



Entwicklung von mit Halbleiter-Nanopartikeln und Farbstoffmolekülen sensibilisierten Solarzellen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Daniel Ogermann
aus Düsseldorf

Düsseldorf, Januar 2012

Aus dem Institut für Physikalische Chemie
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. Karl Kleinermanns

Koreferent: Prof. Dr. Thomas J. J. Müller

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Januar 2012

Die hier vorliegende Arbeit habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder ähnlichen Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 19. Dezember 2011

Daniel Ogermann

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2007 bis Dezember 2011 am Institut für Physikalische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. Karl Kleinermanns angefertigt.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich zunächst ganz besonders bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Karl Kleinermanns für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und für die Ermöglichung dieser Dissertation bedanken. Er zeigt durch zahlreiche engagierte Diskussionen und hilfreichen Anregungen stets ein großes Interesse an dieser Arbeit.

Ich danke Prof. Dr. Thomas J. J. Müller für die Übernahme des Korreferats.

Ein großer Dank für die Aufnahme der TEM- und SEM-Bilder geht an Dr. Christian Lehmann, Axel Dreier und Hans Bongart vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr.

Besonders herzlich bedanke ich mich bei den Mitgliedern der Nanogruppe allen voran Thorsten Wilke und Dominika Radziejewski sowie den ehemaligen Mitgliedern Josefin Rolf und Ann-Kathrin Czarnetzke. Unsere gute, freundschaftliche Zusammenarbeit förderte in jeder Hinsicht diese Arbeit.

Weiterhin bedanke ich mich bei Tim Meyer und Roberto Menzel für die erfolgreichen Kooperationen auf dem Gebiet der farbstoffsensibilisierten Solarzellen.

Auch bei allen anderen Mitarbeitern der PC 1 (Lars Biemann, Markus Boning, Christian Brand, Michaela Braun, Laura Buschhaus, Matthias Busker, Gernot Engler, Thomas Häber, Katharina Hunger, Andreia Lotzwick, Dieter Marx, Brigitte Müller, Olivia Oeltermann, Anna Pfeifer, Benjamin Stuhlmann, Kai Seefeld) bedanke ich mich für ein angenehmes Arbeitsklima.

Besonders möchte ich hier Rolf Lindner und Klaus Kelbert danken, die stets ein offenes Ohr und meistens eine passende Lösung für mich parat hatten.

Katharina Hunger, Thorsten Wilke und Christian Brand möchte ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit danken. Auch die kritischen Anmerkungen zur Verständlichkeit und zum Inhalt des Textes haben mir beim Schreiben dieser Arbeit sehr weitergeholfen.

Ebenfalls richte ich meinen Dank an meinem Freundeskreis.

Ein unschätzbare Dank gilt meiner Familie für ihre sowohl finanzielle Unterstützung als auch jahrelange Motivation während meiner gesamten Studienzeit.

Inhalt

1	Einleitung	3
2	Theorie.....	9
2.1	Elektronen im Festkörper.....	9
2.2	Halbleiter.....	13
2.2.1	Elementhalbleiter.....	13
2.2.2	Dotierte Halbleiter.....	16
2.2.3	p-n Übergang.....	19
2.3	Quantenpunkte („quantum dots“)... ..	24
2.4	Solarzelle	28
2.4.1	Allgemein.....	28
2.4.2	Farbstoffsolarzelle (Grätzel-Zelle)	32
2.4.3	Quantenpunkt-Solarzellen.....	35
3	Experimentelle Ausstattung	37
3.1	UV/Vis-Absorptionsspektroskopie in Transmission	37
3.2	UV/Vis-Absorptionsspektroskopie in Reflexion	39
3.3	Transmissionselektronenmikroskopie	39
3.4	Rasterelektronenmikroskopie	41
3.5	Energiedispersive Röntgenanalyse.....	44
3.6	Wellenlängenabhängige Photon-zu-Elektron Umwandlungseffizienz.....	46
3.7	Füllfaktor und Gesamteffizienz	48
4	Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln	51
4.1	Anode	51
4.2	Kathode	58
4.3	Elektrolyte	59
4.4	Sensibilisierung mit Quantenpunkten.....	64
4.4.1	Präparation.....	64

