Reflexes nicht benötigt wurde, wurde außerhalb der gestreuten Intensität positioniert. b) Vertikale Schnitte durch die zweidimensionalen Streubilder entlang der Reflexionsebene ($\Psi = 0^\circ$). Der Einschub zeigt den in den GIUSAXS-Bildern hochauflösten Bereich des Yoneda-Maximums. c) Horizontale Schnitte durch die GISAXS- (links) und die GIUSAXS-Bilder (rechts) an der Position des Yoneda-Maximums von TiO₂ ($\alpha_f = 0.25^\circ$). Das laterale Maximum tritt in beiden Proben an identischer Position auf.

Deutlich sichtbar sind qualitative Unterschiede in der Streuung vor und nach der Polymerbeschichtung. Im Streubild des Kompositfilms ist die diffuse Streuung geringer ausgeprägt und die Intensität verstärkt entlang der Reflexionsebene konzentriert, was in einer annähernd dreieckigen Form des Streubildes resultiert. Dieser Unterschied ist auf das Vorhandensein des PVK-Films zurückzuführen, der die vom TiO_2 diffus gestreute Intensität schwächt und selbst nur entlang der Reflexionsebene streut. Weniger stark ausgeprägt sind die Unterschiede im Bereich des Yoneda-Maximums, den das GIUSAXS-Bild vergrößert darstellt. Auffällig ist insbesondere eine schwächere Amplitude der mit der korrelierten Rauigkeit des TiO_2 auf dem FTO-Substrat assoziierten Intensitätsmodulation.

Zur quantitativen Analyse der Streubilder wurden Schnitte in vertikaler und horizontaler Richtung durchgeführt. Die Schnitte wurden an identischen Positionen wie die Schnitte durch die Streubilder der schwammartigen TiO_2 -Struktur genommen ($\Psi = 0^\circ$ und $\alpha_f = 0.25^\circ$, entsprechend $q_y = 0$ und $q_z = 0.059 \text{ \AA}^{-1}$ [GISAXS] bzw. $q_z = 0.055 \text{ \AA}^{-1}$ [GIUSAXS]). In den vertikalen Schnitten (Abbildung 5.3b) zeigt sich eine Aufspaltung des Yoneda-Maximums in zwei Komponenten, deren Positionen identisch zu den Positionen der Maxima in den Schnitten des unbeschichteten TiO_2 -Films sind. Eine zusätzliche, dem PVK zuzuordnende Komponente ist nicht ersichtlich. Jedoch fällt deren nominelle Position ($q_c = 0.0503 \text{ \AA}^{-1}$ [GISAXS] bzw. $q_c = 0.0466 \text{ \AA}^{-1}$ [GIUSAXS]) mit dem Yoneda-Maximum des porösen TiO_2 zusammen, so dass dieses das PVK-Maximum überlagert.

Aus der Modulation im Bereich des Yoneda-Maximums ergibt sich eine Dicke der TiO_2 -Schicht von $163 \pm 5 \text{ nm}$, die in Übereinstimmung mit dem für den unbeschichteten TiO_2 -Film bestimmten Wert von $167 \pm 5 \text{ nm}$ ist. Die reduzierte Amplitude resultiert aus den veränderten Kontrastbedingungen, die sich durch die Bedeckung der Oberfläche ergeben.

Aussagen über die Stabilität der Porenstruktur bei der Beschichtung lassen sich aus den horizontalen Schnitten treffen (Abbildung 5.3b). In den Schnitten durch die Streubilder des Kompositfilms tritt ein Maximum an identischer Position wie in den Schnitten des unbeschichteten TiO_2 -Films auf. Folglich beträgt der mit dem Maximum assoziierte Porenabstand ebenfalls 70 nm und es tritt keine Störung der Struktur auf. Im Kompositfilm zeigt sich zudem eine leicht reduzierte Intensität des Maximums, die aus einem geringeren Streukontrast der Porenstruktur resultiert. Dies deutet darauf hin, dass das PVK in die Poren eingedrungen ist und diese zumindest teilweise ausfüllt.

Zusammenfassend zeigt sich, dass sich durch Rotationsbeschichtung einer TiO_2 -Schicht mit schwammartiger Struktur mit einem PVK-Film ein TiO_2 :PVK-Komposit herstellen lässt, dass durch eine vollständig bedeckte Oberfläche und eine Füllung der Porenstruktur gekennzeichnet ist. Zudem erweist sich die Struktur als stabil unter den Bedingungen der Beschichtung und es tritt keine Modifizierung auf. Damit erfüllt das Komposit wesentliche Bedingungen, die für eine Anwendung in einer Solarzelle notwendig sind.

5.2 Infiltrierung von PVK in eine TiO₂-Matrix

Der Prozess der Herstellung einer Hybridsolarzelle enthält die Infiltrierung eines leitfähigen Polymers in eine poröse TiO₂-Struktur. Bei diesem Prozess ist es von entscheidender Bedeutung, einen möglichst großen Füllgrad der Matrix und einen engen Kontakt zwischen TiO₂ und Polymer zu erreichen, um die Grenzfläche zwischen TiO₂ und Polymer zu maximieren und eine hohe Effizienz der Ladungsträgertrennung zu gewährleisten. In der Praxis ist der Infiltrierungsprozess jedoch oftmals mit Problemen verbunden. Eine wesentliche Beschränkung liegt in der Porengröße des TiO₂ von meist nur einigen Nanometern, die vergleichbar dem Gyrationradius von Polymeren ist. Insbesondere im Fall sehr langkettiger oder komplex strukturierter Polymere mit hohem Molekulargewicht ergeben sich Schwierigkeiten, die Polymere in die Poren „einzupassen“. Eine Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen, liegt in der Verwendung von Polymeren mit niedrigem Molekulargewicht. Dabei müssen allerdings Nachteile bei den Ladungstransporteigenschaften in Kauf genommen werden [KMK⁺03]. Alternativ können Strukturen mit entsprechend großen Poren, wie sie in Kapitel 4.2 vorgestellt wurden, verwendet werden. Jedoch muss die Porengröße auf der Diffusionslänge der Exzitonen bleiben, um deren Trennung zu ermöglichen, so dass keine beliebig großen Porenstrukturen verwendet werden können. Ein zusätzliches Problem ergibt sich aus dem hydrophilen Charakter der TiO₂-Oberfläche, die durch hydrophobe Polymere nur ungenügend benetzt wird.

Meist werden zur Infiltrierung von Polymeren Rotationsbeschichtung [BSCB01, SSK⁺01, GBS⁺01] oder Lösunggießen [CLM⁺03, CM03, IM05] angewandt. Oftmals wird der präparierte Polymerfilm anschließend auf eine Temperatur im Bereich der Glasübergangstemperatur erwärmt, so dass das Polymer erneut in einen viskosen Zustand übergeht und in die Poren eindringen kann [CLM⁺03, PNW⁺84]. Um die Benetzungseigenschaften zu verbessern, wurden die Oberflächen auch chemisch modifiziert [BH05].

Die Erfolge der Infiltrierung variieren sehr stark, es wird sowohl über eine ausreichende Ausfüllung der Struktur berichtet [CLM⁺03, RHD⁺05, KWG06] als auch über eine ungenügende Penetration und die Bildung eines kompakten Polymerfilms auf der Oberfläche [SMG06, BH05, KHSM⁺06]. Bartholomew und Heeger untersuchten den Einfluss der Parameter Temperatur, Oberflächenmodifikation und Molekulargewicht systematisch und fanden nahezu unabhängig von den Bedingungen eine nur geringe Menge an inkorporiertem Material [BH05]. Daraus wurde geschlussfolgert, dass die ungenügende Penetration der TiO₂-Matrix durch das Polymer die wesentliche Beschränkung beim Erreichen von höheren Wirkungsgraden in Hybridsolarzellen ist, die mit denen von Farbstoff-Solarzellen oder rein organischen Solarzellen vergleichbar sind. Dies verdeutlicht die enorme Bedeutung des Infiltrationsprozesses für den Wirkungsgrad der Zelle und zeigt, dass weitere Untersuchungen zum Verständnis des Inkorporationsprozesses notwendig sind.

Um den Einfluss der Methode zur Infiltrierung des Polymers zu untersuchen, wurde eine PVK-Lösung mittels Rotationsbeschichtung und Lösungsgießen in eine TiO_2 -Matrix infiltriert und die strukturellen Eigenschaften der erhaltenen Kompositfilme miteinander verglichen [KHSK⁺10]. Als Matrix wurde die in Kapitel 4.2 vorgestellte TiO_2 -Struktur mit hierarchischem Aufbau verwendet. Diese besitzt Poren mit einer Größe von einigen zehn Nanometern, die deutlich größer als der Gyrationradius des verwendeten PVK (≈ 20 nm) sind. Damit ist sichergestellt, dass der Inkorporationsprozess nicht vorrangig durch die Geometrie der Poren beschränkt ist und dass das PVK in diese eindringen kann. Die Prozesseigenschaften der angewandten Methoden sollten somit den wesentlichen Ausschlag für den Erfolg der Infiltrierung geben.

5.2.1 Probenpräparation

Zur Herstellung der als Matrix dienenden TiO_2 -Schichten wurde die in Kapitel 4.2.1 geschilderte Methode mit hierarchischer Strukturierung verwendet. PDMS-*b*-MA(PEO) diente als Strukturvermittler im Sol-Gel-Prozess und durch Zugabe von PMMA-Partikeln wurde eine moderate Mikrostruktur erzeugt. PDMS-*b*-PEO wurde in einer Konzentration von 57.5 mg/ml aufgelöst und TTIP und HCl entsprechend einem Gewichtsverhältnis der Komponenten von 6:3:1 zur Lösung zugegeben. Vor der Beschichtung wurden jeweils 11.3 mg dispergierte PMMA-Partikel entsprechend einer Konzentration von 7 % zu 3 ml Sol-Gel-Lösung hinzugefügt und diese mit 2000 rpm für 60 s rotationsbeschichtet ($T = 23$ °C, $H = 23$ %). Als Substrate wurden sauer gereinigte Silizium-Wafer (Durchmesser 100 mm) verwendet. Diese wurden nach der Beschichtung auf eine Breite von 65 mm reduziert und die Proben für 4 h bei 450 °C kalziniert.

Zur Infiltrierung des PVK wurden Rotationsbeschichtung und Lösungsgießen verwendet. Für beide Verfahren wurde eine PVK-Lösung in einem Toluol-Cyclohexanon-Gemisch (Volumenverhältnis 9:1) mit einer Konzentration von 10 mg/ml verwendet. Zur Rotationsbeschichtung wurden 4 ml Lösung auf einem Wafer gleichmäßig verteilt und dieser mit 2000 rpm für 60 s beschichtet. Der lösungsgegossene Film wurde durch Auftragen von 2 ml Lösung auf einen Wafer und Trocknung in einem abgeschlossenen Behälter hergestellt. Es wurde keine zusätzliche Temperaturbehandlung während oder nach der Beschichtung angewandt.

5.2.2 Eigenschaften der TiO_2 :PVK-Komposite

Die Charakterisierung der erhaltenen PVK: TiO_2 -Kompositfilme erfolgte mittels Neutronenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall im Flugzeitmodus (TOF-GISANS, vgl. Kapitel 3.7). Ausgehend von den GISAXS-Messungen der Proben mit hierarchischer

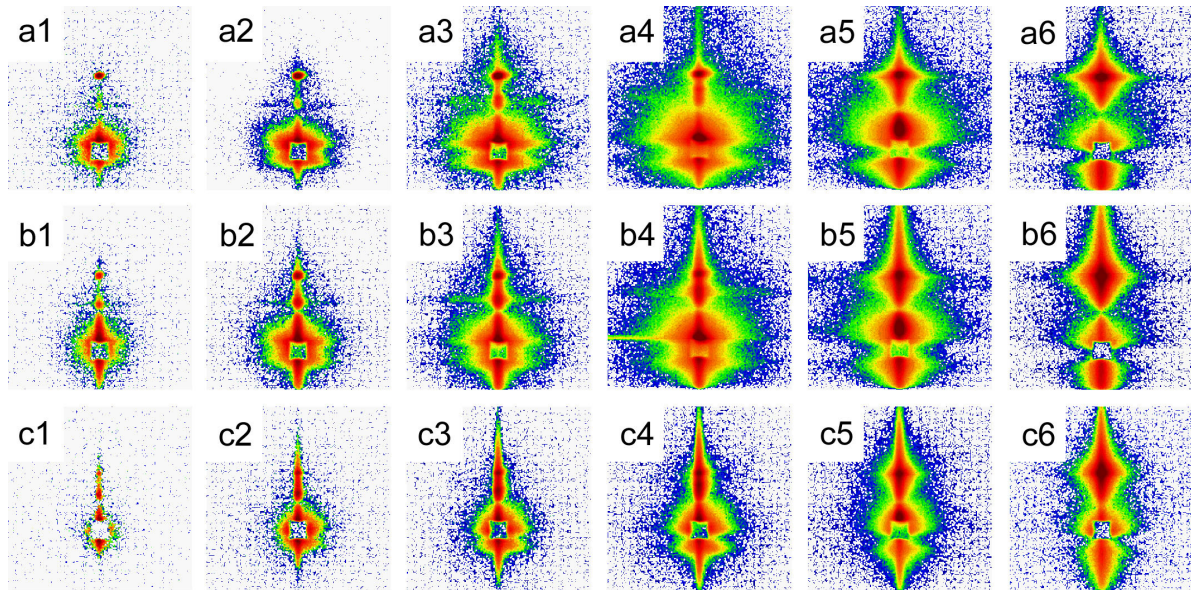


Abbildung 5.4: Auswahl an zweidimensionalen GISANS-Streubildern der TiO₂-Matrix (obere Reihe), dem mittels Rotationsbeschichtung hergestellten Kompositfilm (mittlere Reihe) und dem durch Lösungsgießen hergestellten Kompositfilm (untere Reihe). Die Bilder a1 bis a6 und b1 bis b6 wurden bei Wellenlängen von 2.8 Å (1), 3.7 Å (2), 4.8 Å (3), 7.0 Å (4), 10.2 Å (5) und 14.9 Å (6) aufgenommen, die Bilder c1 bis c6 bei Wellenlängen von 2.7 Å (1), 3.5 Å (2), 4.6 Å (3), 6.7 Å (4), 9.8 Å (5) und 14.2 Å (6).

Struktur ist zu erwarten, dass die TiO₂-Matrix im ungefüllten Zustand ein Streubild mit einer ausgeprägten lateralen Struktur liefert, die aus der geordneten Struktur der Mesoporen resultiert. Bei einer Füllung der Poren mit PVK wird der Streukontrast der Struktur reduziert, da die Streulängendichte von PVK ($2.29 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) ungefähr gleich groß derjenigen von TiO₂ ($2.61 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) ist. Folglich sollte eine vollständige Füllung in einem Verschwinden der Seitenstruktur im Streubild resultieren bzw. eine teilweise Füllung in einer Reduzierung deren Intensität. Durch Vergleich der Streubilder der ungefüllten Matrix und der Kompositfilme lassen sich somit Aussagen zum Füllgrad sowie den Penetrationseigenschaften des PVK treffen.

Abbildung 5.4 zeigt eine Auswahl an zweidimensionalen Neutronenstreubildern der ungefüllten Matrix sowie der Kompositfilme. Im unteren Teil der Bilder ist jeweils der intensitätsstarke transmittierte Strahl sichtbar, dessen zentraler Bereich durch einen Strahlabsorber abgeschattet ist. Die obere Hälfte der Bilder zeigt den spekulär reflektierten Strahl sowie den Streubeitrag der Probe. Dieser besteht im Wesentlichen aus dem Yoneda-Maximum, das in Abhängigkeit der Wellenlänge unterschiedlich intensiv ausgeprägt ist. Bei sehr großen Neutronenwellenlängen wird der kritische Winkel für spekulare Reflexion gleich dem Einfallswinkel, so dass nur ein geringer Teil der Neutronen in die Probe eindringen kann und die Streuung schwach ist. Aus diesem Grund wurden nur Streubilder mit einer Aufnahmewellenlänge kleiner als 10 Å für die Auswertung verwendet. Zusätzlich

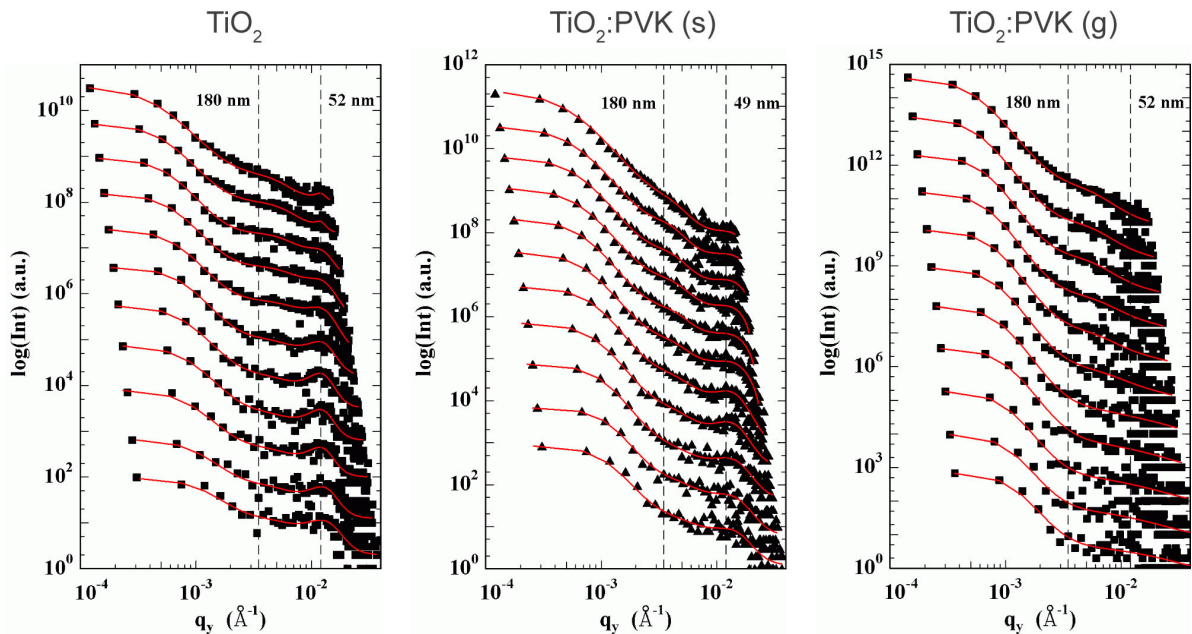


Abbildung 5.5: Horizontale Schnitte durch die Streubilder der TiO_2 -Matrix (TiO_2), des durch Rotationsbeschichtung hergestellten Kompositfilms ($\text{TiO}_2:\text{PVK (s)}$) und des durch Lösungsgießen hergestellten Kompositfilms ($\text{TiO}_2:\text{PVK (g)}$). Die roten durchgezogenen Linien sind Modellierungen der Schnitte. Es treten zwei Maxima entsprechend zweier unterschiedlicher dominanter struktureller Längen auf.

wird bei der Verwendung mit kleinen Wellenlängen aufgenommener Streubilder sichergestellt, dass genügend Information aus dem Volumen der Probe erhalten wird.

Seitlich des Yoneda-Maximums zeigen die Streubilder der TiO_2 -Schicht und des durch Rotationsbeschichtung hergestellten Films seitliche Maxima, die aus der erwähnten Mesoporenstrukturen resultieren. Dagegen fehlt diese Struktur in den Streubildern des mittels Lösungsgießens hergestellten Films. Daraus lassen sich bereits erste Rückschlüsse auf die unterschiedlichen Eigenschaften der Proben schließen. Aufgrund der großen Unterschiede in der Streulängendichte streut die Porenstruktur im ungefüllten Zustand sehr stark und ruft ein deutliches Maximum hervor. Nach dem Aufbringen des PVK-Films mittels Rotationsbeschichtung ist die Streuung nur leicht reduziert. Dies deutet darauf hin, dass die Porenstruktur nur wenig gefüllt ist und das PVK nicht ausreichend in die Matrix eindringen konnte. Dagegen ist nach dem Anwenden des Lösungsgießens die seitliche Struktur praktisch verschwunden, was darauf schließen lässt, dass das PVK die Porenstruktur ausfüllt, so dass der Streukontrast stark reduziert ist.

Näher quantifizieren lassen sich diese Aussagen durch die Analyse von Schnitten durch die Streubilder. Abbildung 5.5 zeigt horizontale Schnitte durch die Seitenstruktur für verschiedene Wellenlängen. Deutlich sichtbar ist in den Schnitten die Struktur der seitlichen Maxima. Diese setzen sich aus zwei Komponenten zusammen, einem scharfen Maximum bei größeren Streuwinkeln und einem breiten Maximum bei kleineren Streuwinkeln.

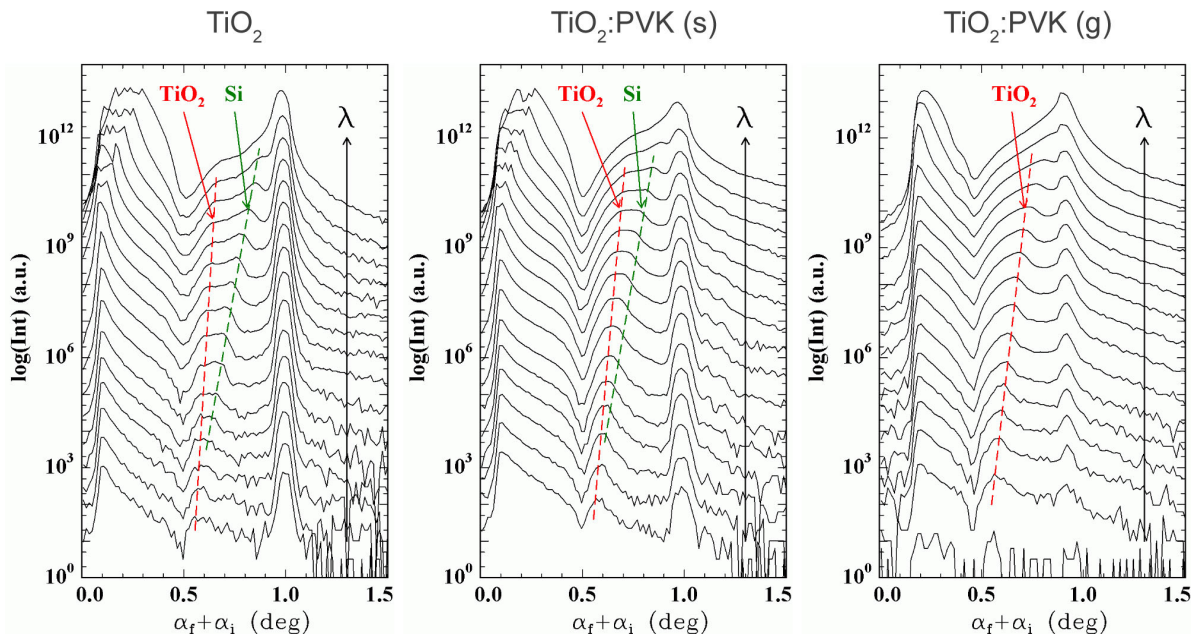


Abbildung 5.6: Vertikale Schnitte durch die Streubilder der TiO₂-Matrix (TiO₂), des durch Rotationsbeschichtung hergestellten Kompositfilms (TiO₂:PVK (s)) und des durch Lösungsgießen hergestellten Kompositfilms (TiO₂:PVK (g)). Die Neutronenwellenlänge steigt von unten nach oben an.

Dementsprechend sind zwei dominante strukturelle Längen in den Schichten vorhanden. Die Struktur der Schnitte entspricht damit derjenigen der GISAXS-Schnitte der Proben mit hierarchischer Strukturierung (vgl. Kapitel 4.2.2). Bei diesen zeigte sich, dass die beiden Maxima mit der Größe der Mesoporen und der Makroporen bzw. Hohlräume assoziiert sind. Durch Modellierung der Schnitte ergibt sich für die TiO₂-Matrix eine mittlere Größe der Mesoporen von 52 nm und eine Größe der Makroporen von ungefähr 180 nm. Die Größe der Mesoporen ist damit deutlich größer als diejenige der in Kapitel 4.2.2 vorgestellten Schichten. Dies kann ein Ergebnis anderer Präparationsbedingungen (Temperatur, Luftfeuchtigkeit) sein, jedoch auch eine Ursache in geringfügig anderen Eigenschaften des aus einem anderen Fertigungslos stammenden PS-*b*-MA(PEO) (Zusammensetzung, Molekulargewicht und Breite der Molekulargewichtsverteilung) haben.

Im mittels Rotationsbeschichtung hergestellten Kompositfilm ist die Größe der Mesoporen auf 49 nm reduziert. Dies kann ein Indiz dafür sein, dass das Polymer die Poren zwar nicht vollständig ausfüllt, aber einen Benzungsfilm auf ihnen bildet, der die mittlere Porengröße leicht reduziert. Für den mittels Lösungsgießen hergestellten Kompositfilm zeigen die Schnitte ein schwach ausgeprägtes Maximum an einer Position von ebenfalls 52 nm. Die stark reduzierte, aber vorhandene Intensität deutet darauf hin, dass noch ungefüllte Poren in der TiO₂-Matrix vorhanden sind.

Detailliertere Aussagen zum Füllgrad der Strukturen sind durch Analyse vertikaler Schnitte möglich. Diese zeigen als dominante Charakteristika den teilweise abgeschatte-

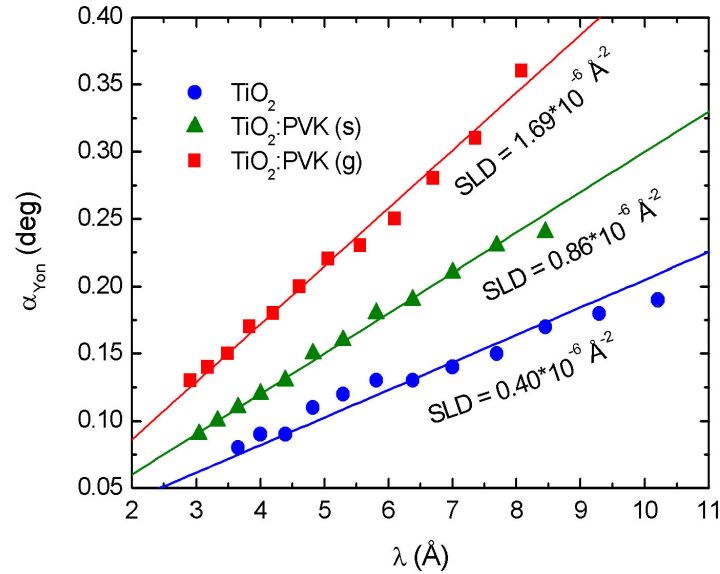


Abbildung 5.7: Auftragung der Winkelpositionen der Yoneda-Maxima über der Neutronenwellenlänge. Aus den Anstiegen ergeben sich die effektiven Streulängendichten der TiO_2 -Schicht bzw. der Kompositfilme.

ten transmittierten Strahl und den spekularen Reflex, dessen Position sich mit steigender Wellenlänge aufgrund von Gravitationseffekten marginal verschiebt (Abbildung 5.6). Dazwischen ist ein breites Yoneda-Maximum lokalisiert, dessen relative Intensität mit steigender Wellenlänge aufgrund der schwächeren Streuung abnimmt. Im Falle der ungefüllten Matrix und des mittels Rotationsbeschichtung hergestellten Films ist das Maximum in zwei Komponenten aufgespalten. Die beiden Komponenten verschieben sich unterschiedlich stark mit der Wellenlänge, wobei die Verschiebung von der Streulängendichte ρ der Materialkomponente abhängt:

$$\alpha_{\text{Yon}} = \alpha_c = \lambda \sqrt{\rho/\pi}.$$

Durch eine Auftragung der Winkelpositionen über der Wellenlänge kann daraus die Streulängendichte des streuenden Materials mit großer Genauigkeit bestimmt werden (Abbildung 5.7).

Die mit dieser Methode bestimmten Werte für die Streulängendichten sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Durch einen Vergleich mit den theoretisch zu erwartenden Werten lässt

Probe	$\rho_{\text{Si}} (\text{\AA}^{-2})$	$\rho_{\text{Schicht}} (\text{\AA}^{-2})$
TiO_2	$1.91 \cdot 10^{-6}$	$0.40 \cdot 10^{-6}$
$\text{TiO}_2:\text{PVK (s)}$	$2.04 \cdot 10^{-6}$	$0.86 \cdot 10^{-6}$
$\text{TiO}_2:\text{PVK (g)}$	-	$1.69 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 5.1: Aus den Verschiebungen der Yoneda-Maxima bestimmte Streulängendichten.

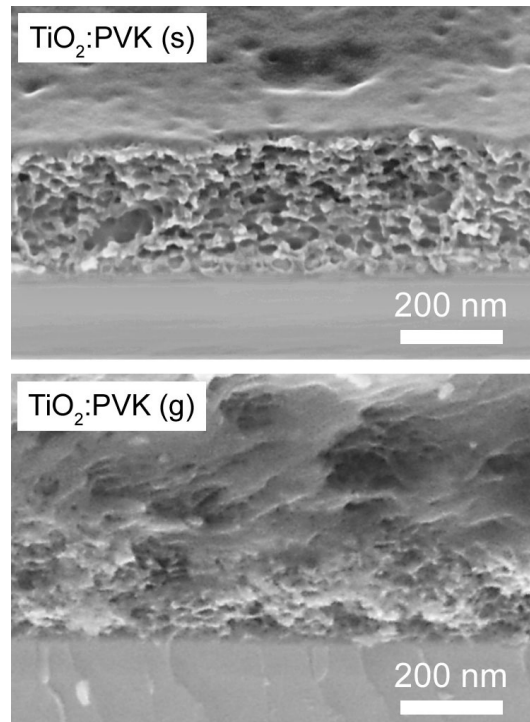


Abbildung 5.8: REM-Aufnahmen der Querschnitte des mittels Rotationsbeschichtung und des mittels Lösungsgießens hergestellten Kompositfilms. Beim Lösungsgießen bildet sich durch die größere Lösungsmenge zusätzlich ein dicker Film auf der TiO₂-Schicht.

sich die Komponente bei größeren Winkeln dem Silizium-Substrat ($\rho_{\text{Si}} = 2.07 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) zuordnen und die Komponente bei kleineren Winkeln der darauf befindlichen Schicht. Im Falle des durch Lösungsgießen hergestellten Films ist Streulängendichte der Schicht in der gleichen Größenordnung wie des Substrats, so dass eine Trennung der Komponenten nicht mehr möglich ist. Für die TiO₂-Matrix ergibt sich eine relativ geringe Streulängendichte von $0.40 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ (verglichen mit $2.61 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ für kompaktes TiO₂), die aus einer hohen Porosität der Schicht von 85 % resultiert. Bei der Beschichtung mit PVK wird diese durch teilweises Auffüllen der Struktur reduziert. Der mittels Rotationsbeschichtung hergestellte Film weist nur noch eine Porosität von 64 % auf, entsprechend einem mit PVK gefüllten Schichtvolumen von 25 %. Im mittels Lösungsgießen hergestellten Film ist die Porosität auf 28 % reduziert. Dieser Wert entspricht einer Füllung der Struktur von 67 %. Diese Ergebnisse bestätigen die weiter oben abgeleiteten Aussagen zum unterschiedlichen Füllgrad der Matrix bei der Anwendung von Rotationsbeschichtung und Lösungsgießen und zeigen, dass signifikante Unterschiede im Penetrationsverhalten bei den beiden Verfahren bestehen.