Inhalt

4.4.2	Cadmiumselenid.....	67
4.4.3	Cadmiumoxid.....	88
4.4.4	Cadmiumsulfoselenid	90
4.4.5	Cadmiumtellurid.....	107
4.4.6	Cadmiumsulfotellurid.....	119
4.4.7	Bleisulfid	126
4.4.8	Antimonsulfid	129
4.4.9	Indiumsulfid.....	132
4.4.10	Bismutsulfid.....	136
4.4.11	Blei-, Antimon-, Indium-, Bismutselenid	139
4.4.12	Zinkselenid.....	151
5	Solarzellen mit organischen Farbstoff-Derivaten	155
6	Veröffentlichungen.....	159
6.1	CdS _x Se _y /TiO ₂ solar cell prepared with sintered mixture deposition	159
6.2	Phenothiazinyl Rhodanylidene Merocyanines for Dye-Sensitized Solar Cells	176
6.3	New 1,3-Thiazole Based Donor-Acceptor Dyes: Characterization, Quantum Chemical Calculations and Test as Sensitizers for DSSC	199
7	Zusammenfassung.....	223
8	Summary.....	227
9	Anhang.....	231
9.1	Chemikalienliste	231
9.2	Abkürzungsverzeichnis.....	233
9.3	Physikalische Fundamentalkonstanten ⁽²⁵⁾	236
9.4	Abbildungsverzeichnis.....	236
9.5	Tabellenverzeichnis.....	241
10	Literaturverzeichnis	243

1 Einleitung

Der Umweltschutz und die Abwehr des drohenden Klimakollapses sind zentrale Herausforderungen des 21. Jahrhunderts. Um den Anstieg der globalen Temperatur auf höchstens 2°C in diesem Jahrhundert zu begrenzen, müssen sowohl wirtschaftlich aufstrebende Schwellenländer wie Indien oder Brasilien ihre Kohlenstoffdioxidemissionen reduzieren, als auch große Industrieländer, hier sind die USA und Deutschland zu nennen, die Freisetzung von Treibhausgasen limitieren. Zum Erreichen dieser Anforderungen müssen alternative Energiequellen für Kohle, Öl und Gas gefunden werden. Neben der Energiegewinnung aus Wind, Wasser und Biomasse stellt die Solarenergie eine große Chance dar. Die Sonne stellt 10.000 Mal mehr Energie zur Verfügung als der tägliche globale Gesamtverbrauch benötigt. Diese solare Energie kann sowohl in Wärme als auch in Elektrizität umgewandelt werden. Photovoltaische Zellen bilden bei der Gewinnung von Elektrizität aus Sonnenlicht die Schlüsselposition. Über die letzten Jahre zeigte die Entwicklung und Anwendung von photovoltaischen Zellen, die üblicherweise aus hochreinem, kristallinem oder amorphem Silizium bestehen, ein starkes exponentielles Wachstum. Im Jahr 2008 wurden weltweit Photovoltaiksysteme installiert, die über 6 GW Energie liefern können.⁽¹⁾ Dieser Wert entspricht der Strommenge, die fünf bis sechs gewöhnliche Kohle- oder Kernkraftwerke erzeugen können. Die Photovoltaik verabschiedet sich somit immer schneller von dem Vorurteil, ein Anwendungsgebiet mit geringen Energiebeträgen zu sein. Aufgrund der hohen Produktionskosten können die Festkörper-Übergangssolarzellen jedoch nicht mit den Energiekosten aus nicht-erneuerbaren Ressourcen konkurrieren. Es ist daher von großem Interesse, weitere Fortschritte in Forschung und Entwicklung für neue photovoltaische Zellen zu erzielen, um zum einen die Effizienzen zu verbessern und gleichzeitig die Kosten der Produktion zu reduzieren.

Bei den meisten photovoltaischen Systemen (ca. 85 %⁽¹⁾), die zurzeit auf dem Markt sind, handelt es sich um mono- oder polykristalline p-n Übergangssolarzellen. Diese Solarzellen werden auch als Zellen der ersten Generation bezeichnet. Der hohe benötigte Reinheitsgrad des Siliziumkristalls, die hohen Produktionstemperaturen und die große Menge an Material, die für die Herstellung der Wafer-Elemente nötig ist, sind wichtige Kostenfaktoren.

Photovoltaische Zellen der zweiten Generation basieren auf dünnen Schichten, die sich zwischen einem elektrisch leitfähigen, transparenten Substrat und einer Gegenelektrode befinden. Die üblichen auf dem Markt befindlichen Zellen zweiter Generation (ca. 15 %⁽¹⁾) besitzen meist dünne Schichten aus CdTe, CuInS₂, CuInSe₂ oder CuInGaSe₂.

Aufgrund mäßiger Absorptionskoeffizienten der Rutheniumkomplexe ($\epsilon \leq 20.000 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$) fiel in den letzten Jahren verstärkt der Blick auf organische, metallfreie Donor-Akzeptor-Farbstoffe, deren Absorptionseigenschaften (hoher Absorptionskoeffizient) durch ein geschicktes Design eingestellt werden können. In der Literatur haben sich vor allem elektronenreiche Arylamine ^{(7) (8) (9) (10)}, Cumarinderivate ⁽¹¹⁾ wie auch Perylene ⁽¹²⁾ als Donoreinheit ausgezeichnet, die über Spacereinheiten mit der Akzeptoreinheit wie Cyanacrylsäure oder Rhodaninessigsäure verknüpft sind. Das Potential dieser Farbstoffe soll am Beispiel des Indolinfarbstoff D102 (Abbildung 1.2) gezeigt werden. Der Farbstoff D102 ($\epsilon = 55.800 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ bei 491 nm) besitzt einen viermal so großen Absorptionskoeffizienten wie der Rutheniumkomplex N3 ($\epsilon = 13.900 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ bei 541 nm) und die sensibilisierte Solarzelle eine Effizienz von 4,1 % im direkten Vergleich zu 6,3 % für den Farbstoff N3. ⁽¹³⁾

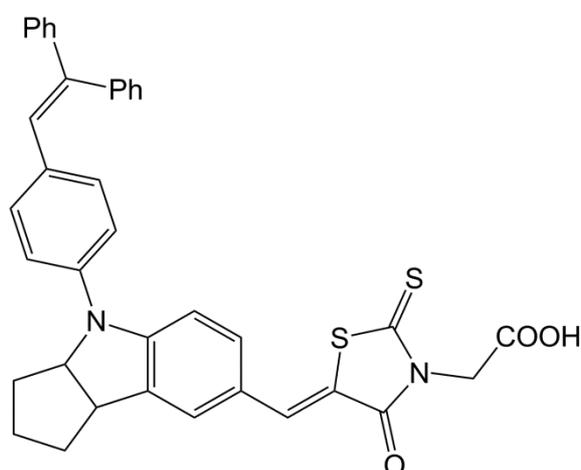
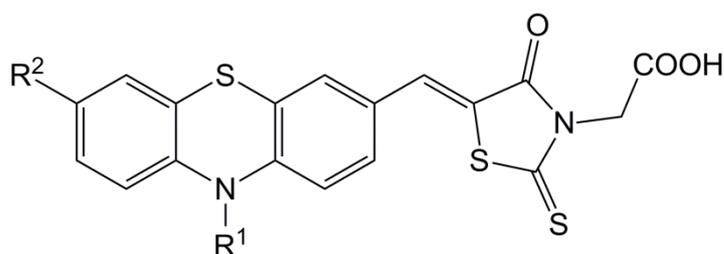


Abbildung 1.2: Indolin D102.

Als Akzeptoreinheit im Indolin D102 fungiert Rhodaninessigsäure. Diese Einheit bildet mit dem elektronenreichen Heterozyklus Phenothiazin als Donor eine weitere interessante Farbstoffspezies auf dem Gebiet der DSSC (Abbildung 1.3).



$R^1 = n\text{-Hexyl, 2-Decyltetradecyl}$

$R^2 = \text{H, Br, CN, } p\text{-Tolyl, 10-(n-Hexyl)-10H-phenothiazin-3-yl, 10H-Phenothiazin-10-yl, 9H-Carbazol-9-yl, Pyrrolidin-1-yl}$

Abbildung 1.3: Phenothiazin-Rhodaninessigsäure-Farbstoffderivate.

Einleitung

Durch elektronenschiebende oder elektronenziehende Substituenten an Position R^2 kann die Lage der Absorptionsbanden beeinflusst werden. Für die Anwendung in DSSCs sind besonders Farbstoffderivate interessant, deren Absorption weit in den roten Spektralbereich reicht, um das einstrahlende Sonnenlicht optimal für die Umwandlung in elektrischen Strom auszunutzen. Die in dieser Arbeit auf ihre photovoltaische Leistungsfähigkeit untersuchten Phenothiazin-Merocyanin-Diaden, die im Institut für Organische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (*Prof. Dr. Thomas J. J. Müller*) synthetisiert und charakterisiert wurden, zeichnen sich durch unterschiedliche elektronenreiche Substituenten (R^2) der Phenothiazin-Donoreinheit aus. Der elektronenschiebende Charakter dieser Substituenten sowie die Verlängerung des konjugierten π -Systems haben einen maßgeblichen Einfluss auf die Effizienz der Solarzellen.