Zur Überprüfung der Resultate der GISANS-Messungen wurden von den Kompositfilmen REM-Aufnahmen über den Schichtquerschnitt angefertigt (Abbildung 5.8). Die Aufnahme des mittels Rotationsbeschichtung hergestellten Films zeigt deutlich eine poröse

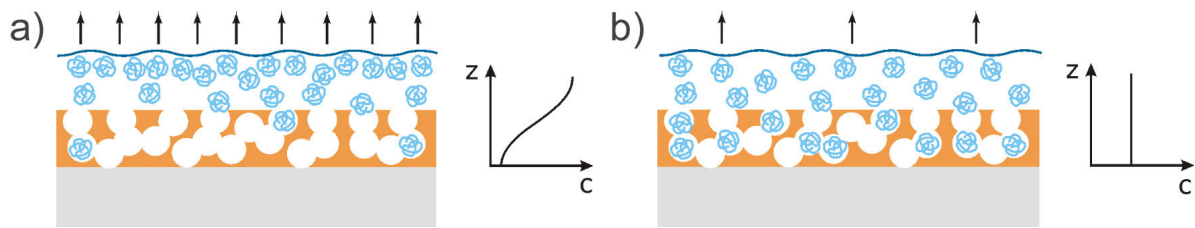


Abbildung 5.9: Entwicklung der Polymerkonzentration bei der Rotationsbeschichtung (a) und beim Lösungsgießen (b). Bei der Rotationsbeschichtung reichert sich das Polymer an der Oberfläche an und es wird nur eine geringe Menge in der Porenstruktur abgelagert. Dagegen bleibt beim Lösungsgießen aufgrund der geringeren Verdampfungsrate des Lösemittels die Konzentration homogen und es wird eine gleichmäßige Füllung erreicht.

und ungefüllte TiO_2 -Struktur, die nur auf der Oberfläche mit einem Polymerfilm bedeckt ist. Das PVK füllt nur die oberflächennahen Strukturen aus, was die beobachtete geringfügige Reduzierung des Streukontrastes bewirkt. Dagegen zeigt die Aufnahme des durch Lösungsgießen hergestellten Films eine weitgehend homogen gefüllte TiO_2 -Matrix, in der nur einige Bereiche nahe der Substratgrenzfläche ohne Polymerinkorporation sind. Dies können Bereiche sein, die keine Verbindung zum restlichen Netzwerk aufweisen bzw. deren Verbindungskanäle zu eng für das PVK sind, so dass dieses die entsprechenden Poren nicht erreichen kann. Oberhalb der TiO_2 -Schicht bildet das PVK eine dicke Schicht, da im Vergleich zur Rotationsbeschichtung beim Lösungsgießen Polymer aus einer wesentlich größeren Lösungsmenge abgelagert wird. Bei einer Anwendung des Films in einer Solarzelle muss diese dicke Schicht z.B. durch Spülen mit einem Lösemittel wieder entfernt werden.

Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich durch die unterschiedlichen Charakteristiken des Rotationsbeschichtungsprozesses und des Lösungsgießprozesses erklären. Bei der Rotationsbeschichtung verdunstet das Lösemittel sehr schnell, so dass die an der Oberfläche erhöhte Konzentration nicht durch Diffusion ausgeglichen werden kann (Abbildung 5.9a). Es bildet sich ein Konzentrationsgradient mit einer geringen Polymerkonzentration innerhalb der Poren aus. Beim Trocknen der Lösung entsteht aus dem Bereich mit hoher Konzentration ein kompakter Film, der auf der TiO_2 -Struktur aufliegt, während innerhalb der Poren nur eine geringe Menge Polymer abgelagert wird und diese weitgehend ungefüllt bleiben. Beim Lösungsgießen ist die Verdampfung des Lösemittels um mehrere Größenordnungen langsamer, so dass Konzentrationsunterschiede ausgeglichen werden und die Konzentration der Lösung langsam und homogen zunimmt (Abbildung 5.9b). Da auch innerhalb der Poren eine hohe Konzentration erreicht wird, können die Poren bei der Trocknung gefüllt werden und es ergibt sich eine gleichmäßige Verteilung des Polymers über die Schicht.

Unabhängig von der gewählten Methode ist die Polymerinfiltrierung ein komplexer Prozess, der durch eine Reihe von Parametern beeinflusst wird. Dazu gehören die spezifischen Eigenschaften des Polymers wie Kettenstruktur und Molekulargewicht, Konzentration und Viskosität der Lösung genauso wie die Morphologie und Oberflächenbeschaffenheit der Matrix [CLM⁺03, BH05]. Es ist das Zusammenspiel all dieser Parameter, die das Ergebnis bestimmt, und leichte Variationen in einem Parameter können den kompletten Prozess verändern. Folglich ist es nicht überraschend, dass die Ergebnisse bei der Infiltrierung verschiedener Polymer in unterschiedlich strukturierte Netzwerke stark voneinander abweichen und von vernachlässigbarer Inkorporation bis zu kompletter Füllung reichen. In diesem Zusammenhang lässt sich auch die Füllung der Porenstruktur in den Kompositfilmen auf Basis des TiO₂ mit schwammartiger Struktur verstehen, die im vorangegangenen Kapitel beobachtet wurde. Die schwammartige Morphologie weist eine andere Porengrößenverteilung auf, die auch eine Vielzahl von Poren mit Durchmessern von 50 nm und mehr enthält, die sich bevorzugt mit Polymer füllen. Daneben wurden die Experimente bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen ausgeführt, insbesondere verschiedenen Werten der Luftfeuchtigkeit. Dies kann ebenfalls Einfluss auf das Inkorporationsverhalten haben, indem sich ein dünner Wasserfilm auf der TiO₂-Oberfläche bildet, der deren Benetzungseigenschaften modifiziert und eine Inkorporation des PVK begünstigt.

5.2.3 Zusammenfassung

TiO₂:PVK-Kompositfilme wurden als Modellsysteme für eine Hybridsolarzelle durch Anwendung von Rotationsbeschichtung und Lösungsgießen hergestellt und deren Struktur mit TOF-GISANS untersucht [KHSK⁺10]. Bei der Infiltrierung des Polymers durch Rotationsbeschichtung tritt nur eine geringe Penetration der TiO₂-Struktur auf und der erreichte Füllgrad ist gering. Das Polymer bildet stattdessen eine kompakte Schicht auf der Oberfläche. Eine deutlich verbesserte Penetration, die in einem hohen Füllgrad resultiert, tritt bei der Verwendung des Lösungsgießens auf. Unter der langsamer verlaufenden Verdampfung des Lösemittels beim Lösungsgießen behalten die Polymerketten ihre Mobilität und können dadurch in die Porenstruktur diffundieren.

Insgesamt zeigt sich, dass die Methode des Lösungsgießens vielversprechend für die Füllung von porösen Netzwerken mit Polymeren ist und sich große Kontaktflächen, wie sie für Solarzellen mit hoher Effizienz notwendig sind, erreichen lassen. Da dieses Ergebnis eine Eigenschaft der Methode und nicht des spezifischen Systems TiO₂:PVK ist, ergibt sich die Schlussfolgerung, dass sich mittels Lösungsgießen auch für andere Polymere höhere Füllgrade erzielen lassen und das Lösungsgießen der Rotationsbeschichtung bei der Füllung von porösen Netzwerken vorzuziehen ist.

5.3 Erzeugung eines abgestuften Dotierungsprofils

In der Technologie anorganischer Halbleiter ist die Dotierung eine seit vielen Jahren etablierte Methode, die elektronischen Eigenschaften eines intrinsisch halbleitenden Materials zu modifizieren. Durch die Dotierung grenzflächennaher Schichten werden p-i-n Strukturen hergestellt, bei denen eine breite intrinsische Region von einem schmalen p-dotierten und einem schmalen n-dotierten Bereich umgeben ist. Die Dotierung bewirkt eine starke Verbiegung der Bänder an den Grenzflächen zu den Elektroden, so dass Ladungsträger die Energiebarriere durchtunneln können und eine erhöhte Ladungsträgerinjektion erreicht wird. Im Rahmen der Entwicklung der organischen Elektronik wurde dieses Konzept der gezielten Dotierung auch auf dünne Filme aus leitfähigen Polymeren übertragen. Romero et al. dotierten die emittierende Schicht einer Leuchtdiode und beobachteten eine deutliche Erhöhung der Effizienz [RSZ⁺95], und Bharathan et al. führten durch Diffusion von den Grenzflächen aus eine p-i-n-Struktur ein, die ebenfalls zu einer Leuchtdiode mit geringerer Betriebsspannung und höherer Effizienz führte [BY98].

Leitfähige Polymere werden im Allgemeinen p-dotiert, indem sie mit einem stark elektronenakzeptierenden Material gemischt werden. Als Elektronenakzeptor kommen Metalle wie Li, Ca oder Cs [DFF⁺94, ERG95, BY98, FGH⁺99], Halogene [CFP⁺77, SLM⁺77, HG91], organische molekulare Substanzen [Wan92, PYY⁺96, BKW⁺05, LPS⁺08], aber auch anorganische Nanoteilchen [WZL⁺99, PLP⁺04, HWCW08] in Betracht. Durch Prozessieren der gemeinsamen Lösung kann ein Polymerfilm mit einem Dotierungsprofil hergestellt werden, das homogen über den Film verteilt ist. Eine Dotierung einzelner Bereiche ist durch Diffusion von Metallatomen in die Polymermatrix während der Abscheidung aus der Gasphase möglich [ERG95, BY98, KRM⁺09]. Jedoch bringt diese Methode den Nachteil mit sich, dass der Diffusionsprozess nur bedingt kontrollierbar ist und der dotierte Film eine geringe thermische Stabilität aufweist. Durch eine Erhöhung der Temperatur kann eine beschleunigte Diffusion und Bildung von Clusterstrukturen ausgelöst werden, wenn die Metallatome nicht chemisch an das Polymer gebunden sind [FWT98].

Eine einfache Methode zur Realisierung struktureller Profile sind Schicht-für-Schicht-Ansätze, bei denen einzelne Schichten mit den gewünschten Eigenschaften übereinandergelegt werden [PMD⁺00]. In der Technologie niedermolekularer organischer Halbleiter, die aus der Gasphase abgeschieden werden, wird dieser Ansatz häufig verwendet, um dotierte Schichtsysteme zu erreichen. Einzelne Schichten mit unterschiedlichem Dotierungsgrad werden aufeinander abgelagert, wodurch sich vielfältige Dotierungsprofile einstellen lassen. Sowohl in organischen Leuchtdioden als auch Solarzellen konnten mit diesem Ansatz deutliche Leistungssteigerungen erzielt werden [WMPL07].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieser Ansatz auf aus einer Lösung prozessierte Polymere übertragen und ein abgestuftes Dotierungsprofil in einem PVK-Film erzeugt [KMB10].

Einzelne Schichten mit unterschiedlicher Dotierungskonzentration wurden durch Rotationsbeschichtung übereinandergelegt, so dass sich eine von unten nach oben zunehmende Dotierungskonzentration ergibt. Als Dotierstoff wurde TNF verwendet, das mit PVK einen Ladungstransfer-Komplex bildet und dessen Photoleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration um bis zu mehrere Größenordnungen erhöht (vgl. Kapitel 2.2.3).

5.3.1 Probenpräparation

Für die Herstellung der Lösungen wurden PVK von Sigma-Aldrich und TNF von Ultra Scientific verwendet. PVK wurde in einem Gemisch aus Toluol und Cyclohexanon (Volumenverhältnis 9:1) in einer Konzentration von 4 mg/ml aufgelöst und TNF in Cyclohexanon in einer Konzentration von 10 mg/ml. Aus den Lösungen wurden Mischlösungen mit einer TNF-Konzentration von 3 % und 10 % (mol-% bezogen auf das PVK-Monomer) hergestellt, indem die entsprechende Menge TNF-Lösung zu jeweils 1 ml PVK-Lösung zugegeben wurde. Vor der Beschichtung wurden die Lösungen zur Komplexbildung für mindestens 24 h gerührt.

Zur Herstellung des Schichtsystems wurde ein Silizium-Wafer als Substrat verwendet und nacheinander mit den PVK:TNF-Lösungen unterschiedlicher Mischungsverhältnisse beschichtet. Als erste Schicht wurde ein undotierter PVK-Film (0 % TNF-Konzentration, Schicht A) hergestellt, auf diesen die Schicht mit 3 % TNF-Konzentration aufgebracht (Schicht B) und abschließend die Lösung mit 10 % TNF-Konzentration beschichtet (Schicht C). Die Herstellung der einzelnen Schichten erfolgte durch Rotationsbeschichtung mit 2000 rpm und einer Dauer von 60 s. Jede Lösung wurde direkt auf die vorher präparierte Schicht gegeben und die Rotation innerhalb von 3 s gestartet.

5.3.2 Eigenschaften des Dotierungssystems

Nach jedem Präparationsschritt wurde das Schichtsystem mittels Röntgenreflektometrie untersucht, um den Aufbau des Dotierungsprofils zu verfolgen. Einen Vergleich der gemessenen Kurven zeigt Abbildung 5.10. In den Kurven ist ersichtlich, dass sich mit jedem Hinzufügen einer weiteren Schicht die Länge der Kiessig-Oszillation verringert, was die Zunahme der Gesamtschichtdicke und den stufenweisen Aufbau des Schichtsystems illustriert. Dies belegt außerdem, dass die bereits präparierten Schichten stabil bei der Präparation der nachfolgenden Schichten sind und nicht abgelöst werden.

Zur Extraktion der Dichte- und Dotierungsprofile wurden die gemessenen Kurven modelliert. Als Modell wurde ein Schichtstapel angenommen, der aus den Schichten A, B und C und deren Parametern Dicke, Brechungsindex und Rauigkeit besteht. Zusätzlich musste eine dünne Schicht zwischen das Si-Substrat und Schicht A eingefügt werden, um

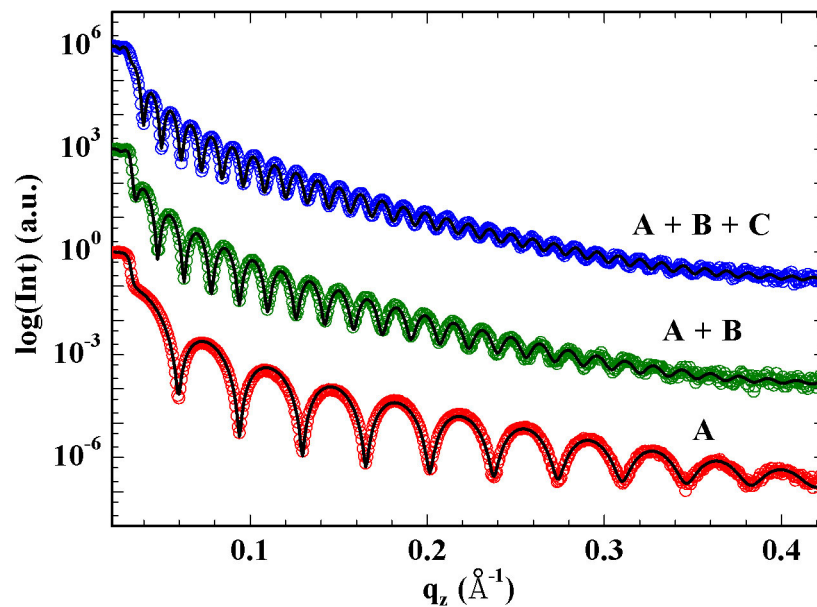


Abbildung 5.10: Reflektometrie-Kurven des PVK:TNF-Dotierungssystems. Die Kurven wurden jeweils nach der Präparation der undotierten PVK-Schicht (Schicht A), der Schicht mit geringer TNF-Konzentration (Schicht B) und der Schicht mit hoher TNF-Konzentration (Schicht C) aufgenommen. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen durch ein Schichtmodell.

die Rauigkeit des Systems korrekt zu beschreiben.

Die mit Hilfe der Modellierung bestimmten Brechungsindexprofile zeigt Abbildung 5.11. Nach der Präparation der ersten Schicht ergibt sich ein undotierter PVK-Film mit einer Dicke von 17 nm und einem homogenen Profil. Mit dem Hinzufügen der Schicht geringer TNF-Konzentration erhöht sich die gesamte Schichtdicke auf 38 nm und das Profil nimmt eine geneigte Form an. An der Grenzfläche zum Si-Substrat besteht der Film aus undotiertem PVK und zur Oberfläche hin nimmt die TNF-Konzentration stetig zu, so dass an der Oberfläche die maximale Konzentration erreicht wird. Zwischen den beiden Schichten tritt ein glatter Übergang auf, der durch die Wechselwirkung der aufgetragenen PVK:TNF-Lösung mit dem vorher präparierten PVK-Film bewirkt wird. Der bereits feste Film wird durch das Lösemittel oberflächlich angelöst, so dass eine weiche Übergangszone entsteht, in der sich PVK und TNF vermischen können. Damit wird ein kontinuierlicher Übergang zwischen den einzelnen Schichten mit gutem elektrischen Kontakt erreicht. Nach dem Aufbringen der dritten Schicht ist der Gradient noch deutlicher ausgeprägt, mit einer weiter erhöhten Konzentration an der Oberfläche und einer kontinuierlichen Abnahme zum Substrat hin. Die Gesamtdicke des Dotierungssystems nach allen drei Schritten beträgt 51 nm, mit einer dritten Schicht, die eine etwas geringere Dicke als die beiden vorhergehenden hat. Abbildung 5.12 fasst die einzelnen Präparationsschritte und das sich nach jedem Schritt ergebende Profil schematisch zusammen.

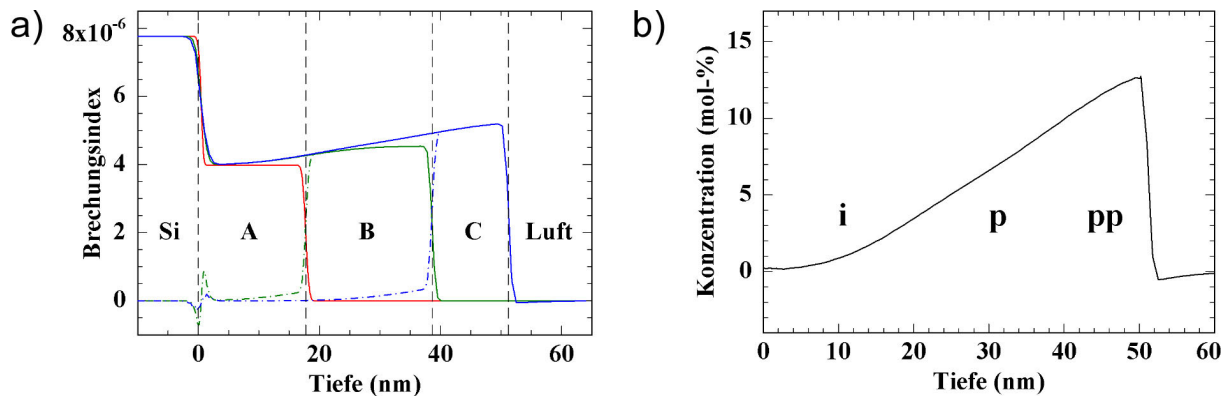


Abbildung 5.11: a) Brechungsindexprofile nach Herstellung der Schichten A (rot), B (grün) und C (blau). Die Strichlinien veranschaulichen die Differenz zum Profil des vorherigen Schritts. b) TNF-Konzentrationsprofil nach der Herstellung aller drei Schichten. Die Konzentration nimmt kontinuierlich vom Substrat zur Oberfläche zu und erzeugt ein pp-p-i Dotierungsprofil.

Nach Herstellung aller drei Einzelschichten hat der PVK-Film ein Dotierungsprofil mit einem stark p-dotierten Bereich an der Oberfläche (pp), einem moderat dotierten Bereich im Volumen (p) und einem intrinsischen Bereich an der Grenzfläche zum Substrat (i) [KMB10]. Dieses Profil ist vergleichbar einem pp-p-i Übergang zwischen einer intrinsischen Schicht und einer p-dotierten Transportschicht mit einem stark dotierten Oberflächenbereich, wie er häufig in Solarzellen auf Basis von anorganischen Halbleitern und niedermolekularen organischen Substanzen eingesetzt wird. Die erhöhte Leitfähigkeit der Transportschicht infolge der Dotierung reduziert den Spannungsabfall und die Ladungsträgerinjektion an der Elektrode wird durch die starke Oberflächendotierung verbessert, was eine erhöhte Leistung der Solarzelle bewirkt [PBP⁺00]. Zusätzliche positive Effekte der Dotierung auf die Effizienz ergeben sich in der Optimierung der optischen Eigenschaften durch Maximierung des optischen Feldes in der Nähe des absorbierenden Bereichs [HAS03] und der Verbesserung der Rekombinationskontakte in Mehrfachzellen [MDG⁺04], so dass durch die Anwendung des vorgestellten Profils Verbesserungen im Wirkungsgrad auch von Farbstoff- und Hybridsolarzellen zu erwarten sind.

Um einen Energieverlust am Übergang zwischen der intrinsischen Schicht und der dotierten Transportschicht zu vermeiden, muss dieser barrierefrei sein und gute Kontakteigenschaften besitzen. Durch die Prozessierung der Einzelschichten aus der Lösung lässt sich dieses Problem umgehen, da durch die Vermischung an der Grenzfläche ein sanfter Übergang mit gutem elektrischen Kontakt erreicht wird. Weiterhin ergibt sich durch die Verwendung eines räumlich ausgedehnten Moleküls wie TNF als Dotierstoff gegenüber Metallatomen der Vorteil, dass das Dotierungsprofil eine hohe thermische Stabilität besitzt. Die Größe des Moleküls verhindert eine Diffusion im Volumen, so dass die elektrischen Eigenschaften auch bei erhöhten Temperaturen stabil bleiben [Gil72].

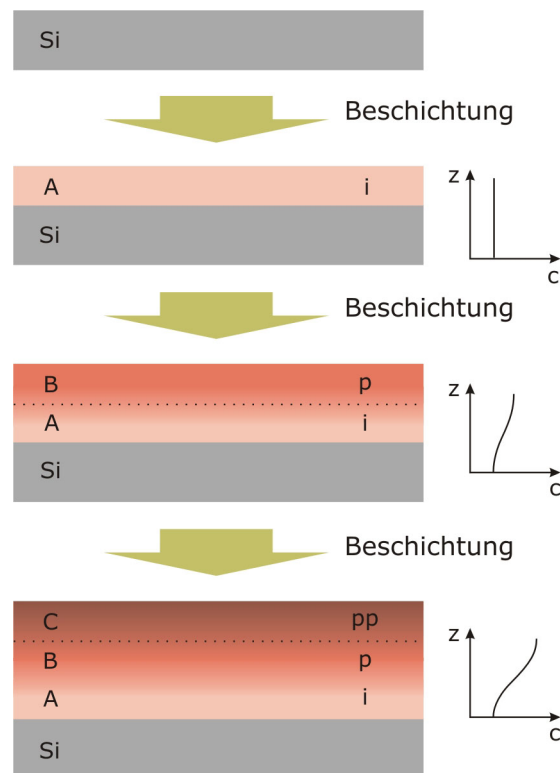


Abbildung 5.12: Schematische Darstellung der einzelnen Schritte zum Aufbau des Schichtsystems und des sich nach jedem Schritt ergebenden Dotierungsprofils.

5.3.3 Zusammenfassung

Durch einen Schicht-für-Schicht-Ansatz wurde ein Dotierungsprofil in einem dünnen Polymerfilm erzeugt. Ein PVK-Film wurde mit zur Oberfläche hin ansteigender Konzentration dotiert, indem einzelne Schichten mit unterschiedlicher TNF-Dotierungskonzentration nacheinander rotationsbeschichtet wurden. Das erhaltene Profil entspricht einem pp-p-i-Übergang zwischen einer intrinsischen Basis und einer p-dotierten Transportschicht mit stark dotierter Oberfläche, das bei der Anwendung in einer Solarzelle eine höhere Effizienz durch eine Reduzierung des Spannungsabfalls, eine verbesserte Ladungsträgerinjektion an den Elektroden und die Optimierung der optischen Eigenschaften verspricht.

Über die Erhöhung des Wirkungsgrades von Solarzellen hinaus ergeben sich noch vielfältige weitere Anwendungsmöglichkeiten durch den Schicht-für-Schicht-Ansatz, da das Dotierungsprofil nahezu beliebig geformt werden kann. Durch Variation der Anzahl der Schichten, deren Dicke und Dotierungsgrad können auch weitaus komplexere Strukturen als die pp-p-i-Form realisiert werden, was neue Möglichkeiten eröffnet, die Eigenschaften sowohl von aktiven als auch von Transportschichten in organischen Bauelementen gezielt den Erfordernissen anzupassen.

6 Untersuchung der Polymer-Metall-Grenzfläche

Der letzte Schritt im Herstellungsprozess einer Hybridsolarzelle ist die Abscheidung einer Metallelektrode zur Kontaktierung. Die Abscheidung erfolgt meist direkt auf die Oberfläche des Polymers, so dass eine Polymer-Metall-Grenzfläche in den Schichtaufbau eingebracht wird. Diese Grenzfläche beeinflusst nicht nur die elektrischen Eigenschaften der Solarzelle, da über sie der Abtransport der Ladungsträger aus dem Polymer erfolgt, sie bestimmt auch mechanische Eigenschaften wie die Oberflächenhaftung des Metalls.

Von wesentlicher Bedeutung für die Charakteristik der Grenzfläche ist das Wachstumsverhalten der Metallschicht auf der Polymeroberfläche und die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Metall. In den meisten Fällen tritt keine Benetzung des Polymers durch das Metall auf, so dass sich Cluster mit sphärischer Form bilden und die Oberfläche inselartig bedecken [SKW⁺98, RBR⁺03, KHK⁺05]. Die Metallschicht wächst in diesem Fall dreidimensional durch laterales und vertikales Wachstum der Cluster (Volmer-Weber-Wachstum). Bei einer starken Wechselwirkung, z.B. durch chemische Bindung, kann auch ein zweidimensionales Wachstum auftreten, bei dem einzelne atomare Lagen nacheinander abgelagert werden (Frank-Van der Merwe-Wachstum). In diesem Wachstumsmodus ist auch ein späterer Übergang zu einer dreidimensionalen Struktur durch Bildung von Inseln auf einer durchgängigen Schicht möglich (Stranski-Krastanow-Wachstum).

Die Morphologie der Metallschicht wird durch eine Reihe von Parametern bestimmt. Dazu gehören die elektronischen Strukturen und Oberflächenenergien der beiden Materialien, die Oberflächenmorphologie und Kettenbeweglichkeit des Polymers sowie die spezifischen Bedingungen des Abscheideprozesses wie Beschichtungsrate, Arbeitsdruck und Energie der auftreffenden Teilchen. Im Gegenzug beeinflusst das Wachstum der Metallschicht auch die Struktur der Grenzfläche. Während des Schichtwachstums können einzelne Atome in das Polymer diffundieren und dort ebenfalls Cluster bilden, vorausgesetzt die Abscheidung findet bei einer Temperatur nahe oder oberhalb der Glasübergangstemperatur des Polymers statt [SKW⁺98, MCS⁺08]. Diffusion kann die Haftung der Metallschicht auf dem Polymer erhöhen [SVE92], aber auch die elektronischen Eigenschaften an der Grenzfläche modifizieren und die Kontakteigenschaften verbessern [SHO⁺01].

Um die bei der Beschichtung auftretenden Prozesse und Wechselwirkungen näher zu

untersuchen, wurden Metalle auf unterschiedlich strukturierten Polymeroberflächen abgeschieden und das Wachstum der Schichten in-situ mit GISAXS beobachtet. Aufgrund seiner speziellen Sensitivität für Nanostrukturen (vgl. Kapitel 3.6) ist GISAXS zur Charakterisierung solcher Wachstumsprozesse eine hervorragend geeignete Methode [LCCG89, RLR⁺03, RBR⁺03, MCS⁺08, RLL09, SLBM⁺09]). Durch die Eindeutigkeit des Streubildes bezüglich der Probenstruktur ist es möglich, detaillierte Schlussfolgerungen über Form, Größe und Anordnung der wachsenden Teilchen zu ziehen und deren zeitliche Entwicklung zu beobachten. Daraus können dann vielfältige Rückschlüsse über die zugrundeliegenden Wachstumsgesetze abgeleitet werden [LCC91, RLL⁺04, JRLJ05, LRR⁺09].

Kapitel 6.1 stellt zunächst das Wachstum einer Goldschicht auf einem PVK-Film vor. Darauf aufbauend wird in Kapitel 6.2 das Wachstum von Gold auf der strukturierten Oberfläche eines TiO₂-PVK-Komposits untersucht. Kapitel 6.3 behandelt das Verhalten einer zweiten Materialkombination mit anderer Grenzflächenwechselwirkung, Aluminium und Poly(3-hexylthiophen) (P3HT).

6.1 Beschichtung von PVK mit Gold

Für die Untersuchung des Wachstumsverhaltens von Metallen auf Polymeren ist das System Gold-PVK von speziellem Interesse. Gold ist ein potentielles Elektrodenmaterial für elektronische Anwendungen von PVK [SKKM85, MIH03] und die Gold-PVK-Grenzfläche ist durch nur geringe Wechselwirkungen gekennzeichnet. Aufgrund seines inerten Charakters baut Gold keine kovalenten Bindungen zum Polymer auf, wodurch sich auf der Oberfläche adsorbierte Atome frei bewegen und eine dreidimensionale Clusterstruktur ausbilden können. Die hohe Glasübergangstemperatur von PVK verhindert eine durch die fehlende Bindung begünstigte Diffusion des Metalls in das Polymer, so dass eine Bildung von Gleichgewichtsstrukturen auf der Oberfläche favorisiert ist.

In einem in-situ Experiment wurde Gold auf der Oberfläche eines PVK-Films abgeschieden und die Bildung und Entwicklung der Clusterstruktur zeitaufgelöst mit GISAXS verfolgt [KRM⁺09]. Dadurch ist nicht nur Einsicht in die Wachstumsprozesse von Metallelektroden auf Polymeren und die Ableitung von Wachstumsgesetzen möglich, sondern es eröffnet sich auch die Möglichkeit einer kontrollierten Struktursynthese. Wenn die Zusammenhänge zwischen der abgeschiedenen Goldmenge und der Morphologie der entstehenden Cluster bekannt sind, ist es möglich, Cluster mit einer definierten Form und Größe herzustellen. Dies ist für Bedeutung für eine Vielzahl von Anwendungen, in denen nanometergroße Objekte eine immer wichtigere Rolle spielen.

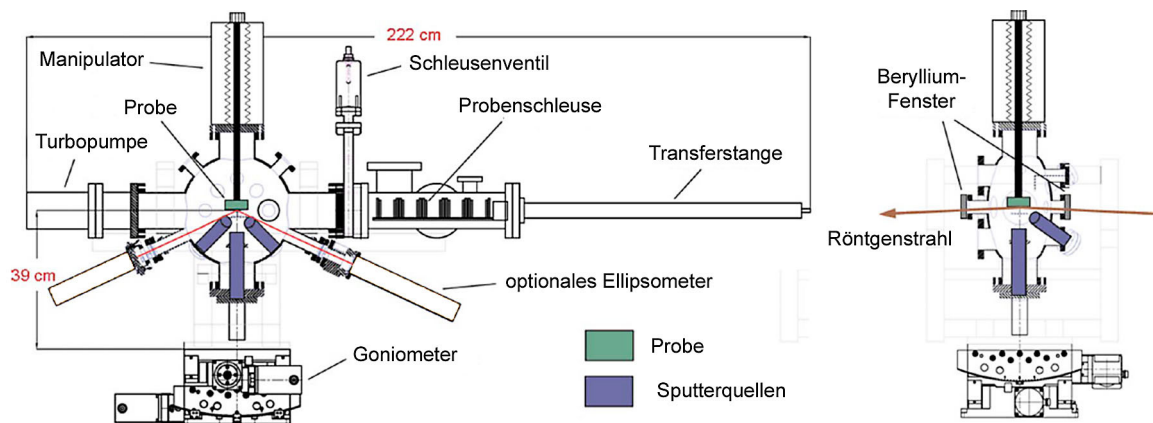


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des für die Untersuchung verwendeten UHV-Beschichtungssystems. Die Probe befindet sich in der Mitte der Beschichtungskammer und kann über drei Sputterkanonen mit unterschiedlichen Materialien beschichtet werden. Aus einer Vorkammer wird die Probe mittels eines Manipulators in die Hauptkammer eingeschleust. Das System ist auf einem Zweikreis-Goniometer montiert und durch Berylliumfenster ist die Beschichtungskammer für Röntgenstrahlung durchlässig (aus [CDSR08]).