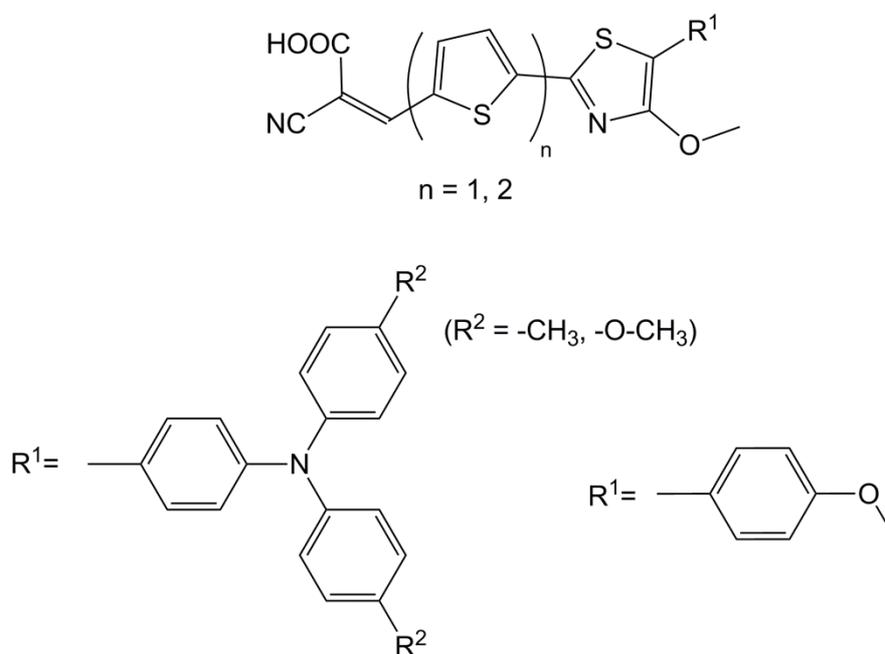


Abbildung 1.4: 1,3-Thiazol Farbstoffderivate mit Triarylamin-/ 4-Methoxyphenyl-Substituenten.

Im Rahmen einer Kooperation mit dem Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena (*Prof. Dr. R. Beckert*) wurden DSSCs mit neuartigen Donor-Akzeptor-Farbstoffderivaten, die auf dem Heterozyklus 1,3-Thiazol basieren, präpariert und auf ihre photovoltaischen Eigenschaften untersucht (Abbildung 1.4). Die optischen Eigenschaften dieser organischen Sensibilisatoren können durch die Modifikation der konjugierten π -Brücke zwischen dem Donor- und dem Akzepterteil des Farbstoffmoleküls beeinflusst werden. Thiophene und korrespondierende Derivate wie Bithiophene sind hier von Vorteil, da sie im Gegensatz zu konjugierten Doppelbindungen keine cis-trans Isomerisierung oder Oxidationsreaktionen

eingehen.⁽¹⁴⁾ In diesem Zusammenhang wurden anstelle der üblichen Thiophene unkonventionelle 1,3-Thiazole verwendet, um Donor-Akzeptor-Farbstoffe mit einem hohen Absorptionskoeffizienten und einer langwelligen Absorption zu synthetisieren. Während zwei verschiedene Triarylamineinheiten als auch eine 4-Methoxyphenyl-Einheit als Elektronendonator fungieren, dient 2-Cyanoacrylsäure als Elektronenakzeptor. Gleichzeitig kann die Carboxyl-Gruppe der 2-Cyanoacrylsäure an die Titandioxid-Oberfläche binden.

Das Konzept der DSSC kann auch auf Quantenpunkte („quantum dots“, QD) übertragen werden. Das Titandioxid wird bei der QDSC („Quantum Dot Solar Cell“) nicht mit einem organischen Farbstoff, sondern mit Halbleiter-Quantenpunkten sensibilisiert. Während der letzten Jahre wurden verschiedene Typen von Quantenpunkten synthetisiert und charakterisiert, wie InP-⁽¹⁵⁾, PbS-^{(16) (17)}, Bi₂S₃-^{(16) (18)}, InAs-⁽¹⁹⁾, CdS-^{(16) (20)}, CdSe-^{(21) (22)}, CdTe-Nanopartikel⁽²³⁾. Die Absorption dieser Halbleiter-Quantenpunkte liegt im sichtbaren Bereich des Solarspektrums und kann über die Größe der Partikel kontrolliert werden. Diese Eigenschaft macht sie für die Anwendung in Solarzellen besonders interessant.

In dieser Arbeit wird das neuartige Konzept der „Sintered Mixture Deposition (SMD)“ vorgestellt. Diese Präparationsmethode der QDSCs ist im Vergleich zu den in der Literatur bekannten Verfahren wie der direkten Adsorption⁽²⁴⁾ oder dem Anbinden der QDs über ein Linkermolekül⁽²²⁾ einfacher, vielseitiger und reproduzierbarer. Es ist sowohl möglich, die Größe der Quantenpunkte als auch ihre Quantität in der Titandioxid-Schicht genau einzustellen. Die SMD-Methode wurde bei Selen, Tellur und Schwefel basierenden Nanopartikel angewendet, die selbst synthetisiert und mittels Absorptionsspektroskopie und Elektronenmikroskopie charakterisiert wurden. Die resultierenden Solarzellen wurden auf ihre wellenlängenabhängigen Photon-zu-Elektron Umwandlungseffizienzen („Incident photon-to-current Efficiency“, IPCE) untersucht. Für die leistungsstärksten QDSCs wurden ebenfalls die Füllfaktoren und die Gesamteffizienzen bei einer sonnenähnlichen Bestrahlung ermittelt.

2 Theorie

Im Fokus dieser Arbeit stehen Solarzellen, die sowohl mit organischen Farbstoffmolekülen („dye sensitized solar cell“, DSSC) als auch mit anorganischen, nanoskalaren Halbleiter-Quantenpunkten („quantum dots solar cell“, QDSC) sensibilisiert werden. Die theoretischen Grundlagen der Funktionsweise von herkömmlich genutzten Silizium-Solarzellen sowie DSSCs und QDSCs werden im folgenden Kapitel kurz erläutert. Die Konzepte von Halbleiter und Quantenpunkten sind in verschiedenen Lehrbüchern detailliert dargestellt.^{(25), (26), (27), (28)} Es soll auch hier ein kurzer Überblick gegeben werden.

2.1 Elektronen im Festkörper

Bei der Betrachtung von Elektronen in Festkörpern können die Elektronen zwei unterschiedlichen Kategorien zugeordnet werden. Zum einen spricht man von lokalisierten Elektronen, welche fest um den Atomkern positioniert sind. Diese Art von Elektronen findet man vor allem in den inneren Schalen eines Atoms. Zum anderen können Elektronen auch delokalisiert vorliegen. Diese Elektronen können sich aufgrund ihrer schwachen Bindung zu ihrem Atom und der aus der Heisenbergschen Unschärferelation resultierenden großen kinetischen Energie frei im Festkörper bewegen. Meist sind delokalisierte Elektronen in den äußeren Schalen eines Atoms zu finden. Man spricht auch von Valenzelektronen. Sie sind verantwortlich für die elektrische Leitfähigkeit eines Festkörpers und ihr Auftreten ist ein charakteristisches Merkmal für Metalle.

Ein einfaches Modellsystem zur quantenmechanischen Beschreibung eines freien Elektrons bietet das Teilchen im Kasten. In einem eindimensionalen Potentialkasten ist die Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x) \cdot \psi = E \cdot \psi \quad (2.1)$$

(\hbar : reduzierte Planck-Konstante, m: Masse, ψ : Wellenfunktion,
V: potentielle Energie, E: Energie)

Theorie

mit den dazugehörigen Energieeigenwerten E_n :

$$E_n = \frac{h^2}{2m} \cdot \left(\frac{n}{2L}\right)^2, n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.2)$$

(h: Planck-Konstante, L: Länge des Kastens)