6.1.1 Probenpräparation und Prinzip des Experiments

Für die Herstellung des Polymerfilms wurde PVK in einer Konzentration von 2.16 mg/ml in Toluol aufgelöst und die Lösung bei einer Drehzahl von 2000 rpm für 120 s rotationsbeschichtet. Als Substrat wurde ein Glaträger (Carl Roth) einer Größe von 48 mm x 26 mm verwendet und vor der Beschichtung einer sauren Reinigung unterzogen. Die Dicke des PVK-Films wurde mittels Röntgenreflektometrie zu 10.6 nm bestimmt.

Die Goldschicht wurden mittels Kathodenzerstäubung (engl.: *Sputtern*) auf dem PVK-Film abgeschieden. Zu diesem Zweck wurde in den Messplatz BW4 ein mobiles Beschichtungssystem integriert [CDSR08]. Dieses besteht aus einer Ultrahochvakuumkammer zur Beschichtung und simultanen Messung und einem Transfersystem zum Einschleusen der Probe (Abbildung 6.1). In der Kammer ist unterhalb der Probe eine primäre Gleichstrom-Sputterquelle angeordnet, deren Plasmaentladung durch ein Magnetron vor dem zu zerstäubenden Target konzentriert wird. Durch Beryllium-Fenster ist eine in-situ Charakterisierung des Beschichtungsprozesses mittels Röntgenstrahlung möglich.

Die Goldschicht wurden bei einem Arbeitsgasdruck von $5 \cdot 10^{-3}$ mbar und einer Leistung von 3 W abgeschieden. Durch Verwendung einer Lochmaske wurde die Beschichtungsrate auf 0.43 nm/min reduziert. Diese geringe Rate wurde gewählt, um den Wachstumsprozess exakt kontrollieren und hoch zeitaufgelöst verfolgen zu können. Die Probe war mit der Oberfläche nach unten zeigend in der Kammer montiert, eine zusätzliche Heizung wurde nicht verwendet.

Zum Erreichen von Zeitauflösung wurde das Experiment in Zyklen von abwechselnder Beschichtung und Messung durchgeführt. Es wurde jeweils Gold für 60 s auf der Pro-

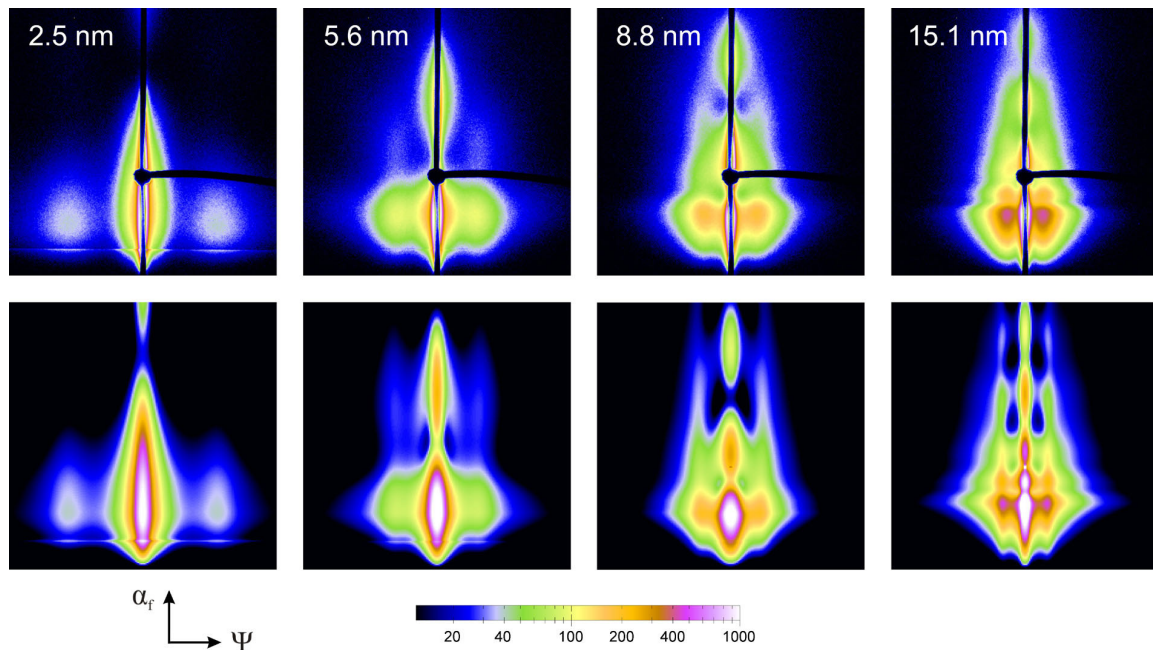


Abbildung 6.2: Zusammenstellung von vier ausgewählten GISAXS-Streubildern (obere Reihe) und den dazugehörigen Simulationen (untere Reihe). Die Bilder wurden nach Abscheidung von Gold entsprechend einer Schichtdicke von 2.5 nm, 5.6 nm, 8.8 nm bzw. 15.1 nm aufgenommen und umfassen einen Winkelbereich von jeweils 2° in α_f - und Ψ -Richtung. Der schwarze Balken in der Mitte der gemessenen Bilder ist ein Absorber zur Abschirmung der intensitätsstarken Streuung in der Reflexionsebene.

be abgeschlossen, die Beschichtung gestoppt und ein GISAXS-Bild aufgenommen. Dann wurde wieder für 60 s Gold abgeschieden und das nächste GISAXS-Bild aufgenommen. Dieser Prozess wurde 49 mal wiederholt, so dass der Wachstumsprozess der Goldschicht in insgesamt 50 Einzelbildern beginnend mit dem unbeschichteten Polymerfilm verfolgt wurde. Die Messzeit für die Aufnahme der GISAXS-Bilder variierte in Abhängigkeit von der abgeschiedenen Goldmenge zwischen 600 s zu Beginn der Abscheidung und 60 s beim Vorhandensein einer mehrere Nanometer dicken Schicht. In einem abschließenden Schritt wurde Gold kontinuierlich für 1800 s abgeschieden, um die Schichtdicke eines typischen Solarzellenkontaktes zu erreichen.

6.1.2 In-situ Charakterisierung

Abbildung 6.2 zeigt vier ausgewählte Streubilder der Goldschicht, die nach 9, 19, 29 bzw. 49 min Beschichtung aufgenommen wurden. Die Streubilder weisen eine Reihe von charakteristischen Merkmalen auf, die sich mit der Beschichtung entwickeln und die Struktur der wachsenden Goldcluster charakterisieren. Das auffälligste Merkmal sind seitliche Maxima, die sich mit zunehmendem Schichtwachstum zu kleineren Streuwinkeln hin verschieben. Diese resultieren aus einer korrelierten lateralen Struktur in der Goldschicht und belegen

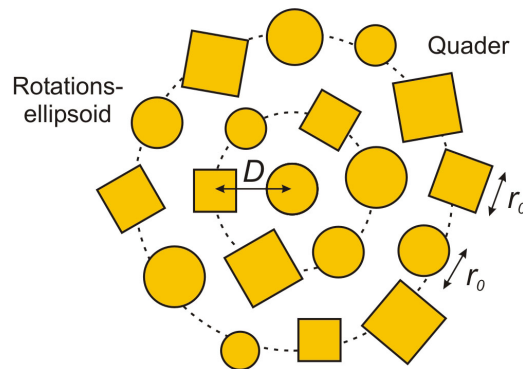


Abbildung 6.3: Für die Simulation der Streubilder verwendetes Clustermodell. Quader und Rotationsellipsoide sind mit gleicher Wahrscheinlichkeit als isotroper eindimensionaler Parakristall angeordnet.

ein Wachstum in Form von räumlich separierten, dreidimensionalen Cluster. Die Maxima sind mit dem mittleren Abstand der Cluster assoziiert und die Verschiebung beschreibt die Zunahme des Abstandes mit der abgeschiedenen Goldmenge. Ein weiteres Merkmal ist eine Modulation in vertikaler Richtung, deren Modulationslänge mit fortschreitender Beschichtung abnimmt und die die Höhe der Cluster beschreibt. Verbunden sind die Maxima in horizontaler und vertikaler Richtung durch bogenförmige Strähnen, die aus der sphärischen Form der Cluster resultieren. Exakter verfolgen lassen sich diese Prozesse bei der Betrachtung weiterer Streubilder, die im Anhang enthalten sind.

Zur Auswertung der Daten und Beschreibung der Morphologie der Goldcluster wurden die Streubilder mit dem Simulationsprogramm IsGISAXS [Laz02] modelliert. IsGISAXS ermöglicht die Simulation zweidimensionaler GISAXS-Streubilder basierend auf einem Modell von streuenden Teilchen, die zweidimensional auf einer Unterlage verteilt sind. Jedes Teilchen ist durch seine Geometrie und die Parameter Radius r , Höhe h , Orientierung ζ mit deren Verteilungen σ_r , σ_h und σ_ζ exakt definiert. Die räumliche Anordnung der Teilchen kann durch verschiedene Gitter- und Korrelationsmodelle beschrieben werden.

Zur Modellierung der Streubilder wurde eine Reihe von Teilchengometrien wie Zylinder, Kugeln, Quader und Rotationsellipsoide ausprobiert. Die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Daten, insbesondere in der Beschreibung der bogenförmigen Strähnen, wurde durch eine Kombination von Quadern mit quadratischer Grundfläche und Rotationsellipsoiden erzielt. Die Quader und Rotationsellipsoide sind statistisch angeordnet und treten an jedem Platz jeweils mit einer Wahrscheinlichkeit von 0.5 auf (Abbildung 6.3). Beiden Teilchengometrien wurde jeweils der gleiche Radius zugewiesen und zur Berücksichtigung von Größenvariationen nur die Breite der Radiusverteilung während der Anpassung variiert. Die Höhe der Rotationsellipsoide ergab sich in den Modellen als etwas größer als die der Quader, so dass beide Teilchenarten nahezu identische Volumina besitzen. Zur Beschreibung der räumlichen Anordnung wurde das Modell des eindi-

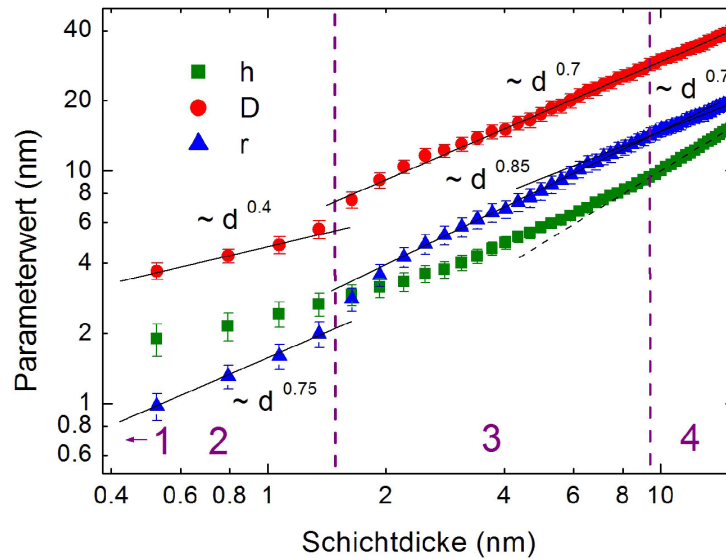


Abbildung 6.4: Doppelt logarithmische Darstellung der Entwicklung von Radius (Dreiecke), Höhe (Quadrate) und Mittelpunktsabstand (Kreise) der Goldcluster mit der Beschichtung. Die Strichlinie bezeichnet die effektive Schichtdicke, die in der Anfangsphase des Schichtwachstums geringer als die Höhe der Cluster ist. Der Verlauf von Radius und Mittelpunktsabstand wird durch Skalengesetze beschrieben, die den Wachstumsprozess in verschiedene Phasen unterteilen.

mensionalen Parakristalls verwendet, Korrelationen zwischen Größe und Anordnung der Teilchen wurden durch Verwendung der LMA-Näherung berücksichtigt. Für alle Verteilungen der Parameter wurden gaussförmige Verteilungen angenommen. Abbildung 6.2 zeigt vier simulierte Streubilder zusammen mit den gemessenen Bildern. Die Modelldaten aller Simulationen sind im Anhang zusammengefasst.

Mit diesem Clustermodell wurden alle 49 Streubilder simuliert und aus diesen die Werte der strukturbeschreibenden Parameter extrahiert. Abbildung 6.4 zeigt die Entwicklung von Radius, Höhe und Mittelpunktsabstand der Goldcluster mit dem Schichtwachstum. Die Werte sind über der effektiven Schichtdicke d aufgetragen, die die abgeschiedene Goldmenge als homogene Schicht mit konstanter Dicke annimmt und mit der Beschichtungszeit skaliert. Für die Höhe der Goldcluster zeigt sich eine nichtlineare Zunahme mit der abgeschiedenen Goldmenge. Zu Beginn der Beschichtung übersteigt die Höhe der Cluster die Schichtdicke, was aus der dreidimensionalen Form der Cluster und einer geringen Oberflächenbedeckung resultiert. Mit zunehmender Goldabscheidung nimmt die Oberflächenbedeckung zu und die Clusterhöhe nähert sich der effektiven Schichtdicke an. Jedoch zeigt sich für die Schichtdicke selbst nach langer Beschichtung eine Abweichung zum aus der nominellen Beschichtungsrate (0,43 nm/min) zu erwartenden Wert. Aus dem zeitlich linearen Abschnitt des Verlaufs wurde eine reale Beschichtungsrate von 0,32 nm/min bestimmt. Die zur Anpassung verwendete lineare Funktion ist um -0,55 nm zum Nullpunkt versetzt, was eine Folge eines reduzierten Haftkoeffizienten von Gold auf PVK

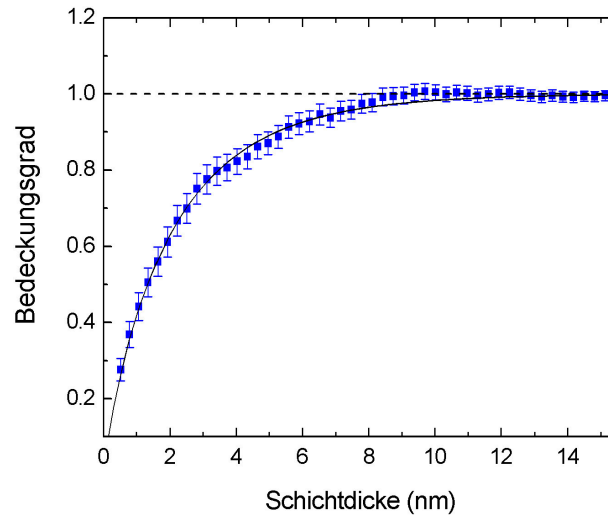


Abbildung 6.5: Oberflächenbedeckung der Goldcluster als Funktion der effektiven Schichtdicke. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung des Verlaufs mit einem exponentiellen Wachstumsgesetz.

ist. Die Haftkoeffizienten von Metallen auf Polymeren sind im Allgemeinen deutlich kleiner als Eins, wobei Extremwerte unterhalb von 0.01 und nahe an 1 vorgefunden wurden [ZBT⁺99].

Aus der Clusterhöhe h und der effektiven Schichtdicke d wurde die Oberflächenbedeckung ϵ unter Verwendung der Relation

$$\epsilon = d/h$$

berechnet. Zur Berücksichtigung des reduzierten Haftkoeffizienten wurde eine exponentielle Annäherung der Beschichtungsrate an den bei großen Zeiten erreichten Wert von 0.32 nm/min angenommen. Abbildung 6.5 zeigt den erhaltenen Verlauf der Oberflächenbedeckung mit der abgeschiedenen Goldmenge. Der Bedeckungsgrad nimmt kontinuierlich mit der Zeit zu und bei einer Goldmenge entsprechend einer Schichtdicke von 9 nm ist eine volle Oberflächenbedeckung erreicht. Ab diesem Zeitpunkt bilden die Goldcluster eine kompakte Schicht und die Höhe der Cluster entspricht der Schichtdicke (vgl. Abbildung 6.4). Die Zunahme des Bedeckungsgrades wird sehr gut durch ein exponentielles Wachstumsgesetz

$$\epsilon = 1 - \exp[-(d/\delta)^m]$$

mit einer charakteristischen Konstante $\delta = 2.02$ nm und einem Skalierungsexponenten $m = 0.87$ beschrieben.

Die in Abbildung 6.4 gezeigten Werte für den mittleren Clusterradius wurden den Simulationen nicht direkt entnommen, sondern aus Bedeckungsgrad und Clusterabstand für die Quadergeometrie berechnet:

$$r = \frac{1}{2}D\sqrt{\epsilon}.$$

Dies stellte sich als notwendig heraus, da durch die Simulationen der Streubilder nur die Breite der Radiusverteilung, nicht jedoch der mittlere Radius exakt bestimmt werden konnte. Der erhaltene Verlauf mit der Beschichtungsdauer zeigt eine kontinuierliche Zunahme des Clusterradius mit zunehmender Goldabscheidung, ein vergleichbares Verhalten wird auch für den Mittelpunktsabstand beobachtet. Durch Anwendung von Skalengesetzen $r \sim d^\alpha$ bzw. $D \sim d^\alpha$ lassen sich die Verläufe in Wachstumsbereiche einteilen. In der Anfangsphase skaliert der Clusterradius mit $\alpha_r = 0.75$ und Abstand mit $\alpha_D = 0.40$. Bei einer effektiven Schichtdicke von 1.9 nm tritt ein Übergang zu einem beschleunigten Wachstum auf, danach skaliert der Radius mit $\alpha_r = 0.85$ und der Abstand mit $\alpha_D = 0.70$. Für den Radius tritt ein zweiter Übergangspunkt bei Erreichen der vollständigen Oberflächenbedeckung auf ($d = 9$ nm), daran anschließend ist die Skalierung des Radius gleich der des Abstandes ($\alpha_r = \alpha_D = 0.7$).

Diese Beobachtungen lassen sich durch ein Modell erklären, das den Wachstumsprozess in vier Phasen einteilt. Dieses wird im folgenden Abschnitt erläutert.

6.1.3 Wachstumsmodell

Die aus den Simulationen der GISAXS-Bilder entnommenen Entwicklungen von Größe und Verteilung der Goldcluster lassen sich in einem Wachstumsmodell erklären, welches das Wachstum der Schicht in vier Phasen beschreibt. Jede der Wachstumsphasen ist durch einen spezifischen kinetischen Prozess charakterisiert (Abbildung 6.6).

1. Keimbildung: Die Keimbildung umfasst den Beginn der Beschichtung bis zur Abscheidung einer Goldmenge von ungefähr einer Monolage (≈ 0.235 nm Schichtdicke). Unter den gewählten Abscheidebedingungen wurde diese Menge in weniger als einer Minute erreicht, so dass die Keimbildung vollständig innerhalb des ersten Beschichtungszyklus stattfand. Rückschlüsse über die ablaufenden Prozesse lassen sich dennoch mit Hilfe der Literatur [VSH84, KO98] ziehen.

Wenn ein Goldatom auf der PVK-Oberfläche auftritt, adsorbiert es und diffundiert frei über die Oberfläche. Da keine chemische Bindung zum PVK aufgebaut wird, ist die Haftung schwach und das Atom kann leicht wieder desorbieren. Dies drückt sich in einem Haftkoeffizienten aus, der deutlich kleiner als Eins ist. In Konkurrenz zur Desorption steht die Bildung eines Wachstumskeims beim Zusammentreffen von zwei oder mehr Adatomen. Ein Keim kann weitere diffundierende Adatome einfangen und zu einem kleinen Cluster wachsen. Um die Grenzfläche mit dem Polymer zu minimieren, nehmen die entstandenen Cluster eine sphärische Form an, deren Höhe ein Mehrfaches der abgeschiedenen Schichtdicke ist (dreidimensionales Wachstum). Die Oberflächenbedeckung bleibt in diesem Stadium gering. Die Keimbildung setzt sich fort, bis eine maximale Dichte an Keimen

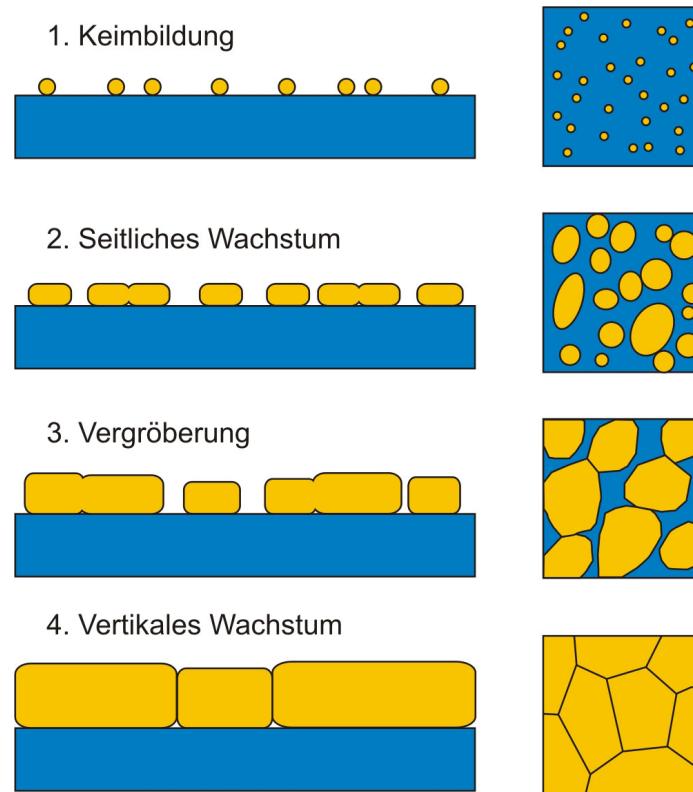


Abbildung 6.6: Schematische Darstellung des Wachstumsprozesses der Goldschicht. Der Prozess ist in vier Phasen unterteilt, von denen jede durch einen spezifischen kinetischen Prozess charakterisiert ist.

erreicht ist, bei der die Wahrscheinlichkeit für ein diffundierendes Adatom, von einem vorhandenen Cluster eingefangen zu werden, wesentlich größer als die Wahrscheinlichkeit ist, mit einem zweiten Adatom einen neuen Keim zu bilden.

2. Seitliches Wachstum: Wenn eine kritische Clusterdichte erreicht ist, werden nahezu alle auftreffenden Goldatome von vorhandenen Clustern eingefangen und nur wenige neue Keime bilden sich. Die Cluster beginnen seitlich zu wachsen und die Oberflächenbedeckung nimmt schnell zu. Dieser Prozess wird durch eine Zunahme des Haftkoeffizienten mit der steigenden Oberflächenbedeckung durch die Goldcluster verstärkt. Gleichzeitig sinkt die Distanz, die für diffundierende Adatome zum Erreichen eines Clusters notwendig ist, bevor eine Desorption auftritt [VSH84]. Wenn zwei Cluster zusammentreffen, verschmelzen sie zu einem größeren Cluster (Koaleszenz). Solange die Cluster klein sind, ist deren Mobilität groß genug, um über die Oberfläche zu diffundieren und mit anderen Clustern zusammentreffen, was in einer permanenten diffusionsgetriebenen Koaleszenz resultiert.

Die Entwicklung des Clusterradius entspricht in dieser Phase einem Exponentialgesetz mit einem Skalenexponenten von 0.75. Ein vergleichbares Gesetz wurde für das Wachstumsverhalten von Wassertropfen in Kondensationsmustern vorgefunden, das unter einem

kontinuierlichen Dampfstrom entsteht und ebenfalls durch permante Koaleszenz charakterisiert ist [BK86]. Später wurde dieser Wert auch für das Wachstum von festen aus der Gasphase abgeschiedenen Nanoteilchen berichtet [RLR⁺03]. Die Skalenexponenten für Clusterradius und -abstand in dieser Phase, $\alpha_r = 0.75$ und $\alpha_D = 0.40$, sind in guter Übereinstimmung mit der Relation $\alpha_r = \alpha_a + \alpha_D$, bei der $\alpha_a = 1/3$ der Skalenexponent für adsorptives Wachstum ohne Koaleszenz ist [VBK88]. Da das koaleszenzgetriebene Wachstum ein schnell ablaufender Prozess ist reicht die Zeit für die Ausbildung der Gleichgewichtsform zwischen zwei Koaleszenzprozessen nicht mehr aus. Die Cluster verlieren ihre runde Form und nehmen eine längliche bzw. unregelmäßige Form an.

3. Vergrößerung: Bei einer effektiven Schichtdicke von 1.3 nm sind die Cluster zu einer Größe angewachsen, bei der der mittlere Radius ungefähr gleich dem mittleren Abstand ist, so dass alle Cluster in engem Kontakt zueinander sind. Ab diesem Zeitpunkt ist die Koaleszenz nicht mehr länger von Clusterdiffusion abhängig und es tritt ein Übergang zu einem stark beschleunigten Wachstum ein, bei dem der Clusterradius und der Mittelpunktsabstand sehr schnell ansteigen. Ein vergleichbarer Effekt wurde für das Wachstum von Kupferclustern auf pyrolytischem Graphit gefunden [YS01] und mit dem Fehlen einer Wechselwirkung des Metalls mit der Oberfläche erklärt, die den Clustern eine hohe Mobilität ermöglicht. Mit zunehmender Clustergröße nimmt auch die Zeit zu, die für eine volle Koaleszenz zwischen zwei Clustern notwendig ist, so dass sich der Koaleszenzprozess von selbst wieder verlangsamt. Anschließend skaliert der Clusterradius mit 0.85 und der Abstand mit 0.7, so dass das koaleszenzgetriebene Wachstums auch in dieser Phase ein schnell ablaufender Prozess ist. Vom unbedeckten Teil der Polymeroberfläche adsorbieren weitere Goldatome an die Cluster und unterstützen deren seitliches Wachstum. Bei einer Schichtdicke von 9 nm ist die volle Oberflächenbedeckung erreicht und die Cluster besitzen eine ausgeprägte polygonale Form, um die Oberfläche komplett bedecken zu können.

4. Vertikales Wachstum: Mit Erreichen der vollen Oberflächenbedeckung hat sich eine durchgängige Schicht gebildet und die Höhe der Cluster ist gleich der Schichtdicke. Wachstum durch Adsorption weiterer Goldatome ist in dieser Phase nur noch in vertikale Richtung möglich, so dass diese linear mit der Zeit zunimmt. Gleichzeitig setzt sich die Vergrößerung der Struktur fort. Da die Cluster in dieser Phase fest in die Schichtstruktur eingebunden sind, geschieht dies durch Wanderung von Grenzflächen anstatt der Bewegung ganzer Cluster (Kornwachstum). Der Radius skaliert in dieser Phase mit 0.7, dem selben Wert wie der Mittelpunktsabstand. In der Schicht hat sich eine Kornstruktur ausgebildet, wie sie charakteristisch für aus der Gasphase abgeschiedene dünne Schichten ist [Tho77].

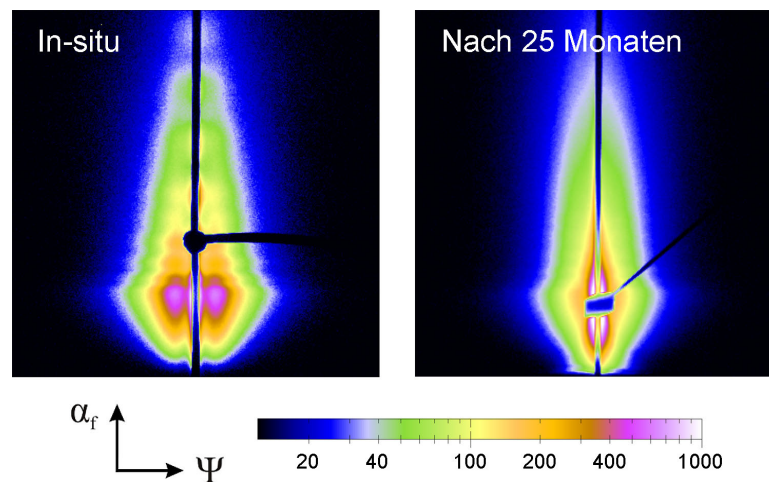


Abbildung 6.7: Vergleich von GISAXS-Aufnahmen der Goldschicht direkt nach der Abscheidung (links) und nach 25 Monaten Lagerzeit (rechts).

6.1.4 Reifung und Diffusion

Im Anschluss an den letzten Beschichtungszyklus wurde kontinuierlich für weitere 30 min Gold abgeschieden, um die Schichtdicke weiter zu erhöhen. Von diesem Endzustand wurde ebenfalls eine GISAXS-Aufnahme angefertigt (Abbildung 6.7). Im Vergleich zum Zustand nach 49 Einzelzyklen zeigt sich eine weitere Verschiebung der seitlichen Maxima zu kleineren Streuwinkeln hin, resultierend aus einer weiteren Vergrößerung der Struktur. Gleichzeitig hat sich die Zahl der vertikalen Maxima durch das fortgeschrittene Höhenwachstum vergrößert. Aus der Modulationslänge der Maxima ergibt sich eine insgesamt erreichte Schichtdicke von 23.3 nm, gleichzeitig ist der korrelierte Abstand der Kristallite bzw. deren Größe auf 50 nm angewachsen.

Nach der Beschichtung wurde die Probe unter Raumbedingungen gelagert und zur Überprüfung der Stabilität der Goldstruktur nach einer Zeit von 25 Monaten eine weitere GISAXS-Messung durchgeführt (Abbildung 6.7). Der Vergleich zur direkt nach der Herstellung angefertigten Aufnahme zeigt eine deutliche Veränderung des Streubildes. Die Struktur der vertikalen Maxima ist vollständig aus dem Streubild verschwunden, und die seitlichen Maxima erscheinen nur noch als schulterförmige Verbreiterung der entlang der Reflexionsebene konzentrierten Streuung. Diese Entwicklung deutet auf einen Reifungsprozess in der Goldschicht hin, der einen Verlust der korrelierten Strukturen der Kristallite bewirkt und in einer breiten Verteilung der strukturellen Größen resultiert.

Durch Reduzierung der Grenzflächen zwischen unterschiedlich orientierten Kristalliten lässt sich die Gesamtenergie eines polykristallinen Systems minimieren, so dass dieses bestrebt ist, möglichst große Kristallite auszubilden (Kornwachstum oder Ostwald-Reifung). Dies geschieht durch Wachstum großer und günstig orientierter Körner auf Kosten klei-

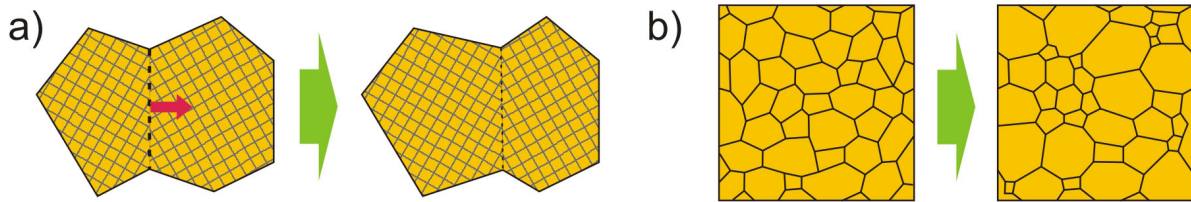


Abbildung 6.8: Prozess des Kornwachstums. a) An einer Grenzfläche zwischen Bereichen unterschiedlicher kristalliner Orientierung ändert sich die Anordnung der Atome in die thermodynamisch günstigere Orientierung. Dadurch verschiebt sich die Grenzfläche und der günstiger orientierte Bereich wächst. b) Entwicklung einer polydispersen Größenverteilung durch diskontinuierliches Kornwachstum.

nerer Vertreter. Dabei nimmt die mittlere Größe der Körner zu und die Größenverteilung kann sich verbreitern, wenn ein diskontinuierliches Wachstum auftritt und bestimmte Körner überproportional schnell wachsen (Abbildung 6.8). Dies resultiert in einer Struktur, in der wenige große Körner dominieren [Hil65, Tho90]. Wenn die Korngröße einen Wert erreicht, der ungefähr dem zwei- bis vierfachen der Schichtdicke entspricht, kann dieser Prozess zum Erliegen kommen, so dass die Schicht in einem stagnierten Zustand verbleibt [PTS87].