Nach dem Pauli-Prinzip kann jeder Energiezustand mit höchstens zwei Elektronen besetzt werden, die einen entgegengesetzten Spin besitzen. Wenn N Elektronen in diesem Modell verteilt werden, so ist das höchste Energieniveau, das bei minimaler Gesamtenergie besetzt ist, das Fermi-Niveau mit der Quantenzahl $n = N/2$. Es folgt aus Gleichung (2.2) für die Fermi-Energie E_F der Ausdruck:

$$E_F = \frac{h^2}{2m} \cdot \left(\frac{N}{4L}\right)^2. \quad (2.3)$$

Bei der Fermi-Energie befindet sich das höchste Energieniveau, bei dem, im Falle einer Temperatur $T = 0$ K, alle Energieniveaus $E < E_F$ voll besetzt sowie $E > E_F$ leer sind. Für die Gesamtenergie aller Elektronen E_{total} gilt demnach:

$$E_{\text{total}} = 2 \cdot \sum_{n=1}^{\frac{N}{2}} E_n = \frac{h^2}{m} \cdot \left(\frac{1}{2L}\right)^2 \cdot \sum_{n=1}^{\frac{N}{2}} n^2. \quad (2.4)$$

Falls N große Werte annimmt, ergibt sich für die Gesamtenergie aller Elektronen E_{total} mit dem Ausdruck $\sum_{n=1}^{\frac{N}{2}} n^2 = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{N}{2}\right)^3$ (2.5) die Beziehung

$$E_{\text{total}} = \frac{h^2}{3m} \cdot \left(\frac{1}{2L}\right)^2 \cdot \left(\frac{N}{2}\right)^3 \quad (2.6)$$

mit der mittleren Energie pro Elektron von

$$\bar{E}_{\text{KIN}} = \frac{1}{N} E_{\text{total}} = \frac{h^2}{6m} \cdot \left(\frac{N}{4L}\right)^2 = \frac{1}{3} E_F. \quad (2.7)$$

Die Zahl der möglichen Energiezustände pro Energieeinheit bezeichnet man als Zustandsdichte $D(E)$. Aus Gleichung (2.2) geht hervor, dass die Zahl der Zustände n eine große Zahl darstellt:

$$n(E_n) = \sqrt{\frac{2m \cdot E_n}{h^2}} \cdot 2L. \quad (2.8)$$

Durch eine kontinuierliche Verteilung können die diskreten Energiewerte angenähert werden. Die Zustandsdichte $D(E)$ im eindimensionalen Fall lautet demnach:

$$D(E_n) = \frac{dn}{dE_n} = \frac{L}{h} \cdot \sqrt{\frac{2m}{E_n}}. \quad (2.9)$$

Analog erfolgt das Herleiten der Zahl der Zustände $Z(E_n)$ und Zustandsdichte $D(E_n)$ im dreidimensionalen Potentialkasten. Die Zahl Z aller möglichen Zustände bis zu der Energie E_n lautet in diesem Fall:

$$Z(E_n) = \frac{L^3}{6\pi^2} \cdot \left(\frac{2m \cdot E_n}{\hbar^2}\right)^{3/2}. \quad (2.10)$$

Dementsprechend gilt im dreidimensionalen Potentialkasten analog zu der Gleichung (2.9) die Zustandsdichte:

$$D(E_n) = \frac{dZ}{dE_n} = \frac{L^3}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \sqrt{E_n}. \quad (2.11)$$

Die Zustandsdichte steigt somit proportional zu $\sqrt{E_n}$. Im eindimensionalen Fall (2.9) nimmt die Zustandsdichte mit $1/\sqrt{E_n}$ ab. Anders gesagt, im eindimensionalen Fall steigt der Abstand der benachbarten Zustände mit E_n , während dieser Abstand in dreidimensionalen Fall mit wachsender Energie sinkt.

Auch in dreidimensionalen Potentialkasten kann eine Aussage über die Lage der Fermie-Energie E_F getroffen werden. Da jeder Zustand aufgrund der Spinartung doppelt mit Elektronen besetzt wird, sind bei $T = 0$ K bis zur Fermi-Energie E_F $N/2$ Zustände besetzt. Es gilt mit der Elektronendichte $n_e = N/V = N/L^3$ (Anzahl der Elektronen pro Volumeneinheit) folgender Ausdruck für die Fermi-Energie E_F (aus Gleichung (2.10)):

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_e)^{2/3}. \quad (2.12)$$

Die Gesamtenergie der Elektronen E_{total} ist gegeben als

$$E_{\text{total}} = 2 \cdot \int_0^{E_F} D(E_n) \cdot E_n dE_n = \frac{L^3 m^{3/2}}{2 \cdot \pi^2 \cdot \hbar^3} \cdot E_F^{5/2} = \frac{3}{5} N \cdot E_F. \quad (2.13)$$

Die mittlere Energie pro Elektron bei $T = 0$ K ist folglich:

$$\bar{E}_{\text{KIN}} = \frac{1}{N} E_{\text{total}} = \frac{3}{5} E_F. \quad (2.14)$$

In einem freien Elektronengas ist es möglich, dass die Elektronen mit den Atomen des Festkörpers zusammenstoßen. Bei diesen inelastischen Stößen kann pro Stoß die Energie ΔE abgegeben oder

Theorie

aufgenommen werden. Die Wahrscheinlichkeit W gibt nun an, ob ein Elektron bei diesem inelastischen Stoß von einem Zustand E in den Zustand $E+\Delta E$ übergeht:

$$W = f(E) \cdot [1 - f(E + \Delta E)] \cdot p(\Delta E) . \quad (2.15)$$

Der erste Faktor $f(E)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Elektron die Energie E besitzt, der zweite Faktor die Wahrscheinlichkeit, ob der Zustand $E+\Delta E$ frei ist, und der dritte Faktor nennt die Wahrscheinlichkeit, dass das Atom, mit dem das Elektron stößt, eine Energie $\geq \Delta E$ besitzt. Die Wahrscheinlichkeit für den umgekehrten Fall W' , dass heißt, Energie wird bei dem Stoß abgegeben ($E+\Delta E \rightarrow E$), ist entsprechend

$$W' = f(E + \Delta E) \cdot [1 - f(E)] \cdot p(0) . \quad (2.16)$$

Die Zustandsverteilung der Atomzustände kann im thermischen Gleichgewicht mit der Boltzmann-Verteilung in Beziehung gesetzt werden:

$$\frac{p(\Delta E)}{p(0)} = e^{-\Delta E/k_B T} . \quad (2.17)$$

(k_B : Boltzmann-Konstante)

Da im stationären Zustand die Situation $W = W'$ gilt, ergibt sich der Zusammenhang:

$$\frac{f(E+\Delta E)}{1-f(E+\Delta E)} \cdot \frac{1-f(E)}{f(E)} = e^{-\Delta E/k_B T} . \quad (2.18)$$

Die Beziehung (2.18) ist erfüllt, wenn mit einer Konstante C gilt:

$$\frac{1-f(E)}{f(E)} = C \cdot e^{E/k_B T} . \quad (2.19)$$

Durch Umformungen ergibt sich:

$$f(E) = \frac{1}{C \cdot e^{E/k_B T} + 1} . \quad (2.20)$$

Bei der Fermi-Energie E_F sind, wie oben schon erwähnt, bei $T = 0$ K die Hälfte aller Zustände besetzt. Hier gilt die Forderung, dass $f(E_F) = \frac{1}{2}$ betragen muss. Aus diesem Ansatz kann die Konstante C bestimmt werden:

$$f(E_F) = \frac{1}{2} = \frac{1}{C \cdot e^{E_F/k_B T} + 1} \Leftrightarrow C = e^{-E_F/k_B T} . \quad (2.21)$$