Abbildung 6.9a zeigt eine REM-Aufnahme, die 32 Monate nach der Probenherstellung aufgenommen wurde. Deutlich zu erkennen ist eine Schichtstruktur, die aus Kristalliten variabler Größe und polygonaler Form besteht. Die Größe der Kristallite ist breit verteilt und variiert zwischen ungefähr 20 nm und mehr als 100 nm. Diese breite Größenverteilung entspricht der Beobachtung einer geringen Größenkorrelation nach langer Lagerung in den GISAXS-Aufnahmen. Die mittlere Größe der Kristallite ist bei ungefähr 50 nm angesiedelt, was ebenfalls in Übereinstimmung mit den GISAXS-Ergebnissen ist. Die REM-Aufnahme bestätigt damit die aus den GISAXS-Messungen gezogene Schlussfolgerung einer Vergrößerung der Strukturen durch Reifung, bei der sich eine stark polydisperse Größenverteilung entwickelt.

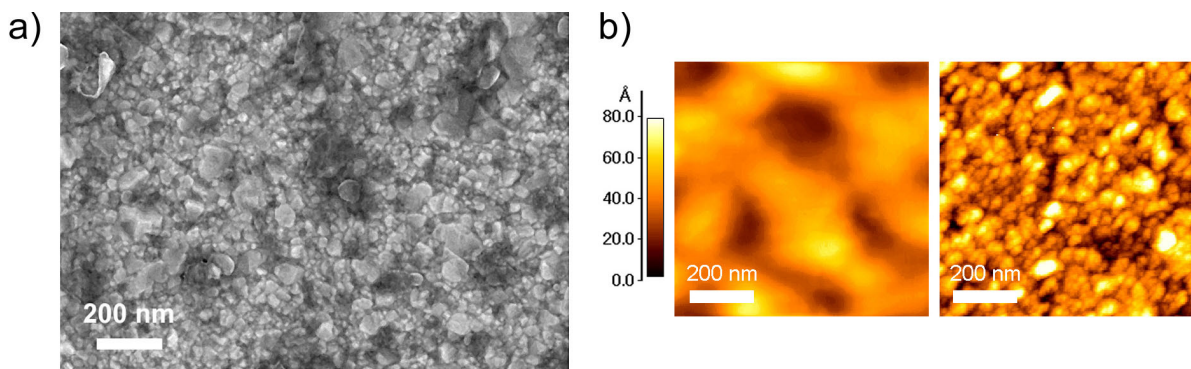


Abbildung 6.9: a) REM-Aufnahme der Oberfläche der Goldschicht. b) RKM-Aufnahmen der Oberflächen eines unbeschichteten PVK-Films (links) und der Goldschicht (rechts).

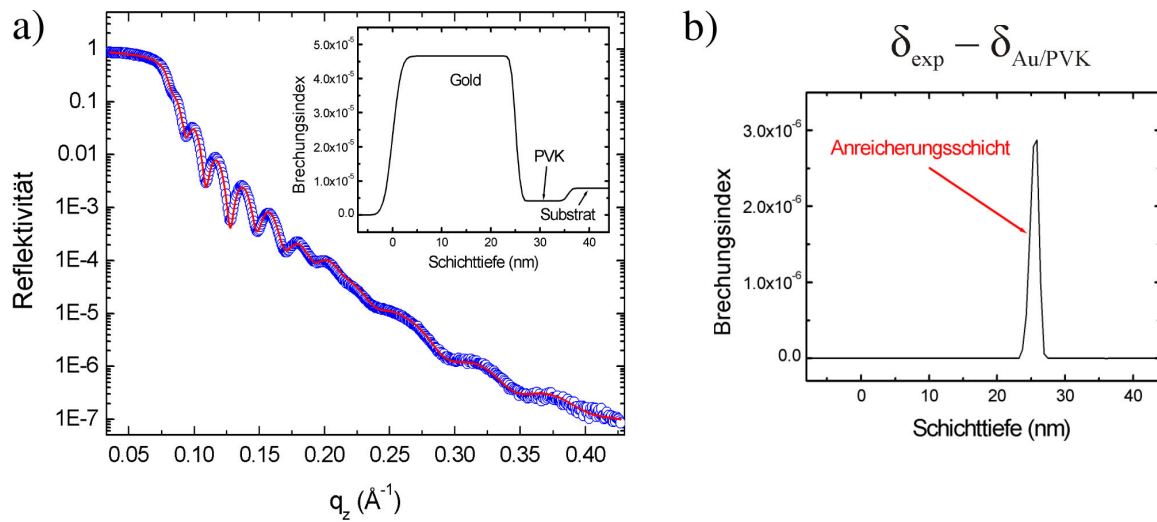


Abbildung 6.10: a) Röntgenreflektometriekurve des Gold-PVK-Schichtsystems. Der Einschub zeigt das durch Anpassung der Kurve (durchgezogene Linie) bestimmte Brechungsindex-Profil. b) Differenz zwischen dem gemessenen Brechungsindex-Profil und dem Profil einer scharfen Gold-PVK-Grenzfläche identischer Rauigkeit. Das Maximum verdeutlicht das Vorhandensein einer Anreicherungsschicht.

Weitere Aussagen zur Struktur der Goldschicht lassen sich aus RKM-Aufnahmen entnehmen. Abbildung 6.9b zeigt einen Vergleich der Struktur der Goldschicht 17 Monate nach der Herstellung mit der Oberfläche eines unbeschichteten PVK-Films. In Konsistenz mit der REM-Aufnahme weist die Goldschicht eine raue Oberfläche auf, die aus einzelnen Kristalliten einer unregelmäßigen Form besteht. Die Größe der Kristallite schwankt um 50 nm, wobei große Kristallite ebenfalls eine Größe um 100 nm erreichen. Der Vergleich zur Struktur des unbeschichteten Polymerfilms zeigt eine Reproduktion der Oberflächenmorphologie des PVK. Die im PVK vorhandene Oberflächenstruktur auf der Größenordnung einiger hundert Nanometer ist auch auf der Goldoberfläche ersichtlich, so dass eine korrelierte Rauigkeit der Goldschicht auf dem PVK existiert.

Zur Analyse des vertikalen Aufbaus des Gold-PVK-Schichtsystems wurde zusätzlich eine Messung mit Röntgenreflektometrie durchgeführt. Aufgrund des großen Elektronendichteunterschiedes von PVK und Gold führen bereits geringe Goldeinschlüsse im PVK zu einer messbaren Erhöhung dessen Brechungsindex, so dass sich auch Anreicherungsschichten mit geringer Dicke und Konzentration detektieren lassen. Abbildung 6.10 zeigt die gemessene Reflektometriekurve zusammen mit dem durch Modellierung der Kurve erhaltenen Brechungsindexprofil. Als Modell wurde ein Schichtstapel bestehend aus PVK-Film und Goldschicht verwendet, in den zur optimalen Anpassung der Messkurve noch eine zusätzliche Schicht an der Gold-PVK-Grenzfläche mit gegenüber PVK erhöhter Dichte integriert werden musste. Diese repräsentiert eine Gold-Anreicherungsschicht und belegt die Diffusion von Goldatomen in das PVK während der Schichtabscheidung. Die

Dicke dieser Anreicherungsschicht beträgt 1.2 nm und die Massendichte ist 2.4 g/cm^3 (die Dichte von PVK beträgt im Vergleich dazu 1.2 g/cm^3), was einer Goldinkorporation von 6.5 Gew.-% entspricht. Die äquivalente Goldmenge ist weniger als 0.1 Monolagen, folglich sind während der Schichtabscheidung nur Spuren von Gold in die obersten Lage des PVK-Films diffundiert und die Mehrzahl der Adatome hat Cluster auf der Oberfläche gebildet.

Auch wenn die inkorporierte Goldmenge gering ist, hat sie Bedeutung für die Solarzelle. Das Gold bewirkt eine Dotierung des PVK und ändert dessen elektronische Eigenschaften an der Grenzfläche. Dies resultiert in einer Bandverbiegung und der Möglichkeit für Elektronen, die Injektionsbarriere zu durchtunneln [ERG95] (vgl. Kapitel 5.3). In Polymer-Leuchtdioden konnten durch vergleichbare gezielte Metalldotierung die Injektion von Ladungsträgern an der Grenzfläche verbessert und dadurch höhere Leuchtstärken erzielt werden [RSZ⁺95, BY98, PSKF01].

6.1.5 Zusammenfassung

Ein dünner PVK-Film wurde mit Gold beschichtet und das Schichtwachstum von der Phase der Keimbildung bis zum Stadium einer kontinuierlichen Schicht mit GISAXS beobachtet [KRM⁺09]. Die GISAXS-Daten wurden modelliert und die Form, Größe und Anordnung der Goldcluster bestimmt. Dadurch war es möglich, den Wachstumsprozess der Schicht detailgenau und zeitaufgelöst zu verfolgen und die zugrundeliegenden Wachstumsgesetze abzuleiten.

Der Entwicklung der Morphologie der Goldcluster wird durch ein Wachstumsmodell beschrieben, das in vier Phasen unterteilt ist. Jede dieser Phasen ist durch einen charakteristischen kinetischen Prozess gekennzeichnet. Nach einer Phase der Keimbildung wachsen kleine Cluster unter permanenter Koaleszenz zu größeren Clustern, bis eine dichte Verteilung erreicht ist. Durch verstärkte Koaleszenz wird die Clusterstruktur weiter vergrößert, und nach Erreichen der vollen Oberflächenbedeckung wächst eine homogene Schicht vertikal in der Dicke. Permanente Koaleszenz zeigt sich dabei als die treibende Kraft für die Ausbildung der lateralen Struktur der Goldschicht.

Nach Beendigung der Goldabscheidung ist die Entwicklung der Goldschicht nicht gestoppt, sondern es tritt eine weitere strukturelle Vergrößerung durch Reifung auf. Während der Beschichtung sind geringe Mengen an Gold in das PVK diffundiert und haben dort eine oberflächennahe Anreicherungsschicht gebildet. Obwohl die Diffusion vernachlässigbar für das Schichtwachstum ist, kann sie Auswirkungen für die Anwendung in der Solarzelle durch Dotierung des PVK haben.

Die meisten in der Vergangenheit durchgeführten in-situ und ex-situ Untersuchungen zum Wachstum von Metallclustern waren auf die Abscheidung einiger Monolagen und

die Phase der Clusterbildung beschränkt. Diese Untersuchung geht weit darüber hinaus, indem das komplette Wachstum von der Clusterbildung bis zum Vorhandensein einer durchgängigen Schicht beobachtet und daraus die Zusammenhänge zwischen der Struktur in der Phase der Clusterbildung und der Kornstruktur im Endzustand abgeleitet wurden.

6.2 Beschichtung eines TiO₂:PVK-Kompositfilms

Die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Untersuchungen fanden auf einem ebenen, in der Größenordnung der Goldcluster unstrukturierten Polymerfilm statt. Die Abscheidung des Kontakts der Solarzelle erfolgt jedoch nicht auf einen isolierten Polymerfilm, sondern auf den vorher präparierten Schichtstapel aus Trägermaterial, unterer Elektrode und aktiver Schicht aus nanostrukturiertem TiO₂ und dem darin eingefüllten Polymer. Jede dieser Schichten besitzt eine bestimmte Morphologie, die ganz oder teilweise auf die darüberliegende Schicht übertragen wird (korrelierte Rauigkeit). Folglich bildet das Polymer keine glatte Oberfläche, sondern ist insbesondere durch die Morphologie des TiO₂-Netzwerks zusätzlich strukturiert. Diese Oberflächenstruktur beeinflusst auch das Wachstum der Metallschicht, so dass ein gegenüber der glatten Oberfläche verändertes Wachstumsverhalten zu erwarten ist.

Zur Untersuchung dieser Unterschiede wurde ein TiO₂:PVK-Kompositfilm hergestellt und in Analogie zum PVK-Film mit Gold beschichtet. Für die Struktur der TiO₂-Schicht wurde die in Kapitel 4.1 vorgestellte schwammartige Morphologie verwendet, da diese eine Oberfläche mit einer großen Rauigkeit besitzt, die durch einen Polymerfilm geringer Dicke nicht vollständig geglättet wird. Folglich wurde die Dicke des PVK-Films so gewählt, dass die Oberfläche des TiO₂ komplett bedeckt, gleichzeitig aber auch dessen Morphologie gut nachgebildet wird. Als Ergebnis entsteht eine PVK-Oberfläche, die nicht mehr eben, sondern auf der Größenskala der Metallcluster stark strukturiert ist.

Das Wachstum der Goldschicht auf dieser strukturierten Oberfläche wurde wiederum in-situ mit GISAXS verfolgt. Dabei wurde nach dem gleichen Prinzip der schrittweisen Beschichtung und Messung verfahren und identische Abscheideparameter wie bei der Beschichtung des PVK-Films verwendet, so dass die Ergebnisse direkt vergleichbar sind.

6.2.1 Probenpräparation

Die TiO₂-Schicht wurde nach dem in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Protokoll hergestellt. PS-*b*-PEO wurde als Strukturvermittler im Sol-Gel-Prozess eingesetzt und in einer Konzentration von 16.9 mg/ml in 1,4-Dioxan aufgelöst. TTIP und HCl wurden in einem Gewichtsverhältnis von 0.95:0.045:0.005 (in Bezug auf die PS-*b*-PEO-Lösung) zugegeben und die Lösung nach einstündiger Rührzeit bei 2000 rpm und 30 s Dauer rotationsbe-

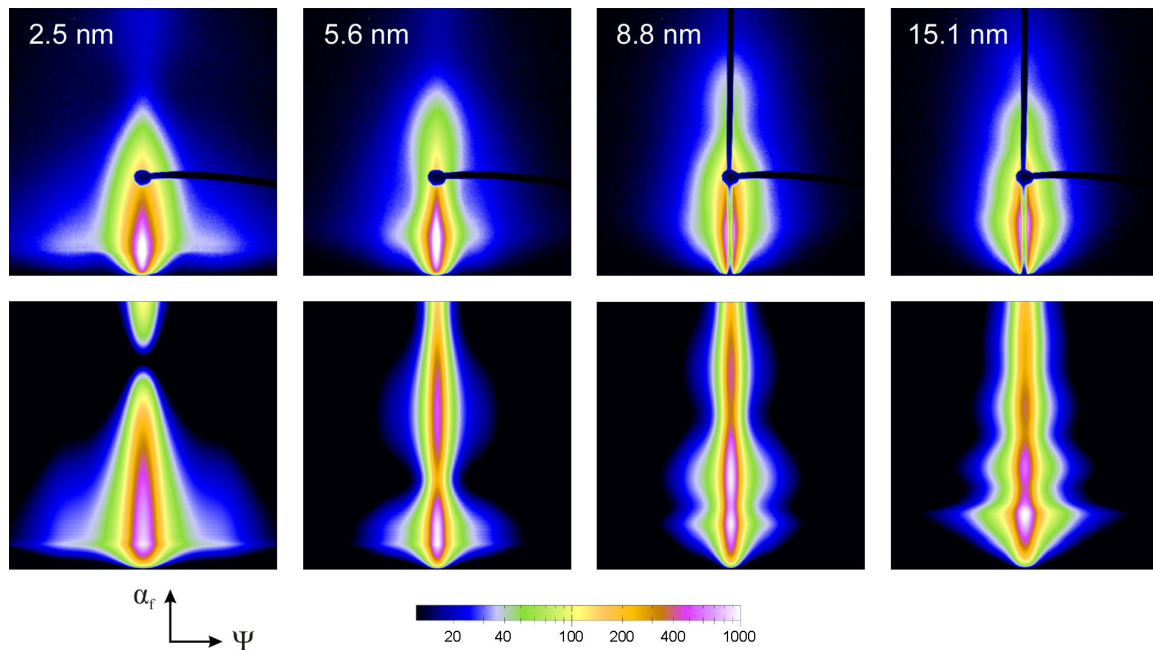


Abbildung 6.11: Zusammenstellung von vier ausgewählten GISAXS-Streubildern (obere Reihe) und den dazugehörigen Simulationen (untere Reihe). Die Bilder wurden nach Abscheidung von Gold entsprechend einer Schichtdicke von 2.5 nm, 5.6 nm, 8.8 nm bzw. 15.1 nm aufgenommen und umfassen einen Winkelbereich von jeweils 2° in α_f - und Ψ -Richtung.

schichtet. Als Substrat wurde ein Glasträger (Carl Roth) verwendet. Die abschließende Kalzinierung erfolgte für 4 h bei 400°C .

Die Anwendung des PVK-Films erfolgte durch Lösen von PVK in Toluol in einer Konzentration von 3.35 mg/ml und anschließender Rotationsbeschichtung der Lösung mit 1000 rpm für 120 s.

Die Beschichtung des TiO_2 :PVK-Kompositfilms mit Gold erfolgte unter identischen Bedingungen wie die Beschichtung des PVK-Films (nominelle Abscheiderate 0.43 nm/min , Druck $5 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$, Leistung 3 W). Es wurden Beschichtungszyklen von 60 s Dauer und anschließender GISAXS-Messung durchgeführt. Abschließend wurde kontinuierlich für 1800 s zum Erreichen der Dicke eines Solarzellenkontaktes beschichtet.

6.2.2 Wachstumsprozess

Vier ausgewählte Streubilder der Goldschicht nach verschiedenen Beschichtungszeiten sind in Abbildung 6.11 dargestellt, weitere Bilder sind wiederum im Anhang enthalten. Die hier gezeigten Bilder wurden in Analogie zu den Aufnahmen der Goldschicht auf dem PVK-Film in Abbildung 6.2 nach 9, 19, 29 bzw. 49 min Beschichtungszeit aufgenommen und sind mit diesen direkt vergleichbar. Bereits der erste Blick zeigt deutliche Unterschiede in der Ausprägung der Streubilder. Die Streubilder der Goldschicht auf dem TiO_2 :PVK-

Kompositfilm sind weniger stark durch laterale und vertikale Maxima strukturiert bzw. die vorhandenen Maxima besitzen eine weniger scharfe Form. Die seitlichen, mit dem Abstand der Goldcluster assoziierten Maxima sind nur in der Anfangsphase der Beschichtung deutlich ausgeprägt und gehen mit zunehmender Schichtdicke in eine schmale Schulter der mittig konzentrierten Intensität über. Aufgrund der großen Oberflächenrauigkeit des TiO₂:PVK-Komposits fällt die Intensität in vertikaler Richtung sehr schnell ab und die mit der Clusterhöhe assoziierten Maxima sind nur als schwache Modulation ausgeprägt. Diese signifikanten Unterschiede im Vergleich zur Messung auf dem PVK-Film lassen auf ein verändertes Wachstumsverhalten der Goldschicht auf dem strukturierten TiO₂:PVK-Kompositfilm schließen, das durch einen geringeren Ordnungsgrad der Clusterstruktur gekennzeichnet ist.

Zur Quantifizierung der Struktur der Goldcluster wurden die Streubilder mit IsGISAXS modelliert. Zur Beschreibung der Clusterstruktur wurde eine einfache Zylindergeometrie verwendet. Bei der Anwendung des in Kapitel 6.1.2 verwendeten Teilchenmodell aus Quadratern und Rotationsellipsoiden zeigte sich eine nur geringe Übereinstimmung der modellierten mit den gemessenen Streubildern, da die durch die sphärische Form der Rotationsellipsoide beschriebenen bogenförmigen Strahlen in den gemessenen Bildern fehlen. Die Zylinder wurden ebenfalls im Modell des isotropen eindimensionalen Parakristalls angeordnet und zur Berücksichtigung von Größen-Abstandskorrelationen der LMA-Ansatz verwendet. Vier simulierte Streubilder sind zusammen mit den gemessenen Bildern in Abbildung 6.11 dargestellt, die Modelldaten aller Streubilder sind im Anhang aufgelistet.

Im Vergleich zu den Simulationen des Clusterwachstums auf dem PVK-Film zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den gemessenen und den modellierten Streubildern. Abweichungen treten insbesondere bei der Beschreibung des vertikalen Intensitätsabfalls und der Höhenmodulation auf. Diese resultieren aus der komplexeren Struktur des Schichtsystems, die nur beschränkt in den Simulationen berücksichtigt werden konnte. Das Programm IsGISAXS erlaubt keine exakte Modellierung der Untergrundfläche des Teilchenmodells, die nur als Schicht homogener Dichte mit einer statistischen Oberflächenrauigkeit definiert ist. Eine Hinzufügung sekundärer Strukturen zum Modell ist nicht möglich, so dass Abweichungen zwischen Messung und Simulation auftreten.

Trotz dieser Beschränkungen ließen sich aus den Simulationen die Parameter Höhe und Mittelpunktsabstand der Goldcluster extrahieren und deren Verlauf mit der abgeschiedenen Goldmenge verfolgen. Eine Ausnahme bilden die ersten drei Beschichtungszyklen, bei denen keine exakte Bestimmung der Clusterhöhe möglich war. Die schwächer ausgeprägten Maxima in den Streubildern entsprechen breiteren Verteilungen der korrelierten Parameter in den Simulationen. Für die Clusterhöhe zeigt sich ein Verlauf, der identisch zu dem für den PVK-Film beobachteten Verlauf ist (Abbildung 6.12). Zu Beginn der Beschichtung übersteigt die Clusterhöhe die effektive Schichtdicke, folglich tritt ein drei-

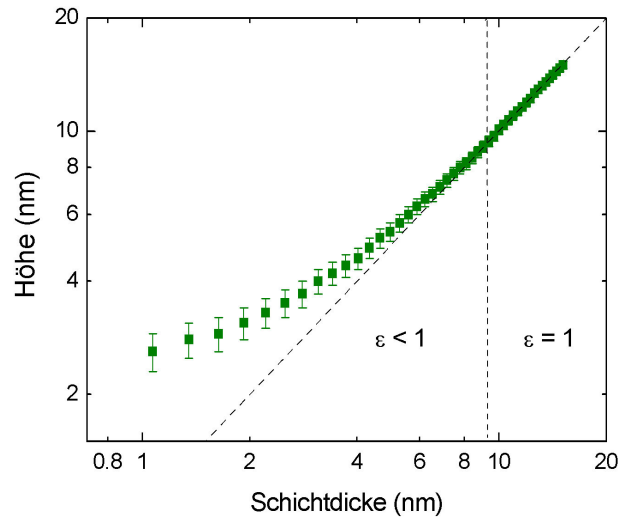


Abbildung 6.12: Entwicklung der Höhe der Goldcluster mit der effektiven Schichtdicke. Bei einer Schichtdicke von 9 nm ist eine volle Oberflächenbedeckung erreicht.

dimensionales Wachstum auf. Bei einer Schichtdicke von 9 nm ist die volle Bedeckung der Oberfläche erreicht und die Clusterhöhe entspricht der Schichtdicke. Für die reale Beschichtungsrate ergibt sich aus dem zeitlich linearen Abschnitt ein Wert von 0,32 nm, in Übereinstimmung mit dem für die Abscheidung auf dem PVK-Film vorgefundenen Wert.

Einen qualitativ ähnlichen Verlauf wie auf dem PVK-Film zeigen auch die Entwicklungen von Radius und Mittelpunktsabstand der Cluster. Unterschiede ergeben sich jedoch in den quantitativen Größen. Für den gesamten Beschichtungszeitraum bleibt der mittlere Clusterabstand unterhalb des für den PVK-Film beobachteten Werts (Abbildung 6.13a). Da die Höhe der Cluster und die abgeschiedene Materialmenge identisch sind, folgt daraus auch eine kleinere Clustergröße (Abbildung 6.13b).

Das Wachstum der Schicht folgt dem für die ebene PVK-Oberfläche abgeleiteten Wachstumsmodell (vgl. Kapitel 6.1.3). Es treten ebenfalls vier voneinander abgegrenzte Bereiche auf, in denen das Verhalten der Parameter durch Skalengesetze beschrieben wird. Das Wachstum beginnt mit einer Phase der Keimbildung, die bis zum Erreichen einer Schichtdicke von ungefähr einer Monolage andauert. Anschließend tritt ein schnelles laterales Wachstum kleiner Goldcluster auf, bei dem der mittlere Clusterabstand mit $\alpha_D = 0,5$ skaliert. Über die Entwicklung des Radius in dieser Phase sind keine Aussagen möglich, da dieser wiederum über die Clusterhöhe berechnet wurde, für die erst ab einem späteren Zeitpunkt Werte bestimmt werden konnten. Nach Durchlaufen des Übergangspunktes zur Phase der Vergrößerung bei $d = 1,3$ nm nehmen Radius und Abstand durch temporär verstärkte Koaleszenz stark zu. Kurz darauf schwächt sich dieser Prozess ab und Cluster-radius bzw. Clusterabstand nehmen mit $\alpha_r = 0,67$ bzw. $\alpha_D = 0,5$ zu. Kurz vor Erreichen der vollen Oberflächenbedeckung bei einer Schichtdicke von 9 nm tritt eine weitere Ver-

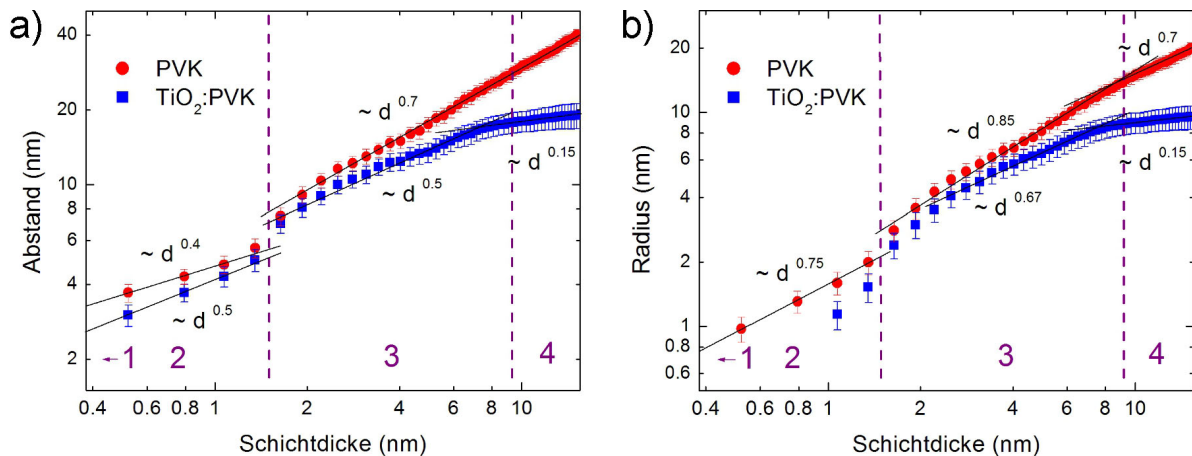


Abbildung 6.13: Entwicklung von Mittelpunktsabstand (a) und Radius (b) der Goldcluster bei der Beschichtung des PVK-Films (rote Kreise) und des TiO₂:PVK-Kompositfilms (grüne Quadrate). Das Wachstum auf dem Kompositfilm ist in vier Bereiche unterteilt, die qualitativ identisch zu den Wachstumsbereichen auf dem PVK-Film sind und in denen modifizierte Skalengesetze gelten.

langsamung des Wachstums ein, anschließend erfolgt der Übergang in die Phase des vertikalen Wachstums. In dieser skalieren Clusterradius und -abstand mit $\alpha_r = \alpha_D = 0.15$. Diese Werte liegen deutlich unterhalb der Werte, die für das Clusterwachstum auf dem PVK-Film gefunden wurden.

Abweichungen zum Verhalten auf der ebenen PVK-Oberfläche treten neben der verlangsamten Vergrößerung nach langer Beschichtung in breiteren Verteilungen von Clustergröße und Clusterabstand auf. Zu Beginn der Beschichtung ist das Clusterwachstum außerdem durch eine kleinere Clustergröße und einen kleineren Clusterabstand gekennzeichnet. Mögliche Gründe dafür können in der veränderten Struktur des Untergrundes liegen. Aufgrund der welligen Oberfläche diffundieren die Adatome nicht mehr frei, sondern sammeln sich bevorzugt in tiefer liegenden Bereichen an. Da die Probe mit der Oberseite nach unten zeigend beschichtet wurde, entsprechen diese den herausragenden Bereichen in der Oberflächenstruktur des TiO₂:PVK-Komposits. Die an diesen Stellen erhöhte Adatomdichte bewirkt eine verstärkte Keimbildung und ein schnelleres laterales Wachstum der Cluster, das eine modifizierte Größen- und Abstandsverteilung zur Folge hat. Ein ähnlicher Effekt kann jedoch auch durch eine erhöhte Zahl von Störstellen an der PVK-Oberfläche entstehen. Da die Keimbildung bevorzugt an Störstellen erfolgt [ZSB⁺00], bewirkt eine größere Störstellendichte ebenfalls eine erhöhte Clusterdichte.

Von der Struktur der Goldschicht wurde ebenfalls eine REM-Aufnahme angefertigt und mit der Aufnahme der Schicht auf dem PVK-Film verglichen (Abbildung 6.14). Zwischen Schichtherstellung und Messung lag bei beiden Aufnahmen ein Zeitraum von 32 Monaten, so dass die Reifungszeiten identisch sind. In beiden Aufnahmen zeigt sich eine Goldstruk-

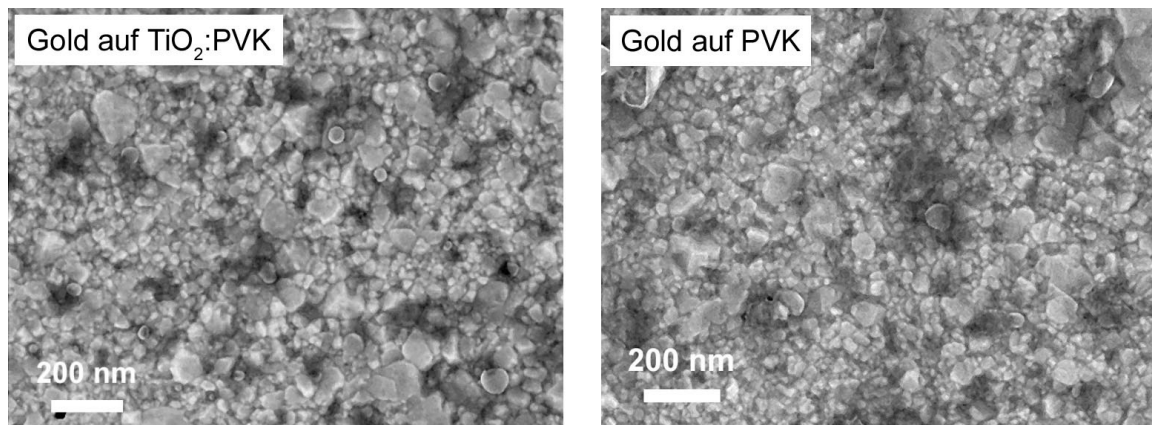


Abbildung 6.14: REM-Aufnahmen der Goldschichten auf dem TiO_2 :PVK-Kompositfilm (links) und dem PVK-Film (rechts) nach mehrmonatiger Reifungszeit. Die Kornstrukturen sind qualitativ identisch.

tur, die aus Körnern mit einer breiten Größenverteilung zwischen weniger als 20 nm und 100 nm und einer mittleren Größe um die 50 nm besteht. Signifikante Unterschiede in der Kornstruktur, die aus dem unterschiedlichen Wachstumsverhalten resultieren, sind in den Aufnahmen nicht ersichtlich.

Eine Erklärungsmöglichkeit dafür besteht in einem langsameren Wachstum auf der strukturierten Oberfläche, das in einem identischen Endzustand wie auf der ebenen Oberfläche mündet. Da die Korngröße in beiden Schichten größer als die Schichtdicke von ≈ 25 nm ist, ist das Vorhandensein eines stagnierten Zustandes, in dem der Wachstumsprozess nicht mehr voranschreitet, möglich. In diesem Fall bewirkt die modifizierte Untergrundstruktur eine Verlangsamung des Vergrößerungsprozesses.

Um genauere Aussagen zu diesem Sachverhalt zu treffen, sind jedoch weitere Langzeitbeobachtungen des Schichtverhaltens notwendig. Im Falle einer weiteren strukturellen Entwicklung der Kornstruktur ermöglicht dies eventuell auch Rückschlüsse auf den bisherigen Verlauf des Wachstumsprozesses.

6.2.3 Zusammenfassung

In Analogie zur Beschichtung eines PVK-Films wurde die Oberfläche eines TiO_2 :PVK-Kompositfilms mit Gold beschichtet und das Schichtwachstum in-situ mit GISAXS untersucht. Dabei zeigt sich ein Wachstumsprozess auf der strukturierten Oberfläche des Komposits, der vergleichbar dem Wachstumsprozess auf einer unstrukturierten Oberfläche abläuft. Die beobachtete Entwicklung der Clustermorphologie ist in Übereinstimmung mit dem in Kapitel 6.1.3 abgeleiteten Wachstumsmodell beschrieben. Es treten ebenfalls vier Phasen des Wachstums auf, die durch Skalengesetze voneinander abgegrenzt sind. Auf die Phase der Keimbildung folgt eine Phase des lateralen Wachstums, die von der Phase der

strukturellen Vergrößerung gefolgt wird. Nach Erreichen der vollen Oberflächenbedeckung wächst die Goldschicht vertikal unter permanenter Koaleszenz und bildet eine polykristalline Kornstruktur aus. Die sehr gute Beschreibung des experimentell beobachteten Verhaltens durch das Modell belegt dessen allgemeine Gültigkeit und lässt den Schluss zu, dass das Modell auch auf andere Systeme mit vergleichbarer Wechselwirkung übertragen werden kann.

Unterschiede im Wachstumsverhalten auf der ebenen und strukturierten Oberfläche ergeben sich in einer größeren Polydispersität der die Clusterstrukturen beschreibenden Größen sowie einer erhöhten Clusterdichte in der Anfangsphase des Schichtwachstums. Die strukturelle Vergrößerung ist verlangsamt, resultiert jedoch in einem identischen Langzeitzustand nach mehrmonatiger Reifung. Für die Solarzelle ergibt sich daraus die Schlussfolgerung, dass über einen langen Anwendungszeitraum betrachtet eine vergleichbare Charakteristik und Leistungsfähigkeit der Grenzfläche zwischen der Elektrode eines reinen Polymerfilms und der Elektrode eines Komposits zu erwarten ist.

6.3 Beschichtung von P3HT mit Aluminium

In der Hybridsolarzelle vereint das Polymer die Funktionen des Ladungstransports und der Lichtabsorption. Da PVK Absorptionsbanden nur im UV-Bereich besitzt und im Sichtbaren transparent ist, besitzt es nur einen geringen Überlapp mit dem solaren Spektrum und ist als photoaktive Komponente in einer Solarzelle nur bedingt geeignet. In Hybridsolarzellen werden daher bevorzugt alternative Polymere verwendet, die gute elektrische Eigenschaften mit einem breiten Absorptionsspektrum verbinden. Die bekanntesten Vertreter dieser Gruppe von leitfähigen Polymeren sind Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) und Poly((2-methoxy)-5-(2-ethylhexyloxy)-p-phenylvinyl) (MEH-PPV), die auch vielfach in rein organischen Mischungssystemen zum Einsatz kommen [HWG⁺95, YGH⁺95, SBS⁺01, MYLH05, RMW⁺09].

In Ergänzung zu den in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Untersuchungen zum Wachstum auf PVK wurde auch das Verhalten bei der Metallbeschichtung einer P3HT-Oberfläche untersucht. Dafür wurde Aluminium als Metall gewählt, da dieses eine geringere Austrittsarbeit als Gold besitzt und damit besser an das LUMO von P3HT angepasst ist. Diese Eigenschaft macht Aluminium zu einem der am häufigsten angewandten Elektrodenmetalle in Solarzellen auf Basis von leitfähigen Polymeren [HWG⁺95, YGH⁺95, HDA02, HWK⁺03, BWJ04, BML07].

Die Grenzfläche von Aluminium und Polymeren unterscheidet sich signifikant von derjenigen zwischen inerten Metallen und Polymeren. Aufgrund seiner hohen Reaktivität kann sich Aluminium chemisch an eine Vielzahl von Polymeren binden und organome-

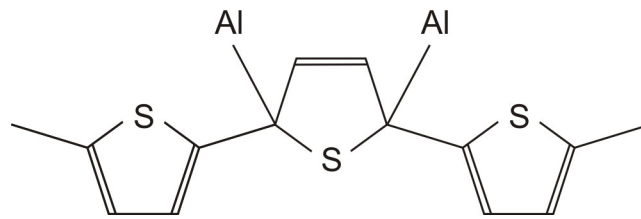


Abbildung 6.15: Strukturmodell des $\text{Al}_2\text{-3T}$ -Komplexes.

tallische Komplexe bilden [HHB⁺85, BMM91, CLB⁺95, FBS96, DMW⁺08]. Im Polymer vorhandene C-C oder C-O Bindungen werden aufgespalten und Bindungen zwischen Aluminium und Kohlenstoff ausgebildet, die das Metall fest an die Oberfläche binden. Für die Beschichtung von Polymeren auf Basis von Thiophen wurde für diesen Prozess von Danner et al. ein Modell entwickelt, bei dem zwei Aluminium-Atome mit jeweils drei Thiophenringen einen $\text{Al}_2\text{-3T}$ -Komplex bilden [DBS⁺93] (Abbildung 6.15). Dabei werden die beiden C=C Bindungen eines Thiophenrings aufgespalten und zwei Aluminiumatome binden sich an die C-Atome in den α -Positionen. Die jeweiligen benachbarten Thiophenringe bleiben unverändert, so dass jedes dritte Monomer im Polymer mit Aluminium komplexiert ist.

Die chemische Wechselwirkung an der Grenzfläche beeinflusst auch das Wachstumsverhalten des Metalls auf dem Polymer [HHB⁺85, LSH98, SVE92, FWT98, DMW⁺08]. Durch kovalente Bindung wird die Mobilität der Adatome stark eingeschränkt, so dass Diffusion auf der Oberfläche und in das Volumen minimiert sind. Die Bildung dreidimensionaler Clusterstrukturen wird damit unterbunden und scharfe Grenzflächen zwischen Metall und Polymer erreicht [LSH98]. Dies lässt erwarten, dass das System Aluminium-P3HT ein anderes Wachstumsverhalten zeigt, als es für Gold auf PVK beobachtet wurde.

6.3.1 Probenpräparation und Prinzip des Experiments

Für die Herstellung des P3HT-Films wurde P3HT der Firma American Dye Source Inc. mit einem Molekulargewicht von 16500 g/mol und einer Polydispersität von 1.7 verwendet. Das Polymer wurde in einer Konzentration von 4 mg/ml in Chloroform unter konstantem Rühren aufgelöst und die Lösung mit 2000 rpm für 30 s rotationsbeschichtet. Als Substrat wurde ein sauer gereinigter Glasträger einer Größe von 26 mm x 17 mm verwendet.

Die Beschichtung mit Aluminium erfolgte mit dem in Kapitel 6.1.1 beschriebenen Setup. Es wurde eine Leistung von 6 W bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-3}$ mbar verwendet. Die Probe wurde während der Beschichtung nicht zusätzlich geheizt.

Bei der Charakterisierung des Schichtwachstums wurde im Gegensatz zu den Beschichtungsexperimenten mit PVK nicht in einem Modus aus abwechselnder Beschichtung und Messung verfahren, sondern das Metall kontinuierlich abgeschieden und die Messung si-

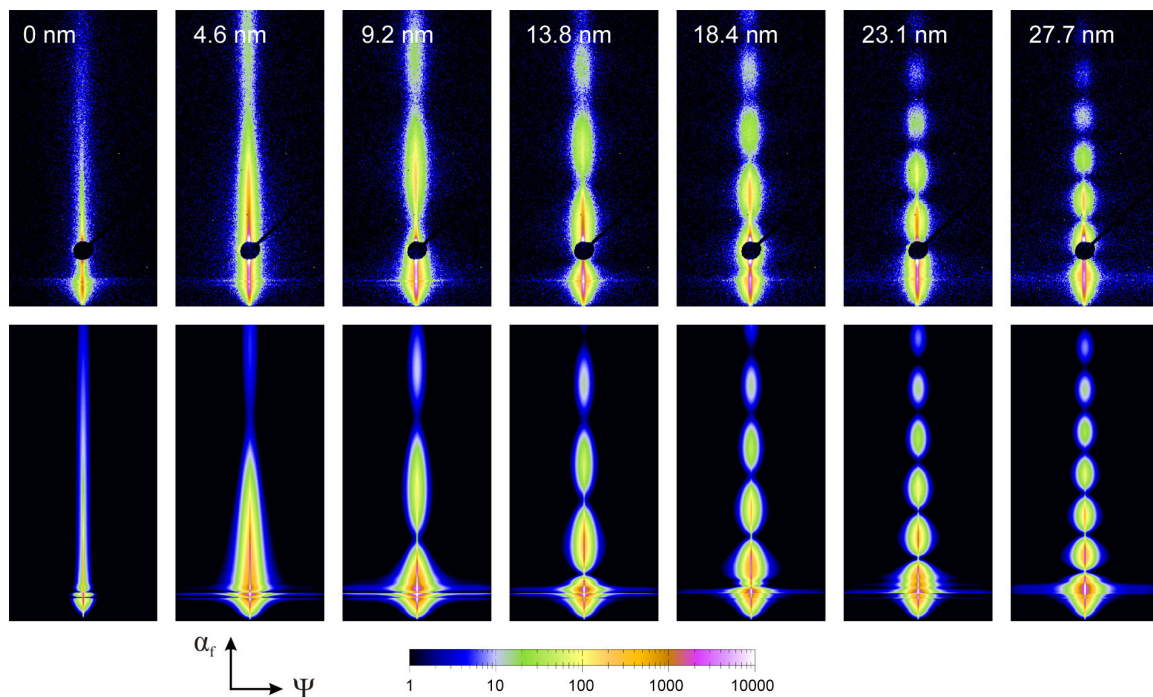


Abbildung 6.16: Zusammenstellung ausgewählter GISAXS-Streubilder der Aluminiumschicht auf der P3HT-Oberfläche (obere Reihe) und die dazugehörigen Simulationen (untere Reihe). Die Streubilder umfassen einen Winkelbereich von 2° in α_f -Richtung und 1° in Ψ -Richtung.

multan durchgeführt. Dazu wurde der Detektor vom Typ Pilatus 100K verwendet, der rauschfrei arbeitet und somit sehr kurze Belichtungszeiten im Sekundenbereich ermöglicht. Die gesamte Beschichtungszeit betrug 1800 s, während dieser wurden 360 Aufnahmen mit jeweils 5 s Belichtungszeit aufgezeichnet. Vor und nach der Beschichtung wurde jeweils eine hochauflösende Aufnahme unter Verwendung des konventionellen MarCCD-Detektors aufgezeichnet, um den Anfangs- und Endzustand zu dokumentieren.

6.3.2 In-situ Charakterisierung und Wachstumsprozess

Eine Auswahl von Streubildern nach Abscheidung einer Aluminiumschicht unterschiedlicher Dicke zeigt Abbildung 6.16. Deutlich sichtbar ist in den Streubildern eine vertikale Modulation der Intensität, die aus einer stark ausgeprägten Höhenkorrelation der Aluminiumschicht auf der P3HT-Oberfläche resultiert. Infolge des Höhenwachstums der Schicht verringert sich die Modulationslänge mit fortschreitender Beschichtung. Als wichtiger Unterschied zum System Gold-PVK zeigt sich in den Streubildern keine laterale Struktur, die sich mit der Beschichtung entwickelt. Dies ist ein deutlicher Hinweis, dass das Wachstum der Aluminiumschicht nicht in Form von dreidimensionalen Clustern, sondern zweidimensional durch Übereinanderlagerung atomarer Schichten erfolgt. Bereits zu Beginn der Beschichtung bildet sich eine homogene Monolage aus, die durch Anlagerung weiterer

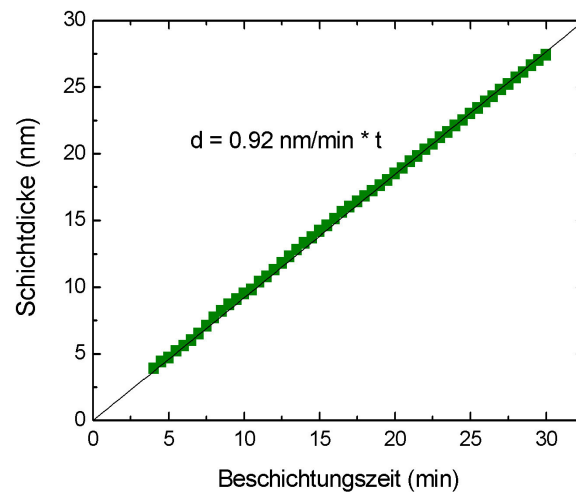


Abbildung 6.17: Zunahme der Schichtdicke mit der Beschichtungszeit. Aus der Anpassung der Geraden ergibt sich eine Beschichtungsrate von 0.92 nm/min.

Aluminiumatome kontinuierlich in die Höhe wächst. Aus der deutlich ausgeprägten Form der vertikalen Maxima lässt sich eine nur geringe Varianz der Schichtdicke ableiten, die einem weitgehend homogenen Wachstumsprozess entspricht.

Genauere Werte für die Schichtdicke wurden aus den Streubildern durch Modellierung abgeleitet. Dazu wurde ein Modell angenommen, das aus einem Glassubstrat, einer darauf befindlichen P3HT-Schicht und einer Aluminiumschicht besteht. Da in IsGISAXS nur eine homogene Schicht in das Modell eingefügt werden kann, wurde die Aluminiumschicht als aus Zylinder mit einer der Schichtdicke entsprechenden Höhe bestehend beschrieben. Den Zylindern wurde ein konstanter Radius und Abstand zugewiesen und nur deren Höhe zur Anpassung der Streubilder variiert. Ausgewählte Simulationen sind in Abbildung 6.16 dargestellt, die vollständigen Modelldaten finden sich im Anhang.

Den erhaltenen Verlauf der Schichtdicke mit der Beschichtungszeit zeigt Abbildung 6.17. Es ergibt sich eine Zunahme der Schichtdicke proportional zur Beschichtungszeit, die in Übereinstimmung mit der Schlussfolgerung eines zweidimensionalen Schichtwachstums ist. Insbesondere zeigt sich keine Differenz zwischen Teilchenhöhe und Schichtdicke, wie sie für das Wachstum der dreidimensionalen Goldcluster beobachtet wurde. Durch die Anpassung des Verlaufs mit einer Geraden ergibt sich eine Wachstumsrate von 0.92 nm/min entsprechend der realen Beschichtungsrate. Es zeigt sich kein Versatz zum Ursprung, was einem hohen Haftkoeffizienten des Aluminiums auf dem Polymer entspricht.

Zur detaillierten Analyse des Endzustandes wurde die nach Abschluss der Beschichtung aufgenommene hochauflösende Aufnahme betrachtet (Abbildung 6.18). Deutlich erkennbar ist in der Aufnahme eine Aufspaltung des Yoneda-Maximums. Die scharfe Komponente bei kleinerem α_f resultiert vom Glassubstrat und die breite Komponente bei etwas größerem α_f ist mit der Aluminiumschicht assoziiert. Zusätzlich zeigt sich schwach das

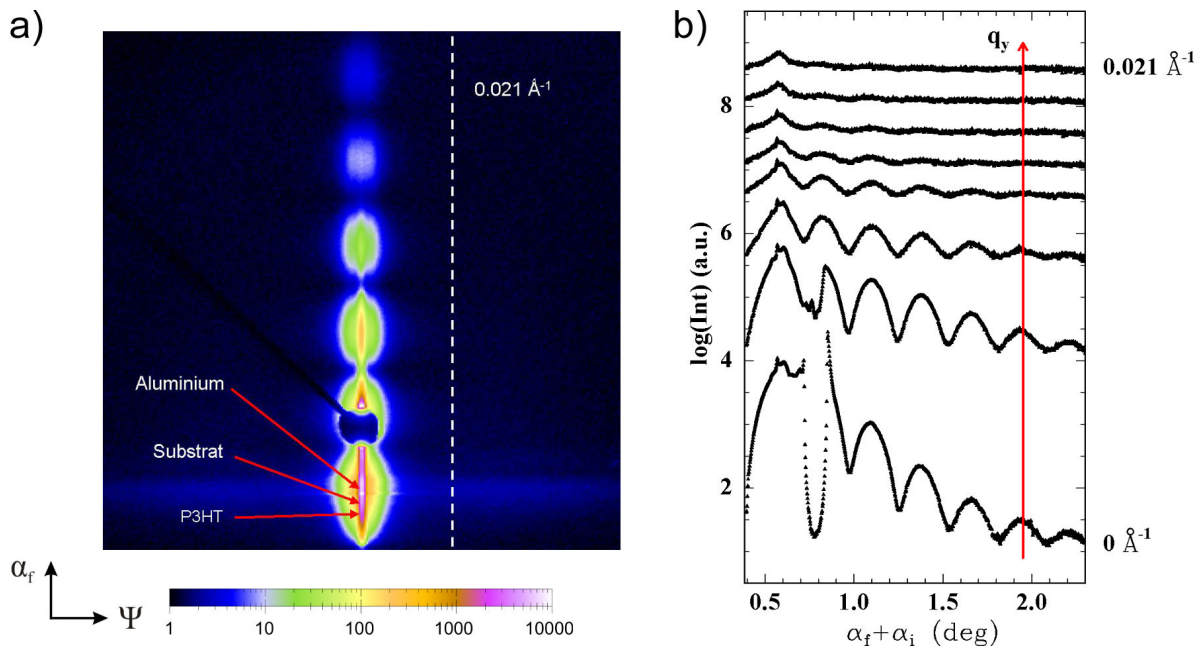


Abbildung 6.18: a) Hochauflösende Aufnahme des Endzustandes nach 30 min Beschichtung. Das Yoneda-Maximum ist in zwei Komponenten aufgespalten. Die Strichlinie gibt den Wert q_0 an, bei dem die Amplitude der vertikalen Modulation auf Null abgefallen ist. b) Zur Reflexionsebene um einen Wert von jeweils 0.003 \AA^{-1} versetzt gezogene vertikale Schnitte. Bei $q_y = 0.021 \text{ \AA}^{-1}$ geht die Modulation in den Untergrund über.

Yoneda-Maximum des P3HT-Films. Für die Aluminiumschicht ergibt sich aus der Position des Maximums eine Dichte von ungefähr 2.8 g/cm^3 , was verglichen mit dem Tabellenwert der Aluminiumdichte von 2.7 g/cm^3 leicht erhöht ist. Ein poröses Wachstum der Schicht kann somit ausgeschlossen werden.

Weiterhin lassen sich aus der Aufnahme Aussagen über die Replikation der Oberflächenmorphologie des Polymerfilms durch die Aluminiumschicht ableiten. Naturgemäß werden durch eine Beschichtung nur Strukturen nachgebildet, die in der Größenordnung der Schichtdicke und darüber liegen. Die Größe der minimalen reproduzierten Länge l_{\min} kann aus vertikalen Schnitten durch die Streubilder bestimmt werden, die um einen Betrag Δq_y zur Reflexionsebene versetzt gezogen werden. Die laterale Amplitude der Modulation ergibt l_{\min} über die Beziehung

$$l_{\min} = \frac{2\pi}{q_0}$$

mit dem Wert q_0 , bei dem die Amplitude auf Null abgefallen ist [MBGLH⁺01]. Zur Bestimmung von q_0 wurden Schnitte durch das Streubild in einem Abstand Δq_y von jeweils 0.003 \AA^{-1} gezogen (Abbildung 6.18). Die Amplitude der Modulation verschwindet bei einem Wert $q_0 = 0.021 \text{ \AA}^{-1}$. Daraus ergibt sich eine kleinste reproduzierte laterale Länge l_{\min} von 30 nm. Folglich zeigt die Aluminiumschicht eine exzellente Reproduktion der Morphologie der Polymeroberfläche.

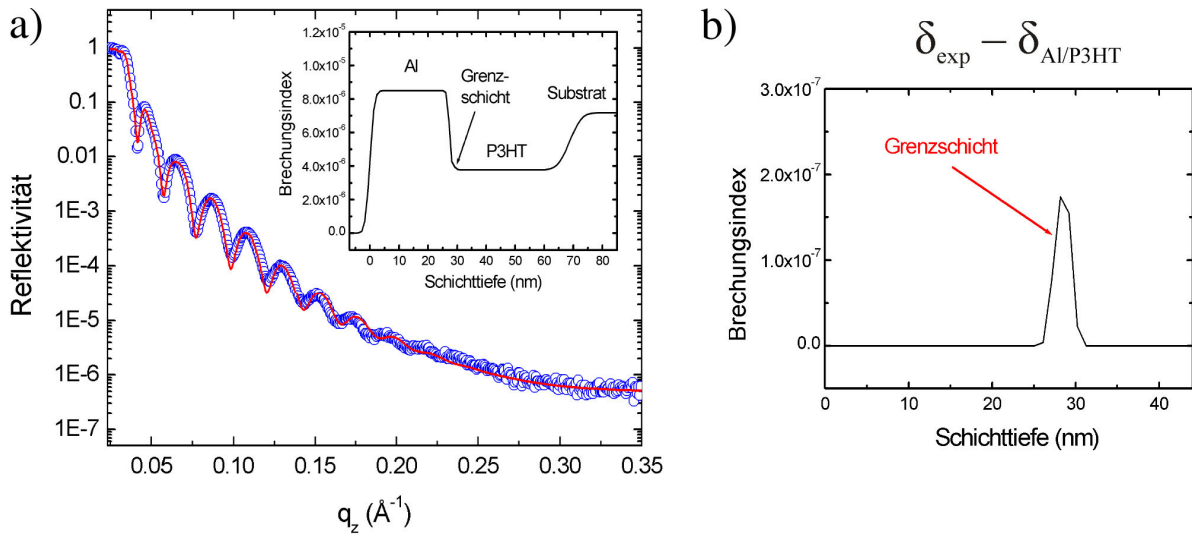


Abbildung 6.19: a) Röntgenreflektometrieurve des Aluminium-P3HT-Schichtsystems. Der Einschub zeigt das durch Anpassung der Kurve (durchgezogene Linie) bestimmte Brechungsindex-Profil. b) Differenz zwischen dem gemessenen Brechungsindex-Profil und dem Profil einer scharfen Aluminium-P3HT-Grenzfläche identischer Rauigkeit. Das Maximum entspricht der Bildung einer Grenzschicht durch Interdiffusion.

Nach Abschluss der Beschichtung wurde eine Röntgenreflektometriemessung zur Bestimmung des vertikalen Dichteprofiles durchgeführt. Abbildung 6.19 zeigt die gemessene Reflektometrieurve zusammen mit dem durch Anpassung ermittelten Brechungsindexprofil. Das Profil enthält neben Glassubstrat, P3HT- und Aluminiumschicht eine zusätzliche dünne Schicht an der P3HT-Aluminium-Grenzfläche. Diese Grenzschicht hat eine Dicke von 2 nm und einen Brechungsindex, der ungefähr 5 % über dem von P3HT liegt, was einem Anteil von 3 Gew.-% inkorporiertem Aluminium entspricht. Folglich diffundieren während der Beschichtung einzelne Atome auch in das Volumen des P3HT und dehnen die Zone der Komplexbildung in die Tiefe aus [RB96]. Dennoch ist die Diffusion in das Polymer gering und der überwiegende Teil der auf der Oberfläche auftreffenden Aluminiumatome wird dort gebunden bzw. trägt zum Schichtwachstum bei.

Für die Massendichte des Aluminium ergibt sich aus dem Brechungsindex ein Wert von $2.75 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$. Dieser Wert stimmt quantitativ mit dem aus dem GISAXS-Bild bestimmten Wert und dem Tabellenwert der Aluminiumdichte überein, was das Vorhandensein einer dichten Schicht, die keine Hohlräume oder poröse Bereiche aufweist, bestätigt.

Die aus den Röntgenstreuungsmessungen zum Schichtaufbau gezogenen Schlussfolgerungen werden auch durch eine REM-Aufnahme der Schichtoberfläche belegt (Abbildung 6.20). Die Aufnahme zeigt eine raue und nur gering strukturierte Oberfläche, aus der einzelne erhöhte Bereiche herausragen. Eine Struktur von klar abgegrenzten Kristalliten, wie sie im Goldfilm vorgefunden wurde, ist in der Aufnahme nicht ersichtlich. Vielmehr bestätigt

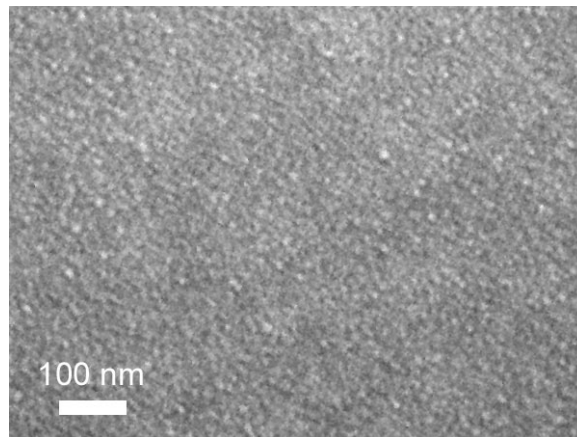


Abbildung 6.20: REM-Aufnahme der Oberfläche der Aluminiumschicht.

sich das Bild eines homogenen Wachstums durch einen Schicht-für-Schicht-Prozess ohne Clusterbildung in der Anfangsphase.

Unter Berücksichtigung der chemischen Wechselwirkung lässt sich das beobachtete Verhalten durch einen dreiphasigen Wachstumsprozess beschreiben. Abbildung 6.21 zeigt den schematischen Ablauf dieses Prozesses. Zu Beginn der Beschichtung auf der Oberfläche adsorbierte Aluminiumatome werden chemisch an das Polymer gebunden und dadurch fest lokalisiert. Durch die schnelle Bindung ist die Desorptionswahrscheinlichkeit der Adatome gering und der Haftkoeffizient bereits zu Beginn nahe Eins. Die gebundenen Aluminiumatome bilden Wachstumskeime, an die sich weitere Adatome anlagern, so dass ein seitlicher Wachstumsprozess einsetzt. Da die Dichte der Keime hoch ist und keine diffusionsgetriebene Koaleszenz erfolgt, wird schnell eine geschlossene Monolage erreicht und die Oberfläche vollständig bedeckt. Gleichzeitig beginnt das Höhenwachstum durch Anlagerung von Atomen auf bereits geschlossenen Bereichen der ersten Lage, so dass sich eine zweite Lage bildet. Von dieser ausgehend wachsen immer weitere Lagen, so dass sich eine homogene Schicht bildet.

Die Bildung neuer Lagen startet mitunter bereits, bevor sich vorhergehende Lagen komplett geschlossen haben. Dadurch entstehen Unebenheiten an der Oberfläche, an die sich leicht schräg auf die Oberfläche auftreffende Atome bevorzugt anlagern. Dies resultiert in einem verstärkten Wachstum von Rauigkeiten und der Bildung der in Abbildung 6.20 ersichtlichen Oberflächenmorphologie. Im Unterschied zur Clusterstruktur der Goldschicht liefern diese Strukturen kein Streusignal, da sie homogen in die Schicht integriert und keine räumlich separierten Objekte mit freien Zwischenräumen sind.

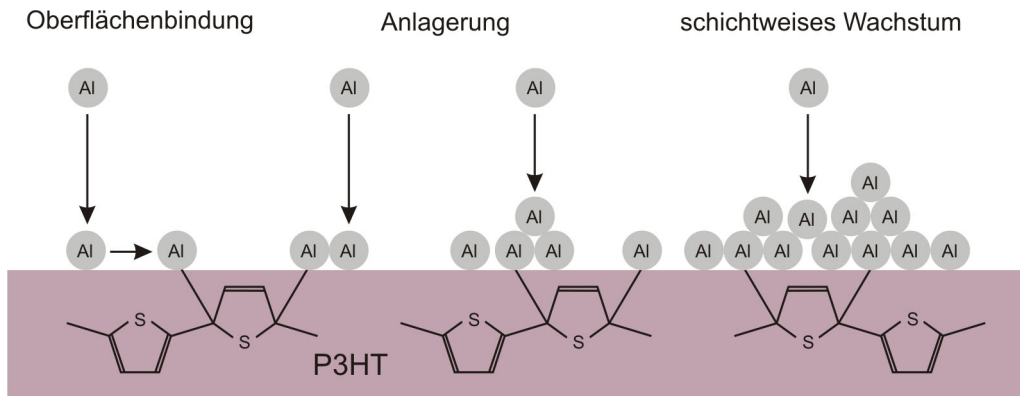


Abbildung 6.21: Schematische Darstellung des Wachstumsprozesses der Aluminiumschicht. Zu Beginn auf die Polymeroberfläche auftreffende Aluminiumatome werden chemisch an diese gebunden und in ihrer Mobilität eingeschränkt. An diese lokalisierten Wachstumskeime lagern sich weitere Aluminiumatome an und es bildet sich eine durchgehende Monolage. Auf dieser wächst durch Ablagerung weiterer Atome eine homogene Schicht. Die Alkylseitenketten des P3HT sind in der Darstellung vernachlässigt.

6.3.3 Zusammenfassung

Aluminium zeigt auf P3HT ein Wachstumsverhalten, das sich deutlich vom Verhalten von Gold auf PVK unterscheidet. Das Wachstum der Aluminiumschicht erfolgt nicht durch Bildung von dreidimensionalen Clusterstrukturen, sondern schichtweise durch Stapelung atomarer Lagen. Dieses Wachstumsverhalten ist das Ergebnis einer veränderten Wechselwirkung an der Metall-Polymer-Grenzfläche. Aufgrund seiner höheren Reaktivität bildet Aluminium kovalente Bindungen zum Polymer aus [DBS⁺93], die eine Bildung dreidimensionaler Strukturen verhindern und somit ein lagenweises Schichtwachstum favorisieren.

Die chemischen Bindungen begünstigen ein dichtes Schichtwachstum ohne Hohlräume. Da keine Minimierung der Grenzfläche wie bei der Clusterstruktur auftritt, wird eine hohe Kontaktfläche zwischen Metall und Polymer erreicht. Diese wirkt sich vorteilhaft auf die mechanische Adhäsion der Elektrode aus, verbessert aber auch die elektrischen Kontakteigenschaften, indem ein großflächiger Ladungstransfer ermöglicht wird [DMW⁺08].

Während der Beschichtung tritt Diffusion des Aluminiums in das Polymer auf und resultiert in einer 2 nm dicken Grenzschicht. In Analogie zur Diffusion von Gold in PVK kann diese Inkorporation Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Aluminium-P3HT-Grenzfläche haben und eine verbesserte Ladungsinjektion bewirken [KKG01].

Im Vergleich mit anderen Arbeiten zum Wachstum von Aluminium auf Polymeroberflächen zeigen sich Übereinstimmungen in der Ausbildung einer homogenen Schicht bei reaktiven Oberflächen [LSH98, DMW⁺08]. Dennoch lässt sich das gefundene Verhalten nicht auf beliebige (leitfähige) Polymere übertragen. Demirkan et al. untersuchten das Wachstum von Aluminium auf MEH-PPV und beobachteten die Bildung von Aggregaten bei geringer Abscheidung und das Vorhandensein einer Kornstruktur bei dickeren Schichten

[DMW⁺08]. Eine vergleichbare Struktur zeigte sich bei der Metallisierung von Polyethylenterephthalat (PET) [PBL88]. Dagegen trat bei der Beschichtung von Polystyrol eine dreidimensionale Clusterstruktur auf, die mit einer geringen Reaktivität des Benzolrings erklärt wird [DMW⁺08]. Diese unterschiedlichen Ergebnisse zeigen, dass die chemische Wechselwirkung an der Grenzfläche ein entscheidender Parameter für das Wachstumsverhalten des Metalls ist, aber auch, dass sich durch gezielte Modifizierung der Oberflächenchemie das Schichtwachstum beeinflussen und den Erfordernissen anpassen lässt.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorgestellten Arbeit wurden anorganisch-organische Schichtsysteme für photovoltaische Anwendungen hergestellt und deren strukturelle Eigenschaften mit dem Ziel der Erhöhung der Effizienz hybrider Solarzellen optimiert. Das Spektrum der durchgeführten Arbeiten umfasst die Synthese funktioneller neuer Strukturen aus TiO_2 , die Verbesserung des Infiltrierungsverhalten bei der Füllung dieser Strukturen mit einem leitfähigen Polymer sowie die Optimierung der elektrischen Eigenschaften der Transportschicht durch Einbringen eines Dotierungsprofils und die strukturelle Charakterisierung der Polymer-Elektroden-Grenzfläche. Dabei konnten verschiedene Ergebnisse erzielt und Neuerungen realisiert werden, die bei einer Anwendung eine deutliche Verbesserung der Effizienz hybrider Solarzellen erwarten lassen.