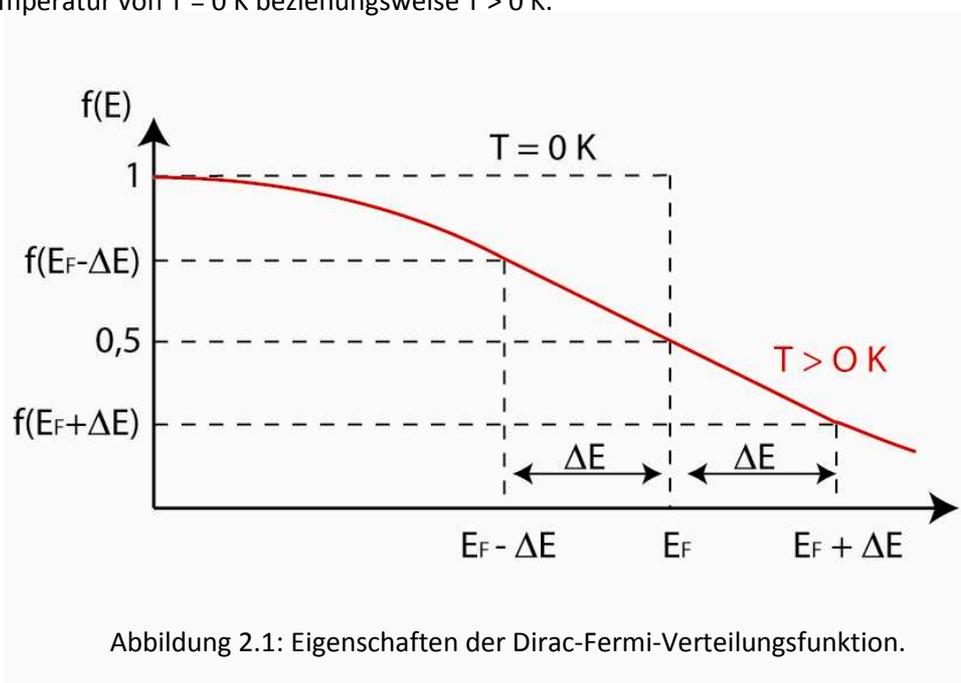
Die Konstante C wird in Gleichung (2.20) ersetzt und man erhält den Ausdruck der Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion (Fermifunktion). Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, ob ein Zustand der Energie E bei einer Temperatur T mit Elektronen besetzt ist:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} \quad (2.22)$$

Die Elektronendichte N_e im Energieintervall $E = 0$ bis $E = E_{\max}$ ist somit definiert als

$$N_e = 2 \cdot \int_0^{E_{\max}} D(E) \cdot f(E) dE. \quad (2.23)$$

Abbildung 2.1. zeigt den graphischen Verlauf und somit auch die Eigenschaften der Fermifunktion bei einer Temperatur von $T = 0 \text{ K}$ beziehungsweise $T > 0 \text{ K}$.



2.2 Halbleiter

2.2.1 Elementhalbleiter

In einem Metall sind die Atome dreidimensional aufgebaut. Da die Bindungorbitale sich über die gesamte Probe erstrecken, wird als Vereinfachung eine unendliche, eindimensionale Kette an Atomen betrachtet. Jedes Atom bringt ein $1s$ -Orbital mit, das eine bestimmte Energie E besitzt. Kommt nun ein zweites Atom hinzu, überlappt sein Orbital mit dem Nachbarorbital und es entsteht ein bindendes und anti-bindendes Molekülorbital. Es lässt sich somit verallgemeinern, dass bei der Überlappung von N Atomorbitalen N Molekülorbitale entstehen. Der Energieabstand dieser Molekülorbitale wird bei zunehmender Anzahl der Atome immer kleiner. Bei einer unendlichen

Theorie

Anzahl an Molekülorbitalen wird der Abstand der Energieniveaus unendlich klein. Dieser Zustand wird als Band bezeichnet. Die Bänder, die durch (s,s)-Überlappung gebildet werden, nennt man s-Bänder. Dementsprechend spricht man bei (p,p)-Überlappung von p-Bändern. Liegen die s-Atomorbitale energetisch niedriger als die p-Atomorbitale entsteht zwischen s- und p-Band eine Energielücke. Den Bereich, der mit Elektronen besetzt ist, nennt man Valenzband (VB), den Bereich ohne Elektronen bezeichnet man als Leitungsband (LB). Bei einwertigen Metallen ist nur die unterste Hälfte des höchst besetzten Energiebandes mit Elektronen gefüllt. Die unbesetzten Niveaus liegen sehr dicht über dem obersten besetzten Niveau (Fermi-Niveau). Man braucht also nur eine sehr geringe Energie, um die Elektronen anzuregen. Diese leicht beweglichen Elektronen sind Grund für die gute Leitfähigkeit dieser Metalle. Wenn jedes Atom zwei Elektronen zur Verfügung stellt, werden 2N Elektronen auf N Molekülorbitale des s-Bandes verteilt. Dieses s-Band ist somit komplett gefüllt. Das Fermi-niveau liegt jetzt am oberen Rand des Valenzbandes. Beträgt die Energiedifferenz zwischen Leitungs- und Valenzband weniger als 0,5 eV, ist die Bandlücke so gering, dass die Elektronen in das Leitungsband gelangen können. Man spricht hier von einem Leiter. Im Fall des Berylliums überlappt das p-Band das s-Band. Die