Der erste Schritt zur Optimierung der Eigenschaften von hybriden Solarzellen bestand in der Herstellung von dünnen Schichten aus TiO_2 mit einer Struktur, die besonders gut an die Erfordernisse einer Solarzelle angepasst ist. Dazu wurde eine Sol-Gel-Synthese verwendet und über ein Diblock-Copolymer als Strukturvermittler gezielt Einfluss auf die Strukturbildung genommen. Über eine Anpassung der relativen Verhältnisse der Ausgangsstoffe der Sol-Gel-Synthese wurde die Präparation einer hochporösen netzwerkartigen Struktur erreicht, deren Morphologie die Bedingung einer maximalen Oberfläche bei gleichzeitiger leichter Füllbarkeit mit einem leitfähigen Polymer hervorragend erfüllt. Die Möglichkeit der einfachen Inkorporation konnte durch die Infiltrierung eines leitfähigen Polymers nachgewiesen werden.

Durch Kombination der Sol-Gel-Synthese mit kolloidalen Teilchen als sekundäre Strukturvorlage wurde eine neuartige hierarchische Porenstruktur präpariert, die durch eine besondere Funktionalität gekennzeichnet ist. Jede der strukturellen Ebenen ist Träger einer effizienzverbessernden Funktion: Poren mit einer Größe auf der Nanometerskala bewirken eine effektive Trennung von Ladungsträgern, eine übergeordnete Porenstruktur dient der Verbesserung der Penetration bei der Infiltrierung des Polymers und eine Oberflächenreflexionen mindernde Mikrostruktur erhöht die Lichtabsorption. Die Poren weisen eine außergewöhnliche Größe auf, die auch die Möglichkeit der Infiltrierung hochmolekularer leitfähiger Polymere erlaubt und bisher in photovoltaischen Systemen noch nicht angewandt wurde. Außerdem ist es erstmals gelungen, Poren dieser Größe mit einer hierarchischen Struktur zu kombinieren. Ein außergewöhnliches Verhalten mit hohem An-

wendungspotential zeigen auch die kristallinen Eigenschaften dieser TiO_2 -Schichten. Der Phasenübergang von der anatasen zur rutilen Kristallmodifikation ist in den Hochtemperaturbereich verschoben, was neue Möglichkeiten der Anwendung jenseits der Photovoltaik im Bereich der in-situ Katalyse in Hochtemperaturprozessen eröffnet.

In einem weiteren Schritt wurde ein leitfähiges Polymer in die hierarchisch strukturierten TiO_2 -Schichten infiltriert. Dabei konnte gezeigt werden, dass die bisher meist angewandte Methode der Rotationsbeschichtung in einer nur geringen Polymerinkorporation resultiert und mittels Lösungsgießens eine nahezu vollständige Ausfüllung der Struktur erreicht werden kann, was Voraussetzung für eine effizient arbeitende Solarzelle ist.

Zur Verbesserung der Eigenschaften von Ladungstransportschichten aus Polymeren wurde ein neuartiger Schicht-für-Schicht-Ansatz realisiert, bei dem mittels Rotationsbeschichtung einzelne Schichten mit unterschiedlicher Dotierkonzentration übereinandergelegt werden und daraus ein Dotierungsprofil entsteht. Mit dieser Methode lassen sich nicht nur nahezu beliebige Dotierungsprofile für Hybridsolarzellen herstellen, sondern sie lässt sich auch auf viele andere Bereiche der Polymerelektronik erweitern.

Zur Optimierung der Eigenschaften von Metallkontakten auf Transportschichten wurden Untersuchungen zum Wachstumsverhalten von Metallschichten auf leitfähigen Polymeren durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass die chemische Wechselwirkung des Polymers mit dem Metall das Wachstumsverhalten signifikant beeinflusst. Bei einer nur geringen Wechselwirkung tritt ein dreidimensionales Clusterwachstum auf, während bei der Bindung des Polymers an die Oberfläche die Metallschicht zweidimensional und lagenweise aufwächst. Zur Beschreibung des Wachstumsverhaltens wurden Modelle entwickelt, die nicht nur für das jeweilige Polymer-Metall-System gültig sind, sondern auch auf andere Materialkombinationen verallgemeinert werden können und somit von grundlegender Bedeutung für die Metallisierung von Polymeren sind. Ebenfalls ein Einfluss auf das Wachstumsverhalten wurde für die Morphologie der Untergrundfläche festgestellt. Eine stark strukturierte Untergrundfläche, wie sie in einer Hybridsolarzelle auftritt, bewirkt ein anderes Wachstumsverhalten wie eine glatte Oberfläche. Desweiteren zeigte sich eine Diffusion von Metallatomen in das Polymer während der Abscheidung, die zur gezielten Dotierung und Optimierung der Kontakteigenschaften genutzt werden kann.

Bei den experimentellen Methoden lag der Schwerpunkt in der Anwendung von Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall (GISAXS bzw. GISANS). Mit GISAXS wurde erfolgreich das Wachstum von Metallschichten in-situ während der Abscheidung beobachtet und das Penetrationsverhalten von Polymeren wurde erstmals mit GISANS charakterisiert. Beide Methoden wurden erfolgreich zur Bestimmung der Porosität nanostrukturierter dünner Schichten angewandt.

Trotz der zahlreichen Erfolge blieben auch einige Fragen unbeantwortet und es bestehen noch Möglichkeiten für weitere Experimente und Untersuchungen. Ein interessantes zukünftiges Betätigungsfeld ist z.B. eine Fortführung der Arbeiten zur Strukturierung mit dem Polymer PDMS-*b*-MA(PEO). Der große Parameterspielraum des Sol-Gel-Prozesses lässt eine Reihe von Möglichkeiten offen, die Porenstruktur weiter zu optimieren und neue Strukturen mit anderer Funktionalität zu synthetisieren. Sehr vielversprechend ist auch eine Weiterführung der Arbeiten zur Kristallinität der TiO₂-Schichten. Es ist nicht nur die Klärung der Frage notwendig, unter welchen Kalzinierungsbedingungen kristalline Schichten mit definierter Morphologie erhalten werden können, sondern es können auch neue Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Katalyse erschlossen werden.

Auch bei der Beschichtung von Polymeroberflächen mit Metallen sind weitere Untersuchungen möglich. Neben den betrachteten Metall-Polymer-Systemen existiert eine Vielzahl weiterer Materialkombinationen, die von vergleichbarer Bedeutung in der organischen Elektronik sind. Ebenso von Interesse ist die Frage der Diffusion des Polymers in das Metall und deren Kontrolle, um Polymer-Elektroden-Grenzflächen gezielt modifizieren zu können.

Schließlich verbleibt als zukünftige Aufgabe noch die Anwendung der in dieser Arbeit entwickelten Ansätze und Konzepte in realen Solarzellen, um deren Potential zur Steigerung der Effizienz der Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie in die Praxis umzusetzen.

Anhang

A Formfaktoren

Im Folgenden sind die Formfaktoren der Teilchengometrien aufgelistet, die in den Simulationen der GISAXS-Streubilder verwendet wurden. Die Bedeutung der jeweiligen Parameter ist in Abbildung A.1 dargestellt, $J_1(x)$ bezeichnet die Bessel-Funktion erster Ordnung.

- Quader:

$$F_{\text{Qua}}(\vec{q}, r, h) = 4r^2h \frac{\sin(q_x r)}{q_x r} \frac{\sin(q_y r)}{q_y r} \frac{\sin(q_z h)}{q_z r} \exp(iq_z h/2)$$

- Zylinder:

$$F_{\text{Zyl}}(\vec{q}, r, h) = 2\pi r^2 h \frac{J_1(q_{\parallel} r)}{q_{\parallel} r} \frac{\sin(q_z h)}{q_z h} \exp(iq_z h/2)$$

$$q_{\parallel} = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$$

- Kugel:

$$F_{\text{Kug}}(\vec{q}, r) = 4\pi r^3 \frac{\sin(qr) - qr \cos(qr)}{q^3 r^3} \exp(iq_z r)$$

- Rotationsellipsoid:

$$F_{\text{Ell}}(\vec{q}, r, h) = \exp(iq_z h/2) \int_0^{h/2} 4\pi r_z^2 \frac{J_1(q_{\parallel} r_z)}{q_{\parallel} r_z} \cos(q_z z) dz$$

$$q_{\parallel} = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}, \quad r_z = r \sqrt{1 - 4 \frac{z^2}{h^2}}$$

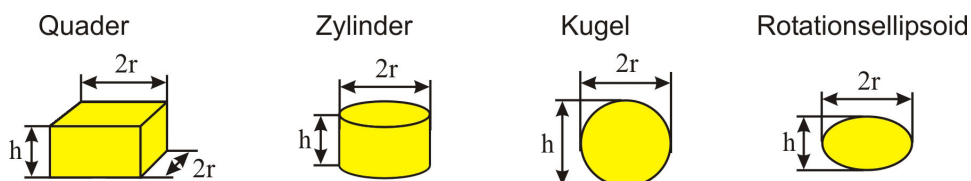


Abbildung A.1: Bezeichnung der Parameter in den angegebenen Teilchengometrien.

B Streubilder und Simulationsmodelle

Dieser Anhang enthält ausgewählte weitere Streubilder der in-situ GISAXS-Messungen sowie die in den Simulationen der Streubilder verwendeten Modelldaten.

Abbildung B.1 zeigt die Streubilder der Goldschicht auf dem PVK-Film, Abbildung B.2 die Streubilder der Goldschicht auf dem TiO₂:PVK-Komposit und Abbildung B.3 die Streubilder der Aluminiumschicht auf dem P3HT-Film. In Tabelle B.1 sind die Modelldaten der Simulationen des Wachstums der Goldschicht auf dem PVK-Film zusammengefasst, in Tabelle B.2 die Modelldaten der Simulationen des Wachstums der Goldschicht auf dem TiO₂:PVK-Kompositfilm und in Tabelle B.3 die Modelldaten der Simulationen des Wachstums der Aluminiumschicht auf dem P3HT-Film.

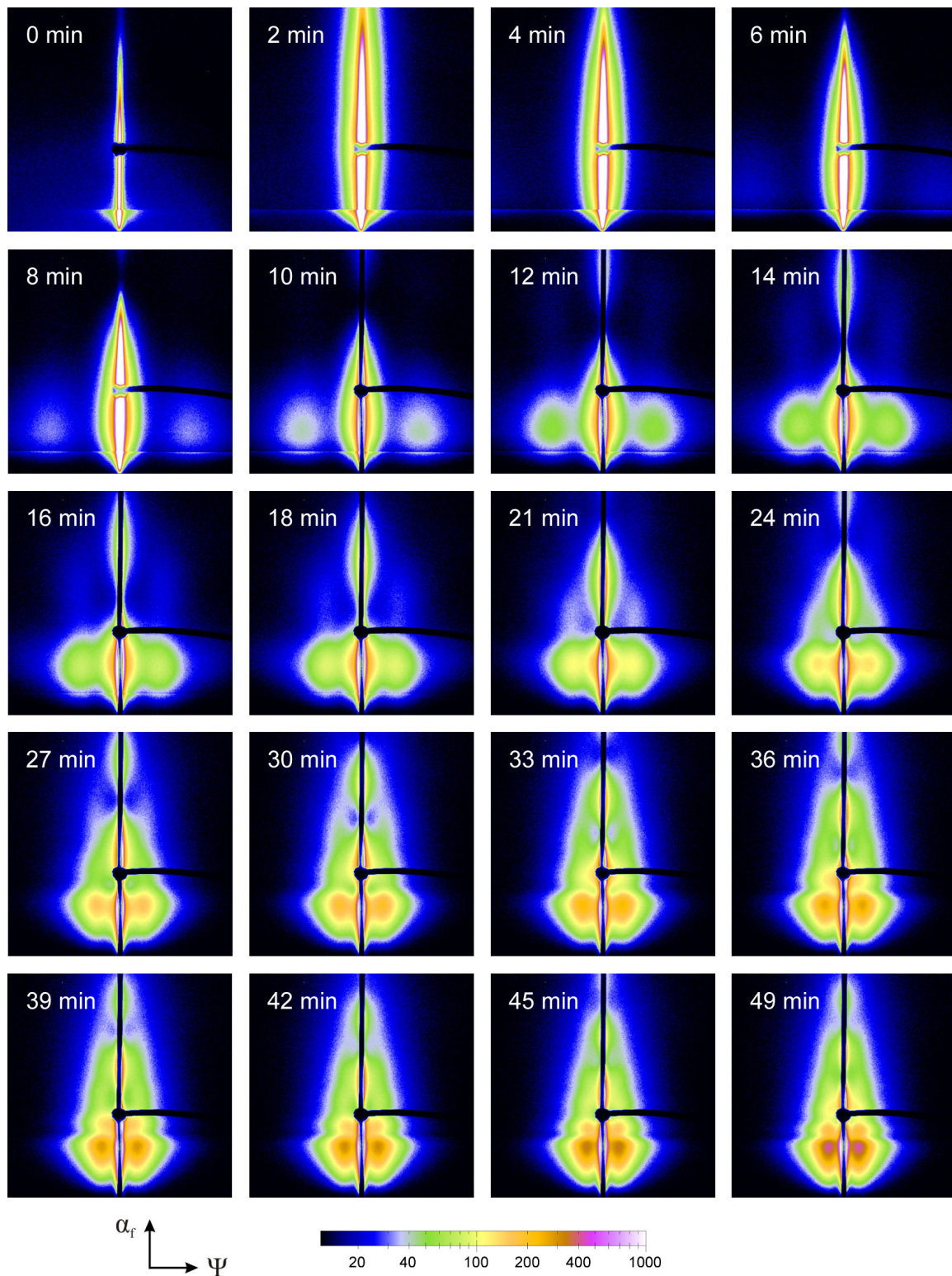


Abbildung B.1: Ausgewählte GISAXS-Streubilder der Goldschicht auf dem PVK-Film. Die Bilder umfassen einen Winkelbereich von jeweils 2° in α_f -Richtung und Ψ -Richtung.

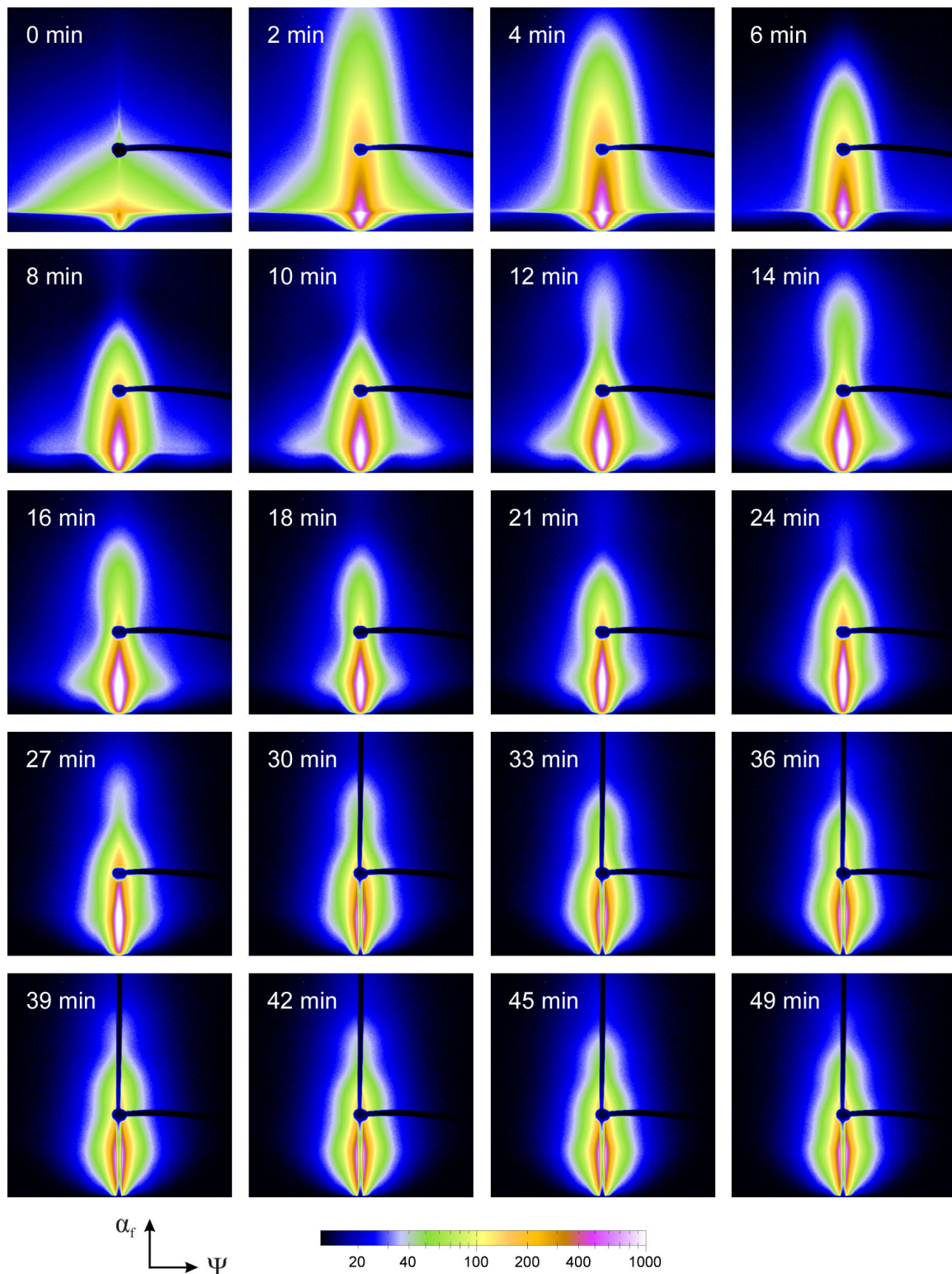


Abbildung B.2: Ausgewählte GISAXS-Streubilder der Goldschicht auf dem TiO_2 :PVK-Kompositfilm. Die Bilder umfassen einen Winkelbereich von jeweils 2° in α_f -Richtung und Ψ -Richtung.

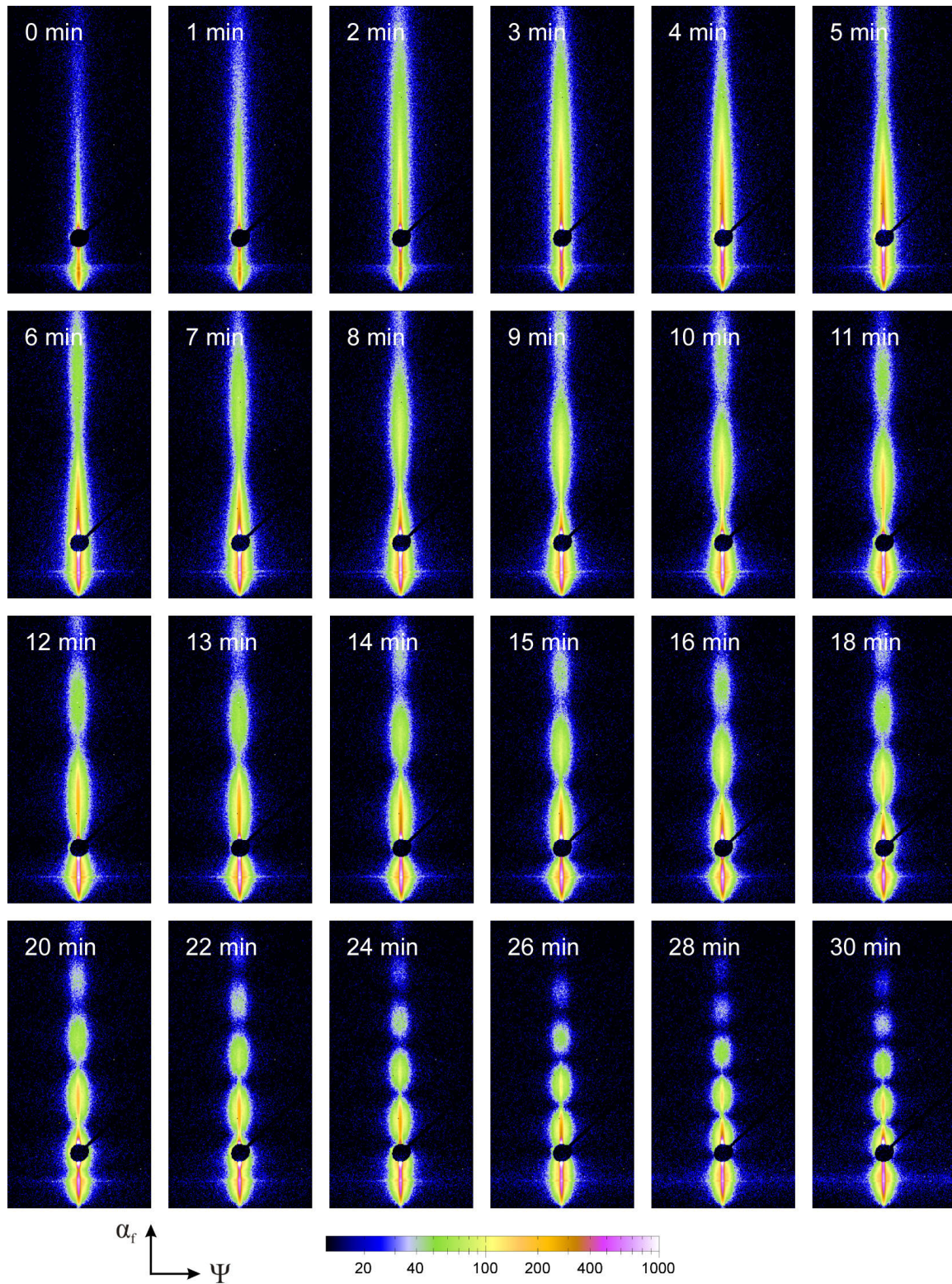


Abbildung B.3: Ausgewählte GISAXS-Streubilder der Aluminiumschicht auf dem P3HT-Film. Die Bilder umfassen einen Winkelbereich von 2° in α_f -Richtung und 1° in Ψ -Richtung.

t (min)	d (nm)	δ	r_p (nm)	σ_p^r (nm)	h_p (nm)	σ_p^h (nm)	r_s (nm)	σ_s^r (nm)	h_s (nm)	σ_s^h (nm)	D (nm)	ω (nm)
2	0.5	$2.5 \cdot 10^{-5}$	1.0	19.9	1.9	0.03	1.0	6.0	2.5	0.25	3.7	1.2
3	0.8	$2.5 \cdot 10^{-5}$	1.3	20.0	2.2	0.04	1.3	6.5	2.6	0.26	4.3	1.4
4	1.1	$2.5 \cdot 10^{-5}$	1.6	20.0	2.4	0.05	1.6	8.0	2.9	0.29	4.8	1.6
5	1.3	$2.5 \cdot 10^{-5}$	2.0	20.0	2.7	0.06	2.0	8.0	3.1	0.31	5.6	2.0
6	1.6	$2.5 \cdot 10^{-5}$	2.8	20.0	2.9	0.08	2.8	11.2	3.3	0.20	7.5	2.7
7	1.9	$2.5 \cdot 10^{-5}$	3.6	20.0	3.2	0.11	3.6	10.8	3.5	0.25	9.1	3.1
8	2.2	$2.5 \cdot 10^{-5}$	4.2	20.0	3.3	0.13	4.2	8.4	3.7	0.28	10.4	3.6
9	2.5	$2.5 \cdot 10^{-5}$	4.8	19.8	3.6	0.14	4.8	10.6	4.1	0.41	11.6	3.9
10	2.8	$2.5 \cdot 10^{-5}$	5.3	19.8	3.8	0.16	5.3	11.7	4.5	0.45	12.2	4.1
11	3.1	$2.5 \cdot 10^{-5}$	5.7	19.8	4.0	0.17	5.7	12.5	4.3	0.43	13.0	4.4
12	3.4	$2.7 \cdot 10^{-5}$	6.2	20.2	4.3	0.19	6.2	12.4	4.7	0.33	13.8	4.7
13	3.7	$2.7 \cdot 10^{-5}$	6.6	21.0	4.6	0.20	6.6	12.5	5.0	0.35	14.7	5.1
14	4.0	$2.7 \cdot 10^{-5}$	6.8	21.0	4.9	0.20	6.8	11.6	5.1	0.36	15.0	5.4
15	4.3	$2.8 \cdot 10^{-5}$	7.3	20.8	5.2	0.22	7.3	12.4	5.5	0.38	16.0	5.8
16	4.6	$2.8 \cdot 10^{-5}$	7.7	21.0	5.4	0.23	7.7	13.5	5.8	0.40	16.5	6.0
17	5.0	$2.8 \cdot 10^{-5}$	8.2	22.1	5.7	0.25	8.2	14.4	5.9	0.41	17.5	6.5
18	5.3	$2.8 \cdot 10^{-5}$	8.7	23.4	5.9	0.26	8.7	15.2	6.3	0.44	18.5	6.8
19	5.6	$2.8 \cdot 10^{-5}$	9.1	22.5	6.1	0.27	9.1	15.5	6.8	0.48	19.0	7.3
20	5.9	$2.9 \cdot 10^{-5}$	9.6	22.0	6.4	0.48	9.6	14.4	7.2	0.50	20.0	7.6
21	6.2	$3.4 \cdot 10^{-5}$	10.1	22.1	6.7	0.51	10.1	14.6	7.3	0.51	21.0	8.0
22	6.5	$3.4 \cdot 10^{-5}$	10.7	20.9	6.9	0.54	10.7	15.0	7.5	0.52	22.0	8.3
23	6.8	$3.4 \cdot 10^{-5}$	10.9	20.7	7.3	0.55	10.9	14.2	7.6	0.53	22.5	8.5
24	7.2	$3.4 \cdot 10^{-5}$	11.5	21.6	7.5	0.58	11.5	15.0	8.6	0.60	23.5	8.7
25	7.5	$3.4 \cdot 10^{-5}$	11.7	19.2	7.8	0.59	11.7	14.0	8.3	0.58	24.0	9.3
26	7.8	$3.4 \cdot 10^{-5}$	12.3	18.8	8.0	0.62	12.3	14.8	8.7	0.61	25.0	9.6
27	8.1	$3.4 \cdot 10^{-5}$	12.6	18.2	8.3	0.63	12.6	14.5	8.9	0.63	25.5	10.0

t (min)	d (nm)	δ	r_p (nm)	σ_p^r (nm)	h_p (nm)	σ_p^h (nm)	r_s (nm)	σ_s^r (nm)	h_s (nm)	σ_s^h (nm)	D (nm)	ω (nm)
28	8.4	$3.4 \cdot 10^{-5}$	12.9	18.2	8.5	0.65	12.9	14.8	9.2	0.64	26.0	10.4
29	8.7	$3.5 \cdot 10^{-5}$	13.5	16.9	8.8	0.41	13.5	14.9	9.9	0.69	27.0	10.7
30	9.1	$3.5 \cdot 10^{-5}$	13.7	18.2	9.1	0.55	13.7	14.4	9.6	0.67	27.5	10.7
31	9.4	$3.5 \cdot 10^{-5}$	14.3	20.3	9.4	0.57	14.3	15.7	10.0	0.70	28.5	11.0
32	9.7	$3.5 \cdot 10^{-5}$	14.5	20.3	9.6	0.58	14.5	16.0	10.2	0.71	29.0	11.3
33	10.0	$3.6 \cdot 10^{-5}$	15.0	21.0	10.0	0.60	15.0	16.5	10.5	0.74	30.0	11.5
34	10.3	$3.6 \cdot 10^{-5}$	15.2	21.7	10.4	0.61	15.2	16.0	11.1	0.78	30.5	11.6
35	10.7	$3.6 \cdot 10^{-5}$	15.5	24.0	10.6	0.62	15.5	17.1	11.3	0.79	31.0	11.8
36	11.0	$3.6 \cdot 10^{-5}$	15.8	26.4	11.0	0.63	15.8	17.4	11.5	0.81	31.5	11.8
37	11.3	$3.8 \cdot 10^{-5}$	16.0	28.0	11.3	0.64	16.0	17.6	11.7	0.82	32.0	12.0
38	11.6	$3.8 \cdot 10^{-5}$	16.5	31.4	11.6	0.66	16.5	19.0	12.4	0.87	33.0	12.3
39	11.9	$3.8 \cdot 10^{-5}$	16.8	34.0	11.9	0.67	16.8	21.0	13.1	0.92	34.5	12.4
40	12.3	$4.0 \cdot 10^{-5}$	17.0	34.0	12.2	0.68	17.0	20.4	13.1	0.92	34.0	12.7
41	12.6	$4.0 \cdot 10^{-5}$	17.2	34.0	12.6	0.69	17.2	20.6	13.8	0.96	34.5	13.0
42	12.9	$4.0 \cdot 10^{-5}$	17.5	34.1	13.0	0.70	17.5	19.3	13.7	0.96	35.0	13.3
43	13.2	$4.0 \cdot 10^{-5}$	17.9	35.1	13.3	0.72	17.9	19.7	14.1	0.99	36.0	13.6
44	13.5	$4.0 \cdot 10^{-5}$	18.2	35.1	13.6	0.73	18.2	20.0	14.6	1.02	37.5	13.8
45	13.9	$4.0 \cdot 10^{-5}$	18.7	35.2	14.0	0.75	18.7	19.6	15.0	1.05	37.5	14.1
46	14.2	$4.0 \cdot 10^{-5}$	18.9	35.2	14.3	0.76	18.9	19.8	15.1	1.06	38.0	14.3
47	14.5	$4.0 \cdot 10^{-5}$	19.2	35.2	14.6	0.77	19.2	20.2	15.7	1.10	38.5	14.6
48	14.8	$4.0 \cdot 10^{-5}$	19.4	35.1	14.9	0.78	19.4	18.4	15.9	1.11	39.0	14.8
49	15.1	$4.0 \cdot 10^{-5}$	20.0	36.0	15.2	0.80	20.0	18.0	16.8	1.18	40.0	15.2

Tabelle B.1: Parameter des Clustermodells zur Simulation des Wachstums der Goldschicht auf dem PVK-Film. t bezeichnet die Beschichtungszeit, d die effektive Schichtdicke, δ den Dispersionsterm des Brechungsindex, r_p den Radius der Cluster mit Quadergeometrie, σ_p^r dessen Verteilungsbreite, h_p die Höhe der Cluster mit Quadergeometrie, σ_p^h deren Verteilungsbreite, r_s den Radius der Cluster mit Quadergeometrie, σ_s^r dessen Verteilungsbreite, h_s die Höhe der Cluster mit Quadergeometrie, σ_s^h deren Verteilungsbreite, D den Mittelpunktsabstand der Cluster und ω deren Verteilungsbreite.

t (min)	d (nm)	δ	r_z (nm)	σ_z^r (nm)	h_z (nm)	σ_z^h (nm)	D (nm)	ω (nm)
2	0.5	$1.1 \cdot 10^{-5}$	1.8	10.0	-	-	3.6	1.1
3	0.8	$1.1 \cdot 10^{-5}$	1.9	10.7	-	-	3.7	1.4
4	1.1	$1.1 \cdot 10^{-5}$	2.1	11.0	2.6	0.26	4.3	1.6
5	1.3	$1.1 \cdot 10^{-5}$	2.5	11.5	2.8	0.28	5.0	2.0
6	1.6	$1.1 \cdot 10^{-5}$	3.5	12.4	2.9	0.29	7.0	2.8
7	1.9	$1.1 \cdot 10^{-5}$	4.0	13.6	3.1	0.31	8.1	3.3
8	2.2	$1.1 \cdot 10^{-5}$	4.5	14.4	3.3	0.33	9.0	3.6
9	2.5	$1.1 \cdot 10^{-5}$	5.0	15.8	3.5	0.35	10.0	4.0
10	2.8	$1.1 \cdot 10^{-5}$	5.2	18.8	3.7	0.37	10.5	4.6
11	3.1	$1.1 \cdot 10^{-5}$	5.5	19.8	4.0	0.60	11.0	4.7
12	3.4	$1.1 \cdot 10^{-5}$	5.9	21.2	4.2	0.84	11.8	5.0
13	3.7	$1.1 \cdot 10^{-5}$	6.1	22.6	4.4	0.88	12.3	5.3
14	4.0	$1.1 \cdot 10^{-5}$	6.2	22.9	4.6	0.92	12.4	5.8
15	4.3	$1.1 \cdot 10^{-5}$	6.5	24.0	4.9	0.98	13.0	6.0
16	4.6	$1.1 \cdot 10^{-5}$	6.6	24.4	5.2	1.04	13.3	6.4
17	5.0	$1.1 \cdot 10^{-5}$	6.7	25.5	5.4	0.81	13.5	6.7
18	5.3	$1.1 \cdot 10^{-5}$	7.0	26.6	5.7	0.57	14.0	7.0
19	5.6	$1.2 \cdot 10^{-5}$	7.2	28.8	6.0	0.60	14.5	7.3
20	5.9	$1.2 \cdot 10^{-5}$	7.5	30.0	6.3	1.26	15.0	7.7
21	6.2	$1.2 \cdot 10^{-5}$	7.7	30.8	6.6	0.99	15.5	7.9
22	6.5	$1.2 \cdot 10^{-5}$	7.9	32.4	6.8	1.02	15.8	8.1
23	6.8	$1.3 \cdot 10^{-5}$	8.0	32.8	7.1	1.07	16.0	8.3
24	7.2	$1.3 \cdot 10^{-5}$	8.2	33.6	7.4	0.89	16.5	8.5
25	7.5	$1.4 \cdot 10^{-5}$	8.4	34.4	7.7	0.92	16.8	8.7
26	7.8	$1.4 \cdot 10^{-5}$	8.5	34.9	8.0	0.96	17.0	8.9
27	8.1	$1.5 \cdot 10^{-5}$	8.6	35.3	8.2	0.98	17.2	9.1
28	8.4	$1.6 \cdot 10^{-5}$	8.7	28.7	8.5	1.02	17.4	9.3

t (min)	d (nm)	δ	r_z (nm)	σ_z^r (nm)	h_z (nm)	σ_z^h (nm)	D (nm)	ω (nm)
29	8.7	$1.8 \cdot 10^{-5}$	8.7	28.7	8.8	0.88	17.5	9.5
30	9.1	$1.9 \cdot 10^{-5}$	8.6	28.4	9.1	0.91	17.7	9.8
31	9.4	$2.0 \cdot 10^{-5}$	8.9	28.5	9.4	0.94	17.8	10.0
32	9.7	$2.0 \cdot 10^{-5}$	8.9	27.6	9.7	0.97	17.9	10.2
33	10.0	$2.1 \cdot 10^{-5}$	9.0	27.0	10.1	1.01	18.0	10.5
34	10.3	$2.1 \cdot 10^{-5}$	9.0	26.1	10.4	0.94	18.0	11.0
35	10.7	$2.2 \cdot 10^{-5}$	9.0	25.2	10.7	0.96	18.1	11.3
36	11.0	$2.2 \cdot 10^{-5}$	9.1	25.5	11.0	0.99	18.2	11.6
37	11.3	$2.3 \cdot 10^{-5}$	9.1	24.6	11.3	1.02	18.3	11.9
38	11.6	$2.3 \cdot 10^{-5}$	9.2	23.9	11.6	1.04	18.4	12.2
39	11.9	$2.4 \cdot 10^{-5}$	9.2	23.0	11.9	0.95	18.5	12.5
40	12.3	$2.4 \cdot 10^{-5}$	9.2	23.0	12.2	0.98	18.5	12.6
41	12.6	$2.5 \cdot 10^{-5}$	9.3	23.2	12.6	1.01	18.6	12.7
42	12.9	$2.5 \cdot 10^{-5}$	9.3	23.2	12.9	1.03	18.7	12.8
43	13.2	$2.5 \cdot 10^{-5}$	9.4	23.0	13.2	1.06	18.8	12.9
44	13.5	$2.5 \cdot 10^{-5}$	9.4	23.0	13.5	1.08	18.8	13.0
45	13.9	$2.5 \cdot 10^{-5}$	9.4	23.0	13.8	1.10	18.9	13.0
46	14.2	$2.5 \cdot 10^{-5}$	9.4	23.0	14.1	1.13	18.9	13.0
47	14.5	$2.5 \cdot 10^{-5}$	9.4	23.0	14.4	1.15	18.9	13.0
48	14.8	$2.5 \cdot 10^{-5}$	9.5	23.3	14.7	1.18	19.0	13.0
49	15.1	$2.5 \cdot 10^{-5}$	9.5	23.0	15.0	1.20	19.0	13.0

Tabelle B.2: Parameter des Clustermodells zur Simulation des Wachstums der Goldschicht auf dem TiO₂:PVK-Kompositfilm. t bezeichnet die Beschichtungszeit, d die effektive Schichtdicke, δ den Dispersionssterm des Brechungsindex, r_z den Radius der Cluster, σ_z^r die Verteilungsbreite des Radius, h_z die Höhe der Cluster, σ_z^h die Verteilungsbreite der Höhe, D den Mittelpunktsabstand der Cluster und ω die Breite der Abstandsverteilung.

t (min)	d (nm)	δ	r_z (nm)	h_z (nm)	σ_z^h (nm)	D (nm)
4	4.1	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	4.1	1.23	150
4.5	4.5	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	4.5	0.68	150
5	4.9	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	4.9	0.54	150
5.5	5.2	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	5.2	0.52	150
6	5.6	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	5.6	0.56	150
6.5	6	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	6	0.60	150
7	6.5	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	6.5	0.72	150
7.5	7.1	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	7.1	0.78	150
8	7.7	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	7.7	0.77	150
8.5	8.2	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	8.2	0.82	150
9	8.7	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	8.7	0.70	150
9.5	9.1	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	9.1	0.64	150
10	9.5	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	9.5	0.57	150
10.5	9.8	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	9.8	0.59	150
11	10.4	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	10.4	0.62	150
11.5	10.8	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	10.8	0.65	150
12	11.3	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	11.3	0.68	150
12.5	11.8	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	11.8	0.71	150
13	12.3	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	12.3	0.74	150
13.5	12.8	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	12.8	0.77	150
14	13.3	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	13.3	0.80	150
14.5	13.7	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	13.7	0.69	150
15	14.2	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	14.2	0.43	150
15.5	14.6	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	14.6	0.44	150
16	15.1	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	15.1	0.45	150
16.5	15.6	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	15.6	0.47	150
17	16	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	16	0.48	150
17.5	16.4	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	16.4	0.49	150
18	16.8	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	16.8	0.50	150
18.5	17.2	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	17.2	0.52	150

t (min)	d (nm)	δ	r_z (nm)	h_z (nm)	σ_z^h (nm)	D (nm)
19	17.6	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	17.6	0.53	150
19.5	18	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	18.0	0.54	150
20	18.5	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	18.5	0.56	150
20.5	18.9	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	18.9	0.57	150
21	19.4	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	19.4	0.58	150
21.5	19.8	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	19.8	0.59	150
22	20.3	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	20.3	0.61	150
22.5	20.7	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	20.7	0.62	150
23	21.2	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	21.2	0.64	150
23.5	21.6	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	21.6	0.54	150
24	22.1	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	22.1	0.55	150
24.5	22.5	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	22.5	0.56	150
25	23	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	23	0.46	150
25.5	23.4	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	23.4	0.47	150
26	23.9	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	23.9	0.48	150
26.5	24.3	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	24.3	0.49	150
27	24.8	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	24.8	0.50	150
27.5	25.2	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	25.2	0.50	150
28	25.7	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	25.7	0.51	150
28.5	26.1	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	26.1	0.52	150
29	26.6	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	26.6	0.53	150
29.5	27	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	27.0	0.54	150
30	27.4	$6.8 \cdot 10^{-6}$	75	27.4	0.55	150

Tabelle B.3: Parameter des Modells zur Simulation des Wachstums der Aluminiumschicht auf dem P3HT-Film. t bezeichnet die Beschichtungszeit, d die effektive Schichtdicke, δ den Dispersionsterm des Brechungsindex, r_z den Radius der zur Simulation der Schicht verwendeten Zylinder, h_z deren Höhe, σ_z^h die Verteilungsbreite der Höhe und D den Mittelpunktsabstand der Zylinder. Für die Dicke des P3HT-Films wurde ein Wert von 42 nm bei einer rms-Rauigkeit von 5 nm verwendet.

Literaturverzeichnis

- [AJ97] R. M. Albericia and W. F. Jardim. *Appl. Catalysis B*, 14:55, 1997.
- [AJ04] M. M. Alam and S. A. Jenekhe. *Chem. Mater.*, 16:4647, 2004.
- [AJB⁺00] A. C. Arango, L. R. Johnson, V. N. Bliznyuk, Z. Schlesinger, S. A. Carter, and H.-H. Hörhold. *Adv. Mater.*, 12:1689, 2000.
- [ANM01] J. Als-Nielsen and D. McMorrow. *Elements of Modern of X-Rays Physics*. Wiley, 1901.
- [BBA93] J. F. Banfield, B. L. Bischoff, and M. A. Anderson. *Chem. Geol.*, 110:211, 1993.
- [BBLB⁺09a] V. Barlier, V. Bounor-Legaré, G. Boiteux, J. Davenas, A. Slazak, A. Rybak, and J. Jung. *Synth. Met.*, 159:508, 2009.
- [BBLB⁺09b] V. Barlier, V. Bounor-Legaré, G. Boiteux, D. Léonard, and J. Davenas. *Mater. Chem. Phys.*, 115:429, 2009.
- [BF54] R. G. Breckenridge and W. R. Forster. *Phys. Rev.*, 91:793, 1954.
- [BF90] F. Bates and G. H. Fredrickson. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 41:525, 1990.
- [BH05] G. P. Bartholomew and A. J. Heeger. *Adv. Funct. Mater.*, 15:677, 2005.
- [BK86] D. Beysens and C. M. Knobler. *Phys. Rev. Lett.*, 57:1433, 1986.
- [BKW⁺05] S. Balushev, P. E. Keivanidis, G. Wegner, J. Jacob, A. C. Grimsdale, and K. Müllen. *Appl. Phys. Lett.*, 86:061904, 2005.
- [BL08] N. Blouin and M. Leclerc. *Acc. Chem. Res.*, 41:1110, 2008.
- [BLC⁺98] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, and M. Grätzel. *Nature*, 395:583, 1998.
- [BLDA06] F. Bosc, P. Lacroix-Desmazes, and A. Ayrat. *J. Colloid Interface Sci.*, 304:545, 2006.

- [BLK⁺08] M. J. Bierman, Y. K. Lau, A. V. Kvit, A. L. Schmitt, and S. Jin. *Science*, 320:1060, 2008.
- [BLSF99] C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, and H. Fan. *Adv. Mater.*, 11:579, 1999.
- [BMG⁺07] N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. Neagu-Plesu, M. Belletête, G. Durocher, Y. Tao, and M. Leclerc. *J. Am. Chem. Soc.*, 130:732, 2007.
- [BML07] N. Blouin, A. Michaud, and M. Leclerc. *Adv. Funct. Mater.*, 19:2295, 2007.
- [BMM91] M. Bou, J. M. Martin, and T. Le Mogne. *Appl. Surf. Sci.*, 47:149, 1991.
- [BMNC08] J. C. Bernède, F. Martinez, G. Neculqueo, and L. Cattin. *Phys. Status Solidi RRL*, 2:10, 2008.
- [BSC⁺04] A. J. Breeze, Z. Schlesinger, S. A. Carter, H. Tillman, and H.-H. Hörhold. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 83:263, 2004.
- [BSCB01] A. J. Breeze, Z. Schlesinger, S. A. Carter, and P. J. Brock. *Phys. Rev. B*, 64:125205, 2001.
- [BSD08] C. Brabec, U. Scherf, and V. Dyakonov, editors. *Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies*. Wiley-VCH, 2008.
- [BTP95] S. A. Bagshaw, T. Trouzet, and T. J. Pinnavaia. *Science*, 269:1242, 1995.
- [BW93] P. M. Borsenberger and D. S. Weiss. *Organic Photoreceptors for Imaging Systems*. Marcel Dekker, 1993.
- [BWJ04] W. J. E. Beek, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen. *Adv. Mater.*, 16:1009, 2004.
- [BY98] J. M. Bharathan and Y. Yang. *J. Appl. Phys.*, 84:3207, 1998.
- [CAV⁺09] T. Y. Chu, S. Alem, P. G. Verly, S. Wakim, J. Lu, Y. Tao, S. Beaupré, M. Leclerc, F. Bélanger, D. Désilets, S. Rodman, D. Waller, and R. Gaudiana. *Appl. Phys. Lett.*, 95:063304, 2009.
- [CDSR08] S. Couet, T. Diederich, K. Schlage, and R. Röhlsberger. *Rev. Sci. Instrum.*, 79:093908, 2008.
- [CE03] A. Choucair and A. Eisenberg. *Eur. Phys. J. E*, 10:37, 2003.

- [CFP⁺77] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid. *Phys. Rev. Lett.*, 39:1098, 1977.
- [CG06] Y. Cheng and J. S. Gutmann. *J. Am. Chem. Soc.*, 128:4658, 2006.
- [CGAR81] J. G. de la Campa, J. Guzman, J. de Abajo, and E. Riande. *Makromol. Chem.*, 182:3163, 1981.
- [CHZ⁺09] H. Y. Chen, J. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y. Yang, L. Yu, Y. Wu, and G. Li. *Nature Photonics*, 3:649, 2009.
- [CLB⁺95] A. Calderone, R. Lazzaroni, J. L. Brédas, Q. T. Le, and J. J. Pireaux. *J. Chem. Phys.*, 102:4299, 1995.
- [CLM⁺03] K. M. Coakley, X. Liu, M. D. McGehee, K. Frindell, and G. D. Stucky. *Adv. Funct. Mater.*, 13:301, 2003.
- [CM03] K. M. Coakley and M. D. McGehee. *Appl. Phys. Lett.*, 83:3380, 2003.
- [CSIG⁺03] E. Crepaldi, G. J. A. A. Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot, and C. Sanchez. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:9770, 2003.
- [CYMH05] Y.-C. Chang, S.-L. Yang, H.-F. Meng, and S. F. Hong. *Appl. Phys. Lett.*, 87:253508, 2005.
- [CYTK02] F. C. Chen, Y. Yang, M. E. Thompson, and J. Kido. *Appl. Phys. Lett.*, 80:2308, 2002.
- [CZGB07] B. Chen, H. Zhang, B. Gilbert, and J. F. Banfield. *Rev. Phys. Lett.*, 98:106103, 2007.
- [CZSG08] Y. Cheng, L. Zhi, W. Steffen, and J. S. Gutmann. *Chem. Mater.*, 20:6580, 2008.
- [DBC⁺08] C. Dridi, V. Barlier, H. Chaabane, J. Davenas, and H. Ben Ouada. *Nanotechnology*, 19:375201, 2008.
- [DBK⁺04] A. van Dijken, J. J. A. M. Bastiaansen, N. M. M. Kiggen, B. M. V. Langeveld, C. Rothe, A. Monkman, I. Bach, P. Stossel, and K. Brunner. *J. Am. Chem. Soc.*, 126:7718, 2004.
- [DBM⁺00] T. K. Däubler, R. Bittner, K. Meerholz, V. Cimrová, and D. Neher. *Phys. Rev. B*, 61:13515, 2000.

- [DBS⁺93] P. Dannetun, M. Boman, S. Stafström, W. R. Salaneck, R. Lazzaroni, C. Fredriksson, J. L. Brédas, R. Zamboni, and C. Taliani. *J. Chem. Phys.*, 99:664, 1993.
- [DDT⁺04] A. Drici, G. Djeteli, G. Tchangbedij, H. Derouche, K. Jondo, K. Napo, J. C. Bernède, S. Ouro-Djobo, and M. Gbagda. *Phys. Status. Solidi A*, 201:1528, 2004.
- [Dew08] C. D. Dewhurst. *Meas. Sci. Technol.*, 19:034007, 2008.
- [DFF⁺94] P. Dannetun, M. Fahlman, C. Fauquet, K. Kaeriyama, Y. Sonoda, R. Lazzaroni, J. L. Brédas, and W. R. Salaneck. *Synth. Met.*, 67:133, 1994.
- [DKK⁺03] B. Ding, H. Kim, C. Kim, M. Khil, and S. Park. *Nanotechnology*, 14:532, 2003.
- [DLB⁺08] J. Davenas, A. Ltaief, V. Barlier, G. Boiteux, and A. Bouazizi. *Mat. Sci. Eng. C*, 28:44, 2008.
- [DMK⁺05] J. Drechsel, B. Männig, F. Kozlowski, M. Pfeiffer, K. Leo, and H. Hoppe. *Appl. Phys. Lett.*, 86:244102, 2005.
- [DMW⁺08] K. Demirkan, A. Mathew, C. Weiland, M. Reid, and R. L. Opila. *J. Appl. Phys.*, 103:034505, 2008.
- [DPRW00] N. Duffy, L. Peter, R. Rajapakse, and K. Wijayantha. *Electrochem. Commun.*, 2:658, 2000.
- [DSL⁺07] W. Dong, Y. Sun, C. W. Lee, W. Hua, X. Lu, Y. Shi, S. Zhang, J. Chen, and D. Zhao. *J. Am. Chem. Soc.*, 129:13984, 2007.
- [DWG04] G. David, P. J. Walsh, and K. C. Gordon. *Chem. Phys. Lett.*, 383:292, 2004.
- [ERG95] E. Ettetdgui, H. Razafitrimo, and Y. Gao. *Appl. Phys. Lett.*, 67:2705, 1995.
- [FBS96] M. Fahlman, J. L. Brédas, and W. R. Salaneck. *Synth. Met.*, 78:237, 1996.
- [FCE⁺94] L. Forro, O. Chauvet, D. Emin, L. Zuppiroli, H. Berger, and F. Lévy. *J. Appl. Phys.*, 75:633, 1994.
- [FDV01] J. A. Forrest and K. Dalnoki-Veress. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 94:167, 2001.

- [Fei89] R. Feidenhansl. *Surf. Sci. Rep.*, 10:105, 1989.
- [FGH⁺99] R. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, and W. R. Salaneck. *Nature*, 397:121, 1999.
- [Fox56] T. G. Fox. *Bull. Am. Phys. Sci.*, 1:123, 1956.
- [FRT00] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. J. Tryk. *J. Photochem. Photobiol.*, 1:1, 2000.
- [FWT98] F. Faupel, R. Willecke, and A. Thran. *Mat. Sci. Eng.: R*, 22:1, 1998.
- [GB97] A. A. Gibb and J. F. Banfield. *Am. Mineral.*, 82:717, 1997.
- [GBS⁺01] D. Gebeyehu, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, D. Vangeneugden, R. Kiebooms, D. Vanderzande, F. Kienberger, and H. Schindler. *Synth. Met.*, 125:279, 2001.
- [GBS⁺02] D. Gebeyehu, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, D. Vangeneugden, R. Kiebooms, D. Vanderzande, F. Kienberger, and H. Schindler. *Synth. Met.*, 125:279, 2002.
- [GCJ97] M. Gopal, W. J. Moberly Chan, and L. C. de Jonghe. *J. Mater. Sci*, 32:6001, 1997.
- [GCT⁺95] C. Garzella, E. Comini, E. Tempesti, C. Frigeri, and G. Sberveglieri. *Sens. Actuators B*, 26:71, 1995.
- [GF55] A. Guinier and G. Fournet. *Small Angle Scattering of X-Rays*. Wiley, 1955.
- [Gil72] W. D. Gill. *J. Appl. Phys.*, 43:5033, 1972.
- [GPO⁺05] W. Guo, J. Y. Park, M. O. Oh, H. Y. Jeong, W. J. Cho, I. Kim, and C. S. Ha. *Chem. Mater.*, 15:2295, 2005.
- [Grä01] M. Grätzel. *Nature*, 414:338, 2001.
- [Grä04] M. Grätzel. *J. Photochem. Photobiol. A*, 164:3, 2004.
- [GRO⁺02] X. Gong, M. R. Robinson, J. C. Ostrowski, D. Moses, G. C. Bazan, and A. J. Heeger. *Adv. Mater.*, 14:581, 2002.
- [GS08] S. Günes and N. S. Sariciftci. *Inorg. Chimica Acta*, 361:581, 2008.

- [GSIC⁺03] D. Grosso, G. J. A. A. Soler-Illia, E. Crepaldi, B. Charleux, and C. Sanchez. *Adv. Funct. Mater.*, 13:37, 2003.
- [GSPP03] J. V. Grazulevicius, P. Strohriegl, J. Pielichowski, and K. Pielichowski. *Prog. Polym. Sci.*, 28:1297, 2003.
- [GYB⁺99] I. Goldmints, G. Yu, C. Booth, K. A. Smith, and T. A. Hatton. *Langmuir*, 15:1651, 1999.
- [Ham03] I. W. Hamley. *Nanotechnology*, 72:519, 2003.
- [HAS03] H. Hoppe, N. Arnold, and N. S. Sariciftci. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 80:105, 2003.
- [Hau97] V. Hauk. *Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods*. Elsevier, 1997.
- [HB62] R. Hosemann and S. N. Bagchi. *Direct Analysis of Diffraction by Matter*. North Holland, 1962.
- [HBT72] H. Hoegl, G. Barchietto, and D. Tar. *Photochem. Photobiol.*, 16:335, 1972.
- [HDA02] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, and A. P. Alivisatos. *Science*, 2425:2425, 2002.
- [HFY91] M. Hiramoto, H. Fujiwara, and M. Yokoyama. *Appl. Phys. Lett.*, 58:1062, 1991.
- [HG91] J. Hu and K. C. Gao. *J. Appl. Polym. Sci.*, 43:1633, 1991.
- [HHB⁺85] P. S. Ho, P. O. Hahn, J. W. Bartha, G. W. Rubloff, F. K. LeGoues, and B. D. Silverman. *J. Vac. Sci. Tech. A*, 3:739, 1985.
- [Hil65] M. Hillert. *Acta Metall.*, 13:227, 1965.
- [HK98] B. Hu and F. E. Karasz. *Chem. Phys.*, 227:263, 1998.
- [HMK⁺06] C. Huang, N. D. McClenaghan, A. Kuhn, G. Bravic, and D. M. Bassani. *Tetrahedron*, 62:2050, 2006.
- [HMK⁺99] A. Haugeneder, M. Neges, C. Kallinger, W. Spirkl, U. Lemmer, , J. Feldmann, U. Scherf, E. Harth, A. Gügel, and K. Müllen. *Phys. Rev. B*, 59:15346, 1999.

- [HNO⁺03] M. Hirano, C. Nakahara, K. Ota, O. Tanaike, and M. Inagaki. *J. Solid State Chem.*, 170:39, 2003.
- [Hoe65] H. Hoegl. *J. Phys. Chem.*, 69:755, 1965.
- [Hos50] R. Hosemann. *Z. Physik*, 128:465, 1950.
- [HPW⁺02] J. Huang, M. Pfeiffer, A. Werner, J. Blochwitz, K. Leo, and S. Liu. *Appl. Phys. Lett.*, 80:139, 2002.
- [HS04] H. Hoppe and N. S. Sariciftci. *J. Mater. Research*, 19:1924, 2004.
- [HSN57] H. Hoegl, O. Süs, and W. Neugebauer. German Patent, 1,068,115, 1957.
- [HSO⁺97] J. Hagen, W. Schaffrath, P. Otschik, R. Fink, A. Bacher, H.-W. Schmidt, and D. Haarer. *Synth. Met.*, 89:215, 1997.
- [HW90] L. L. Hench and J. K. West. *Chem. Rev.*, 90:33, 1990.
- [HWCW08] Y. Han, G. Wu, H. Chen, and M. Wang. *J. Appl. Polym. Sci.*, 109:882, 2008.
- [HWG⁺95] J. J. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes. *Nature*, 376:498, 1995.
- [HWK⁺03] P. A. van Hal, M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, L. H. Slooff, W. J. H. van Gennip, P. Jonkheijm, and R. A. J. Janssen. *Adv. Funct. Mater.*, 15:118, 2003.
- [HYK94] B. Hu, Z. Yang, and F. E. Karasz. *J. Appl. Phys.*, 76:2419, 1994.
- [IBM70] IBM Copier I Series, 1970.
- [IM05] N. Ikeda and T. Miyasaka. *Chem. Commun.*, 2005:1886, 2005.
- [JKA⁺04] J. Jaglarz, A. Kassiba, P. Armatys, M. Pokladko, E. Gondek, and J. Sanetra. *Mater. Sci. Pol.*, 22:389, 2004.
- [JKCK06] K. S. Jang, K. W. Kim, S. H. Cho, and J. D. Kim. *J. Phys. Chem. B*, 110:23678, 2006.
- [JKSS96] A. D. Jenkins, P. Kratochvíl, R. F. T. Stepto, and U. W. Suter. *Pure Appl. Chem.*, 68:2287, 1996.
- [JRLJ05] N. Jedrecy, G. Renaud, R. Lazzari, and J. Jupille. *Phys. Rev. B*, 72:045430, 2005.

- [KBS⁺07] J. M. Kroon, N. J. Bakker, H. J. P. Smit, P. Liska, K. R. Thampi, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, A. Hinsch, S. Hore, U. Würfel, R. Sastrawan, J. R. Durrant, E. Palomares, H. Pettersson, T. Gruszecki, J. Walter, K. Skupien, and G. E. Tulloch. *Progr. Photovolt.*, 15:1, 2007.
- [KDHS⁺00] R. Kampmann, V. Deriglazov, M. Haese-Seiller, M. Marmotti, M. Trisl, and E. Sackmann. *Physica B*, 276:212, 2000.
- [KED⁺07] H. Kaper, F. Endres, I. Djerdi, M. Antonietti, B. M. Smarsly, J. Maier, and Y. Hu. *Small*, 3:1753, 2007.
- [KGHWM08] P. Kubiak, J. Geserick, N. Hüsing, and M. Wohlfahrt-Mehrens. *J. Power Sources*, 175:510, 2008.
- [KHK⁺05] J. Kanzow, P. Schulze Horn, M. Kirschmann, V. Zaporozhchenko, K. Dolgner, F. Faupel, C. Wehlack, and W. Possart. *Appl. Surf. Sci.*, 239:227, 2005.
- [KHSK⁺10] G. Kaune, M. Haese-Seiller, R. Kampmann, J.-F. Moulin, Q. Zhong, and P. Müller-Buschbaum. *J. Pol. Sci. B*, DOI: 10.1002/polb.21964, 2010.
- [KHSM⁺03] R. Kampmann, M. Haese-Seiller, M. Marmotti, J. Burmester, V. Deriglazov, V. Syromiatnikov, A. Okorokov, F. Frisius, M. Trisl, and E. Sackmann. *Appl. Phys. A*, 74:S249, 2003.
- [KHSM⁺06] J. E. Kroeze, N. Hirata, L. Schmidt-Mende, C. Orizu, S. D. Ogier, K. Carr, M. Grätzel, and J. R. Durrant. *Adv. Funct. Mater.*, 16:1832, 2006.
- [Kie30] H. Kiessig. *Naturwissenschaften*, 18:847, 1930.
- [KIW⁺06] D. Kuang, S. Ito, B. Wenger, C. Klein, J. Moser, R. Humphry-Baker, S. Zakeeruddin, and M. Grätzel. *J. Am. Chem. Soc.*, 128:4146, 2006.
- [KKG01] A. Kahn, N. Koch, and W. Gao. *J. Pol. Sci. B*, 41:2529, 2001.
- [KKHL01] H. S. Kim, C. H. Kim, C. S. Ha, and J. K. Lee. *Synth. Met.*, 117:289, 2001.
- [KKOK02] D. J. Kim, S. H. Kim, S. H. Oh, and E. J. Kim. *Mater. Lett.*, 57:355, 2002.
- [Klu74] H. P. Klug. *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. Wiley, 1974.
- [KMB10] G. Kaune and P. Müller-Buschbaum. *Phys. Status Solidi RRL*, 4:52–54, 2010.

- [KMK⁺03] R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, and J. M. J. Fréchet. *Adv. Mater.*, 15:1519, 2003.
- [KMM⁺09] G. Kaune, M. Memesa, R. Meier, M. A. Ruderer, A. Diethert, S. V. Roth, M. D'Acunzi, J. S. Gutmann, and P. Müller-Buschbaum. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 1:2862, 2009.
- [KMPL03] S. M. Klein, V. N. Manoharan, D. J. Pine, and F. F. Lange. *Colloid Polym. Sci.*, 282:7, 2003.
- [KO98] S. A. Kukushkin and A. V. Osipov. *Phys. Usp.*, 41:983, 1998.
- [KRM⁺09] G. Kaune, M. A. Ruderer, E. Metwalli, W. Wang, S. Couet, K. Schlage, R. Röhlberger, S. V. Roth, and P. Müller-Buschbaum. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 1:353, 2009.
- [KSH⁺06] M. M. Koetse, J. Sweelssen, K. T. Hoekerd, H. F. M. Schoo, S. C. Veenstra, J. M. Kroon, X. Yang, and J. Loos. *Appl. Phys. Lett.*, 88:083504, 2006.
- [KSR⁺05] D. H. Kim, Z. Sun, T. P. Russell, W. Knoll, and J. S. Gutmann. *Adv. Funct. Mater.*, 15:1160, 2005.
- [KT08] C. S. Karthikeyan and M. Thelakkat. *Inorg. Chim. Acta*, 361:635, 2008.
- [KTTA08] F. C. Krebs, Y. Thomann, R. Thomann, and J. W. Andreasen. *Nanotechnology*, 19:424013, 2008.
- [KWG06] R. Könenkamp, R. C. Word, and M. Godinez. *Nanotechnology*, 17:1858, 2006.
- [KWM⁺08] G. Kaune, W. Wang, E. Metwalli, M. Ruderer, R. Roßner, S. V. Roth, and P. Müller-Buschbaum. *Eur. Phys. J.*, 26:73, 2008.
- [Laz02] R. Lazzari. *J. Appl. Cryst.*, 35:406, 2002.
- [LBPB⁺06] E. Lancelle-Beltran, P. Prené, C. Boscher, P. Belleville, P. Buvat, and C. Sanchez. *Adv. Mater.*, 18:2579, 2006.
- [LCC91] J. R. Levine, J. B. Cohen, and Y. W. Chung. *Surf. Sci.*, 248:215, 1991.
- [LCCG89] J. R. Levine, J. B. Cohen, Y. W. Chung, and P. Georgopoulos. *J. Appl. Cryst.*, 22:528, 1989.
- [LDW⁺06] J. Li, F. Dierschke, J. Wu, A. C. Grimsdale, and K. Müllen. *J. Mater. Chem.*, 16:96, 2006.

- [LHWR04] J. Y. Lao, J. Y. Huang, D. Z. Wang, and Z. F. Ren. *J. Mater. Chem.*, 14:770, 2004.
- [LHY⁺09] Y. Lu, M. Hoffmann, R. S. Yelamanchili, A. Terrenoire, M. Schrunner, M. Drechsler, M. W. Möller, J. Breu, and M. Ballauff. *Macromol. Chem. Phys.*, 210:377, 2009.
- [LKCC09] H. Lee, A. Kim, S. M. Cho, and H. Chae. *J. Nanosci. Nanotech.*, 9:7278, 2009.
- [LKT97] H. M. Lin, C. H. Keng, and C. Y. Tung. *Nanostruct. Mater.*, 9:747, 1997.
- [LLDW67] M. Lardon, E. Lell-Döller, and H. Weigl. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 2:267, 1967.
- [LLR07] R. Lazzari, F. Leroy, and G. Renaud. *Phys. Rev. B*, 76:125411, 2007.
- [LMM91] G. K. C. Low, S. R. McEvoy, and R. W. Matthews. *Environ. Sci. Technol.*, 25:460, 1991.
- [LMS⁺06] N. Leclerc, A. Michaud, K. Sirois, J. F. Morin, and M. Leclerc. *Adv. Funct. Mater.*, 16:1694, 2006.
- [LPM97] B. B. Lakshmi, C. J. Patrissi, and C. R. Martin. *Chem. Mater.*, 9:2544, 1997.
- [LPS⁺08] H. Lee, J. S. Park, M. Song, K. J. Yoon, Y. I. Kim, S. H. Jin, and H. J. Seo. *Appl. Phys. Lett.*, 92:193312, 2008.
- [LRR⁺09] R. Lazzari, G. Renaud, C. Revenant, J. Jupille, and Y. Borensztein. *Phys. Rev. B*, 70:125428, 2009.
- [LSBE07] D. M. de Leeuw, M. M. J. Simenon, A. R. Brown, and R. E. F. Einerhand. *Synth. Met.*, 87:53, 2007.
- [LSH98] F. K. LeGoues, B. D. Silverman, and P. S. Ho. *J. Vac. Sci. Tech. A*, 6:2200, 1998.
- [LSKC05] Y.-S. Lai, C.-H. Sun, D.-L. Kwong, and J. S. Chen. *Appl. Phys. Lett.*, 87:122101, 2005.
- [LWSC10] Y. Liu, H. Wang, H. Shen, and W. Chen. *Appl. Energy*, 87:436, 2010.
- [LYO⁺05] B. Lee, J. Yoon, W. Oh, Y. Hwang, K. S. Jin, K. Heo, K. Kim, J. Kim, and M. Ree. *Langmuir*, 38:3385, 2005.

- [MAAI95] T. Ma, M. Akiyama, E. Abe, and I. Imai. *Nano Lett.*, 5:2543, 1995.
- [MAT72] H. Meier, W. Albrecht, and U. Tschirwitz. *Photochem. Photobiol.*, 16:353, 1972.
- [MB03] P. Müller-Buschbaum. *Anal. Bioanal. Chem.*, 376:3, 2003.
- [MB08] P. Müller-Buschbaum. *Polymer Surfaces and Interfaces: Characterization, Modification and Applications*, pages 17–46. Springer, 2008.
- [MBCG⁺98] P. Müller-Buschbaum, M. Casagrande, J. S. Gutmann, M. Stamm, T. Kuhlmann, G. von Krosigk, U. Lode, S. Cunis, and R. Gehrke. *Europhys. Lett.*, 42:517, 1998.
- [MBCP03] P. Müller-Buschbaum, R. Cubitt, and W. Petry. *Langmuir*, 19:7778, 2003.
- [MBGCS99] P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, R. Cubitt, and M. Stamm. *J. Colloid Polym. Sci.*, 277:1193, 1999.
- [MBGLH⁺01] P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, C. Lorenz-Haas, B. Mahltig, R. Cubitt, M. Stamm, and W. Petry. *Macromolecules*, 34:7463, 2001.
- [MBISI09] L. Malfatti, M. G. Bellino, P. Innocenzi, and G. J. A. A. Soler-Illia. *Chem. Mater.*, 21:2763, 2009.
- [MBMM⁺09] P. Müller-Buschbaum, E. Metwalli, J.-F. Moulin, V. Kudryashov, M. Haese-Seiller, and R. Kampmann. *Eur. Phys. J. Special Topics*, 167:107, 2009.
- [MBPK⁺07] P. Müller-Buschbaum, J. Perlich, M. M. Abul Kashem, L. Schulz, S. V. Roth, Y. J. Cheng, and J. S. Gutmann. *Phys. Status Solidi RRL*, 1:119, 2007.
- [MBS98] P. Müller-Buschbaum and M. Stamm. *Macromolecules*, 31:3686, 1998.
- [MCES72] J. Mort, I. Chen, R. L. Emerald, and J. H. Sharp. *J. Appl. Phys.*, 43:2285, 1972.
- [MCS⁺08] E. Metwalli, S. Couet, K. Schlage, R. Röhlberger, V. Körstgens, M. Ruderer, W. Wang, G. Kaune, S. V. Roth, and P. Müller-Buschbaum. *Langmuir*, 23:4265, 2008.

- [MDG⁺04] B. Maennig, J. Drechsel, D. Gebeyehu, P. Simon, F. Kozlowski, A. Werner, F. Li, S. Grundmann, S. Sonntag, M. Koch, K. Leo, M. Pfeiffer, H. Hoppe, D. Meissner, N. S. Sariciftci, I. Riedel, V. Dyakonov, and J. Parisi. *Appl. Phys. A*, 79:1, 2004.
- [Mem08] M. Memesa. *An Alternative Blocking Layer for Titanium Dioxide (TiO₂) Solar Cell Applications*. PhD thesis, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2008.
- [MIH03] K. Miyairi, E. Itoh, and Y. Hashimoto. *Thin Solid Films*, 438-439:147, 2003.
- [ML01] J. F. Morin and M. Leclerc. *Macromolecules*, 34:4680, 2001.
- [MLB⁺99] N. A. Melosh, P. Lipic, F. A. Bates, F. Wudl, G. D. Stucky, and B. F. Chmelka. *Macromolecules*, 32:4332, 1999.
- [MOC03] E. Monroy, F. Omnès, and F. Calle. *Semicond. Sci. Technol.*, 18:R33, 2003.
- [MRS00] O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology Nr. 41D: Non-Tetrahedrally Bonded Binary Compounds II*. Springer, 2000.
- [MWM02] S. Morita, R. Wiesendanger, and E. Meyer. *Noncontact Atomic Force Microscopy*. Springer, 2002.
- [MYLH05] W. Ma, C. Yang, K. Lee, and A. J. Heeger. *Adv. Funct. Mater.*, 15:1617, 2005.
- [NAL⁺03] S. Nishimura, N. Abrams, B. A. Lewis, L. I. Halaoui, T. E. Mallouk, K. D. Benkstein, J. van de Lagemaat, and A. J. Frank. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:6306, 2003.
- [NC80] L. Nénot and P. Croce. *Revue de Physique Appliquée*, 15:761, 1980.
- [NHW00] A. Nakajima, K. Hashimoto, and T. Watanabe. *Langmuir*, 16:7044, 2000.
- [NLP04] A. F. Nogueira, C. Longo, and M.-A. De Paoli. *Coord. Chem. Rev.*, 248:1455, 2004.
- [OD09] B. O'Regan and J. R. Durrant. *Acc. Che. Res.*, 42:1799, 2009.
- [OG91] B. O'Regan and M. Grätzel. *Nature*, 353:737, 1991.

- [OOI⁺75] K. Okamoto, M. Ozeki, A. Itaya, S. Kusabayashi, and H. Mikawa. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 48:1362, 1975.
- [OPC⁺06] D. C. Olson, J. Piris, R. T. Collins, S. E. Shaheen, and D. S. Ginley. *Thin Solid Films*, 496:26, 2006.
- [Pai70] D. M. Pai. *J. Chem. Phys.*, 52:2285, 1970.
- [Pai76] D. M. Pai. *Proc. Royal Electrophotogr. Soc. Meeting*, 1976.
- [Par54] L. G. Parratt. *Phys. Rev.*, 95:359, 1954.
- [PBL88] Y. De Puydt, P. Bertrand, and P. Lutgen. *Surf. Interf. Anal.*, 12:486, 1988.
- [PBP⁺00] M. Pfeiffer, A. Beyer, B. Plönnigs, A. Nollau, T. Fritz, K. Leo, D. Schlettwein, S. Hiller, and D. Wöhrle. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 63:83, 2000.
- [Per09] J. Perlich. *Nanostrukturierte Filme aus anorganisch-organischen Hybridmaterialien für die Photovoltaik*. PhD thesis, Technische Universität München, 2009.
- [PGS74] R. C. Penwell, B. N. Ganguly, and T. W. Smith. *Macromol. Rev.*, 13:63, 1974.
- [PKM⁺09a] J. Perlich, G. Kaune, M. Memesa, J. S. Gutmann, and P. Müller-Buschbaum. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 367:1783, 2009.
- [PKM⁺09b] J. Perlich, V. Körstgens, E. Metwalli, L. Schulz, R. Georgii, and P. Müller-Buschbaum. *Macromolecules*, 42:337, 2009.
- [PLP⁺04] J. H. Park, Y. T. Lim, O. Park, J. K. Kim, J.-W. Yu, and Y. C. Kim. *Chem. Mater.*, 16:688, 2004.
- [PLRH95] Y. Paz, Z. Luo, L. Rabenberg, and A. Heller. *J. Mater. Res.*, 10:2842, 1995.
- [PMD⁺00] J. Perlich, M. Memesa, A. Diethert, E. Metwalli, W. Wang, S. V. Roth, A. Timmann, J. S. Gutmann, and P. Müller-Buschbaum. *Phys. Status Solidi RRL*, 3:118, 200.
- [PMG00] S. Pelet, J. Moser, and M. Grätzel. *J. Phys. Chem B*, 104:1791, 2000.
- [PNW⁺84] A. K. Pandey, J.-M. Nunzi, H. Wang, C. C. Oey, A. B. Djuricic, M. H. Xie, Y. H. Leung, K. K. Y. Man, and W. K. Chan. *Org. Electron.*, 8:396, 1984.

- [PPC⁺07] S. C. Padmanabhan, S. C. Pillai, J. Colreavy, S. Balakrishan, D. E. McCormack, T. S. Perova, Y. Gunko, S. J. Hinder, and J. M. Kelly. *Chem. Mater.*, 19:4474, 2007.
- [PRB⁺09] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, and A. J. Heeger. *Nat. Photonics*, 3:297, 2009.
- [PS81] J. M. Pearson and M. Stolka. *Poly(N-vinylcarbazole)*. Gordon and Breach, 1981.
- [PSK⁺07] J. Perlich, L. Schulz, M. M. Abul Kashem, Y. Cheng, M. Memesa, J. S. Gutmann, S. V. Roth, and P. Müller-Buschbaum. *Langmuir*, 23:10299, 2007.
- [PSKF01] G. Parthasarathy, C. Shen, A. Kahn, and S. R. Forrest. *J. Appl. Phys.*, 89:4986, 2001.
- [PTS87] J. E. Palmer, C. V. Thompson, and H. I. Smith. *J. Appl. Phys.*, 62:2492, 1987.
- [PYS84] D. M. Pai, J. F. Yanus, and M. Stolka. *J. Chem. Phys.*, 88:4714, 1984.
- [PYY⁺96] Q. B. Pei, Y. Yang, G. Yu, C. Zhang, and A. J. Heeger. *J. Am. Chem. Soc.*, 118:3922, 1996.
- [RB96] W. R. Salaneck and J. L. Brédas. *Adv. Mater.*, 8:48, 1996.
- [RBL06] G. Ramos, T. Belenguer, and D. Levy. *J. Phys. Chem.*, 110:24780, 2006.
- [RBR⁺03] S. V. Roth, M. Burghammer, C. Riekkel, P. Müller-Buschbaum, A. Diethert, P. Panagiotou, and H. Walter. *Appl. Phys. Lett.*, 82:1935, 2003.
- [RDD⁺06] S. V. Roth, R. Döhrmann, M. Dommach, M. Kuhlmann, I. Kröger, R. Gehrke, H. Walter, C. Schroer, B. Lengeler, and P. Müller-Buschbaum. *Rev. Sci. Instrum.*, 77:085106, 2006.
- [Reu75] P. J. Reucroft. *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 5:199, 1975.
- [RH98] L. Reimer and P. W. Hawkes. *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer, 1998.
- [RHD⁺05] P. Ravirajan, S. A. Haque, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, and J. Nelson. *Adv. Funct. Mater.*, 15:609, 2005.

- [RHH68] A. Rembaum, A. M. Hermann, and R. Haack. *J. Pol. Sci. A*, 60:1955, 1968.
- [RHNM05] D. J. Reidy, J. D. Holmes, C. Nagle, and M. A. Morris. *J. Mater. Chem.*, 15:3494, 2005.
- [RLL⁺04] C. Revenant, F. Leroy, R. Lazzari, G. Renaud, and C. R. Henry. *Phys. Rev. B*, 69:035411, 2004.
- [RLL09] G. Renaud, R. Lazzari, and F. Leroy. *Surf. Sci. Rep.*, 64:255, 2009.
- [RLR⁺03] G. Renaud, R. Lazzari, C. Revenant, A. Barbier, M. Noblet, O. Ulrich, F. Leroy, J. Jupille, Y. Borensztein, C. R. Henry, J.-P. Deville, F. Scheurer, J. Mane-Mane, and O. Fruchart. *Science*, 300:1416, 2003.
- [RMW⁺09] M. A. Ruderer, E. Metwalli, W. Wang, G. Kaune, S. V. Roth, and P. Müller-Buschbaum. *Chem. Phys. Chem.*, 10:664, 2009.
- [RPM⁺99] M. Rauscher, R. Paniago, T. H. Metzger, Z. Kovats, J. Domke, H. D. Pfannes, J. Schulze, and I. Eisele. *J. Appl. Phys.*, 86:6763, 1999.
- [RSC⁺03] A. M. Ruiz, G. Sakai, A. Cornet, K. Shimano, J. R. Morante, and N. Yama. *Sens. Actuators B*, 93:509, 2003.
- [RSZ⁺95] D. B. Romero, M. Schaer, L. Zuppiroli, B. Cesar, and B. Francois. *Appl. Phys. Lett.*, 67:1659, 1995.
- [SBG⁺08] Y. Sakatani, C. Boissière, D. Grosso, L. Nicole, G. J. A. A. Soler-Illia, and C. Sanchez. *Chem. Mater.*, 20:1049, 2008.
- [SBS⁺01] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, and J. C. Hummelen. *Appl. Phys. Lett.*, 78:814, 2001.
- [Sch71] R. M. Schaffert. *IBM J. Res. Dev.*, 15:75, 1971.
- [Sch97] D. W. Schubert. *Polym. Bull.*, 38:177, 1997.
- [SE04] P. Soo and A. J. Eisenberg. *J. Pol. Sci. B*, 42:923, 2004.
- [SHO⁺01] K. Seki, N. Hayashi, H. Oji, E. Ito, Y. Ouchi, and H. Ishii. *Thin Solid Films*, 393:298, 2001.
- [SI72] H. Sato and M. Ikeda. *J. Appl. Phys.*, 43:4108, 1972.

- [SICGS03] G. J. A. A. Soler-Illia, E. Crepaldi, D. Grosso, and C. Sanchez. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 8:109, 2003.
- [SII06] G. J. A. A. Soler-Illia and P. Innocenzi. *Chem. Eur. J.*, 12:4478, 2006.
- [SIS00] G. J. A. A. Soler-Illia and C. Sanchez. *New J. Chem.*, 24:493, 2000.
- [SISL+01] G. J. A. A. Soler-Illia, E. Scolan, A. Louis, P. A. Albouy, and C. Sanchez. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 25:156, 2001.
- [SKKM85] Y. Shirota, T. Kakuta, H. Kanega, and H. Mikawa. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985:1201, 1985.
- [SKW+98] T. Strunskus, M. Kiene, R. Willecke, A. Thran, C. von Bechtolsheim, and F. Faupel. *Mater. Corros.*, 49:180, 1998.
- [SLBM+09] M.-C. Saint-Lager, A. Bailly, M. Mantille, S. Garaudeé, R. Lazzari, P. Dolle, O. Robach, J. Jupille, I. Laoufi, and P. Taunier. *Gold Bulletin*, 41:159, 2009.
- [SLM+77] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger. *Chem. Commun.*, 1977:578, 1977.
- [SM75] H. Scher and E. W. Montrell. *Phys. Rev. B*, 12:2455, 1975.
- [SM06] S. R. Scully and M. D. McGehee. *J. Appl. Phys.*, 100:034907, 2006.
- [SMG03] B. Sun, E. Marx, and N. C. Greenham. *Nano Lett.*, 3:961, 2003.
- [SMG06] L. Schmidt-Mende and M. Grätzel. *Thin Solid Films*, 500:296, 2006.
- [SMK+07] H. J. Snaith, A. J. Moule, C. Klein, K. Meerholz, R. H. Friend, and M. Grätzel. *Nano Lett.*, 7:3372, 2007.
- [SNZ+09] H. Z. Sun, Y. Ning, H. Zhang, J. H. Zhang, and B. Yang. *J. Nanosci. Nanotech.*, 9:7374, 2009.
- [Sol09] Solarmer Energy Inc., 2009.
- [SSGS88] S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, and H. B. Stanley. *Phys. Rev. B*, 38:2297, 1988.
- [SSK+01] S. Spiekermann, G. Smestad, J. Kowalik, L. M. Tolbert, and M. Grätzel. *Synth. Met.*, 121:1603, 2001.

- [Str07] G. Strobl. *The Physics of Polymers*. Springer, 2007.
- [SV70] M. D. Schattuck and U. Vahtra. US Patent, 3,484,327, 1970.
- [SVE92] J. F. Silvain, A. Veyrat, and J. J. Ehrhardt. *Thin Solid Films*, 221:114, 1992.
- [Tan86] C. W. Tang. *Appl. Phys. Lett.*, 48:183, 1986.
- [TBML02] S. Touhiri, J. C. Bernède, P. Molinie, and D. Legoff. *Polymer*, 43:3123, 2002.
- [TFC⁺97] M. Templin, A. Franck, A. Du Chesne, H. Leist, Y. Zhang, R. Ulrich, V. Schädler, and U. Wiesner. *Science*, 278:1795, 1997.
- [Tho77] J. A. Thornton. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 7:239, 1977.
- [Tho90] C. V. Thompson. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 20:256, 1990.
- [TO99] K. Tada and M. Onoda. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38:L1143, 1999.
- [Tol99] M. Tolan. *X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films*. Springer, 1999.
- [TP95] P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia. *Science*, 267:865, 1995.
- [TPS⁺94] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinbs, P. E. Schmid, and F. Lévy. *J. Appl. Phys.*, 75:2042, 1994.
- [TSB⁺97] S. Touhiri, G. Safoula, J. C. Bernède, R. Leny, and K. Alimi. *Thin Solid Films*, 304:16, 1997.
- [Usa97] A. Usami. *Chem. Phys. Lett.*, 277:105, 1997.
- [UXRF04] S. Uchida, J. Xue, B. P. Rand, and S. R. Forrest. *Appl. Phys. Lett.*, 84:4218, 2004.
- [VBK88] J. L. Viovy, D. Beysens, and C. M. Knobler. *Phys. Rev. A*, 37:4965, 1988.
- [Vin82] G. H. Vineyard. *Phys. Rev. B*, 26:4146, 1982.
- [VSH84] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, and M. Hanbücken. *Rep. Prog. Phys.*, 47:399, 1984.
- [Wan92] Y. Wang. *Nature*, 356:585, 1992.
- [Wei72] G. Weiser. *J. Appl. Phys.*, 43:5028, 1972.

- [WH06] T. Weiss and O. Hilt. *Laser Magazin*, 4/2006:46, 2006.
- [Wik] <http://www.wikipedia.de>.
- [Wil92] A. J. C. Wilson. *International Tables for Crystallography*. Kluwer Academic, 1992.
- [WMPL07] K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, and K. Leo. *Chem. Rev.*, 107:1233, 2007.
- [WOD⁺05] H. Wang, C. C. Oey, A. B. Djuricic, M. H. Xie, Y. H. Leung, K. K. Y. Man, W. K. Chan, A. Pandey, J.-M. Nunzi, and P. C. Chui. *Appl. Phys. Lett.*, 87:023507, 2005.
- [WWX10] R. Wang, X. Wang, and J. H. Xin. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2:82, 2010.
- [WY99] C. Wang and J. Y. Ying. *Chem. Mater.*, 11:3113, 1999.
- [WYWW95] G. M. Wang, C. W. Yuan, H. M. Wu, and Y. Wei. *Semicond. Sci. Technol.*, 78:2679, 1995.
- [WZL⁺99] J. G. Winiarz, L. Zhang, M. Lal, C. S. Friend, and P. N. Prasad. *Chem. Phys.*, 245:417, 1999.
- [YDZ⁺98] P. Yang, T. Deng, D. Zhao, P. Feng, D. Pine, B. F. Chmelka, G. M. Whitesides, and G. D. Stucky. *Nature*, 282:2244, 1998.
- [YGH⁺95] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger. *Science*, 270:1789, 1995.
- [Yon63] Y. Yoneda. *Phys. Rev.*, 131:2010, 1963.
- [YS01] D. Q. Yang and E. Sacher. *J. Appl. Phys.*, 90:4768, 2001.
- [YS06] Z. Yuan and B. Su. *J. Mater. Chem.*, 16:663, 2006.
- [YSC07] J. G. Yu, Y. R. Su, and B. Cheng. *Adv. Funct. Mater.*, 17:2007, 2007.
- [ZB00] H. Zhang and J. F. Banfield. *J. Phys. Chem.*, 104:3481, 2000.
- [ZBT⁺99] V. Zaporozhchenko, K. Behnke, A. Thran, T. Strunskus, and F. Faupel. *Appl. Surf. Sci.*, 144-145:355, 1999.
- [ZE95] L. Zhang and A. Eisenberg. *Science*, 268:1728, 1995.

- [ZHF⁺98a] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky. *J. Am. Chem. Soc.*, 120:6024, 1998.
- [ZHF⁺98b] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky. *Science*, 279:548, 1998.
- [ZHZ⁺98] Y. Q. Zhua, W. K. Hsua, W. Z. Zhou, M. Terrones, H. W. Krotoa, and D. R. M. Walton. *Chem. Phys. Lett.*, 347:337, 1998.
- [ZSB⁺00] V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, K. Behnke, C. von Bechtolsheim, A. Thran, and F. Faupel. *Microel. Eng.*, 50:465, 2000.
- [ZWW98] Y. Zhang, T. Wada, and H. Wasabe. *J. Mater. Chem.*, 8:809, 1998.
- [ZY03] L. Zhang and J. C. Yu. *Chem. Commun.*, 2003:2078, 2003.
- [ZZK⁺05] M. Zúkalová, A. Zúkal, L. Kavan, M. K. Nazeeruddin, P. Liska, and M. Grätzel. *Nano Lett.*, 5:1789, 2005.
- [ZZT⁺06] Y. Zhao, J. Zhai, S. Tan, L. Wang, L. Jiang, and D. Zhu. *Nanotechnology*, 17:2090, 2006.

Veröffentlichungsliste

Veröffentlichungen zum Dissertationsthema

- G. Kaune, W. Wang, E. Metwalli, M. A. Ruderer, R. Roßner, S. V. Roth, P. Müller-Buschbaum: „Layered TiO₂:PVK nano-composite thin films for photovoltaic applications“ in *The European Physical Journal E* 26 (2008), 73-79.
- G. Kaune, M. A. Ruderer, E. Metwalli, W. Wang, S. Couet, K. Schlage, R. Röhlsberger, S. V. Roth, P. Müller-Buschbaum: „In situ GISAXS study of gold film growth on conducting polymer films“ in *ACS Applied Materials and Interfaces* 1 (2009), 353-360.
- J. Perlich, G. Kaune, M. Memesa, J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum: „Sponge-like structures for application in photovoltaics“ in *Philosophical Transactions of the Royal Society A* 367 (2009), 1783-1798.
- G. Kaune, M. Memesa, R. Meier, M. A. Ruderer, A. Diethert, S. V. Roth, M. D’Acunzi, J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum: „Hierarchically structured titania films prepared by polymer/colloidal templating“ in *ACS Applied Materials and Interfaces* 1 (2009), 2862-2869.
- G. Kaune, P. Müller-Buschbaum: „Gradient-doping of a conductive polymer film with a layer-by-layer approach“ in *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters* 4 (2010), 52-54.
- G. Kaune, M. Haese-Seiller, R. Kampmann, J.-F. Moulin, Q. Zhong, P. Müller-Buschbaum: „TOF-GISANS investigation of polymer infiltration in mesoporous TiO₂ films for photovoltaic applications“ in *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, DOI: 10.1002/polb.21964.

Weitere Veröffentlichungen

- E. Metwalli, S. Couet, K. Schlage, R. Röhlberger, V. Körstgens, M. Ruderer, W. Wang, G. Kaune, S. V. Roth, P. Müller-Buschbaum: „In situ GISAXS investigation of gold sputtering onto a polymer template“ in *Langmuir* 24 (2008), 4265-4272.
- W. Wang, K. Troll, G. Kaune, E. Metwalli, M. Ruderer, K. Skrabania, A. Laschewsky, S. V. Roth, C. M. Papadakis, P. Müller-Buschbaum: „Thin films of poly(N-isopropylacrylamide) end-capped with n-butyltrithiocarbonate“ in *Macromolecules* 41 (2008), 3209-3218.
- M. A. Ruderer, E. Metwalli, W. Wang, G. Kaune, S. V. Roth, P. Müller-Buschbaum: „Thin films of photoactive polymer blends“ in *ChemPhysChem* 10 (2009), 664-671.
- W. Wang, G. Kaune, J. Perlich, C. M. Papadakis, A. M. Bivigou Koumba, A. Laschewsky, K. Schlage, R. Röhlberger, S. V. Roth, R. Cubitt, P. Müller-Buschbaum: „Swelling and switching kinetics of gold coated end-capped poly(N-isopropylacrylamide) thin films“ in *Macromolecules* 43 (2010), 2444-2452.

Vorträge

- G. Kaune: „GISAXS characterisation of gold deposition on composite films for photovoltaics“, 3rd FRM-II Workshop on Neutron Scattering, Burg Rothenfels, 23. – 26. 7. 2007
- G. Kaune, J. Perlich, M. Memesa, S. V. Roth, J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum: „Creating nano-structured films from self-encapsulated inorganic-organic hybrid materials“, International Soft Matter Conference 2007, Aachen, 1. – 4. 10. 2007
- G. Kaune: „Anorganisch-organische Hybridmaterialien - Neue Lösungen für die Photovoltaik, Seminar „Struktur und Eigenschaften kondensierter Materie“, TU Chemnitz, 20. 11. 2007
- G. Kaune, M. A. Ruderer, E. Metwalli, R. Meier, W. Wang, S. Couet, K. Schlage, R. Röhlberger, S. V. Roth, P. Müller-Buschbaum: „Growth of metal thin films on conductive polymer surfaces“, DPG Frühjahrstagung, Dresden, 23. – 27. 3. 2009
- G. Kaune: „GISANS study of sponge-like TiO₂ structures for photovoltaic applications“, 4th FRM-II Workshop on Neutron Scattering, Burg Rothenfels, 15. – 18. 6. 2009

- G. Kaune, M. A. Ruderer, E. Metwalli, R. Meier, W. Wang, S. Couet, K. Schlage, R. Röhlberger, S. V. Roth, P. Müller-Buschbaum: „In-situ GISAXS study of gold film growth on a conductive polymer film“, XIV International Conference on Small-Angle Scattering, Oxford, 13. – 18. 9. 2009
- G. Kaune, M. A. Ruderer, E. Metwalli, R. Meier, W. Wang, S. Couet, K. Schlage, R. Röhlberger, S. V. Roth, P. Müller-Buschbaum: „In-situ GISAXS study of gold film growth on a conductive polymer film“, GISAS 2009, Hamburg, 20. – 23. 9. 2009
- G. Kaune, P. Lellig, J. Perlich, M. Rawolle, M. Miedermeier, M. Memesa, J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum: „Inorganic-organic hybrid films with integrated function“, Arbeitskreistreffen SPP 1181 „Nanomaterial“, Darmstadt, 9. 12. 2009

Posterbeiträge

- G. Kaune, M. Ruderer, P. Müller-Buschbaum: „Comparison between polymer-polymer and polymer-inorganic hybrid thin films for photovoltaic applications“, EUROMAT 2007, Nürnberg, 10. – 13. 9. 2007
- G. Kaune, W. Wang, E. Metwalli, M. Ruderer, K. Schlage, S. Couet, R. Röhlberger, S. V. Roth, P. Müller-Buschbaum: „Structure of gold films as contact material in organic photovoltaic devices“, HASYLAB Users' Meeting, Hamburg, 26. 1. 2008
- G. Kaune, J. Perlich, M. Ruderer, R. Meier, M. Memesa, J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum: „Structural investigation of thin polymer nanocomposite and blend films for photovoltaic applications“, International Symposium „Towards Organic Photovoltaics“, Linz, 6. – 8. 2. 2008
- G. Kaune, W. Wang, E. Metwalli, M. Ruderer, K. Schlage, S. Couet, R. Röhlberger, S. V. Roth, P. Müller-Buschbaum: „Structure of gold films as contact material in organic photovoltaic devices“, DPG Frühjahrstagung, Berlin, 25. – 29. 2. 2008
- G. Kaune, E. Metwalli, U. van Bürck, J.-F. Moulin, P. Müller-Buschbaum: „GISAXS study of layered TiO₂:polymer films for photovoltaic applications“, Deutsche Neutronenstreutagung 2008, Garching, 15. – 17. 9. 2008
- G. Kaune, M. Memesa, R. Meier, M. A. Ruderer, A. Diethert, J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum: „Preparation of hierarchically structured titania thin films by polymer templating“, Symposium „Frontiers in Polymer Science“, Mainz, 7. – 9. 6. 2009

Danksagung

Mein erster Dank gilt Prof. Dr. Peter Müller-Buschbaum für die freundliche Aufnahme in seine Gruppe, die Überlassung des Themas dieser Arbeit und die fachkundige Betreuung. Seine stets offene Tür, die fundierten Ratschläge und kritischen Beurteilungen sowie kontinuierliche Motivation waren eine wesentliche Stütze, ohne die das Gelingen der Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen wäre.

Großer Dank gebührt Prof. Dr. Jochen S. Gutmann vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung und den Mitgliedern seiner Gruppe für die hervorragende Zusammenarbeit. Mine Memesa und Philipp Lellig waren stets bereit, dringend benötigten Nachschub an Polymeren zu liefern und immer offen bei allen Fragen zur Chemie. Mine Memesa und Yajun Cheng sei auch für Durchführung von REM-Messungen gedankt und Maria D'Acunzi für die Synthese der PMMA-Partikel.

Ebenso gebührt mein Dank den Hamburgern von der BW4 Dr. Rainer Gehrke, Dr. Stephan V. Roth und Dr. Andreas Timmann für die zahlreichen Messzeiten und die Unterstützung bei der Arbeit am Instrument. Ebenso danke ich Prof. Dr. Ralf Röhlberger, Sebastien Couet und Dr. Kai Schlage für das zur Verfügung stellen der Sputterkammer sowie deren Betrieb während der Sputter-Nachtschichten.

Mein Dank gilt Prof. Dr. Peter Böni vom Lehrstuhl E21 für die Möglichkeit der Benutzung des Röntgendiffraktometers und des Röntgenreflektometers und insbesondere Barbara Russ für die immer vorhandene Hilfsbereitschaft bei technischen Fragen und uneigennützig Unterstützung bei Problemen.

Genauso gilt mein Dank Prof. Dr. Alexander Holleitner für die Möglichkeit der Messungen am REM und Peter Weiser für die technische Unterstützung.

Ganz besonders danke ich meinen Kollegen, die in den vergangenen drei Jahren die Zeit mit mir geteilt haben. Zunächst gilt mein Dank Jan Perlich, der mich in die Geheimnisse der Strukturierung von TiO_2 einweihte und ein immer hilfsbereiter Ansprechpartner bei allen Problemen war. Ein besonderer Dank gilt auch Matthias Ruderer für das viele Wis-

sen zu leitfähigen Polymeren und organischen Solarzellen, dass er mir überlassen hat. Für ihre Hilfsbereitschaft und das stets offene Ohr danke ich ebenfalls Dr. Ezzeldin Metwalli, Dr. Volker Körstgens, Robert Meier, Alexander Diethert und Mottakin Abul Kashem. Allen weiteren Mitgliedern von E13 danke ich ebenfalls für die angenehme Atmosphäre, die Hilfsbereitschaft und die vielen Anregungen.

Besonders sei noch einmal all jenen gedankt, mit denen ich zahlreiche Messzeiten in Hamburg, Garching und Grenoble verbracht habe. Ohne die hervorragende Teamarbeit wären viele der durchgeführten Experimente nicht möglich gewesen.

Für die Hilfe bei der Anfertigung dieses Manuskripts geht ein spezieller Dank an Monika Rawolle, Matthias Ruderer und Dr. Volker Körstgens.

Ein Dank geht auch an Josef Kaplonski für seine Hilfsbereitschaft bei allen technischen Fragen und Hochtemperaturproblemen.

Ganz herzlich danke ich meiner Familie für die Unterstützung und den Rückhalt in der Zeit der Anfertigung dieser Arbeit.

Für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Schwerpunktprogramms SPP 1181 „Nanomaterialien“ (MU1487/5) bedanke ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG).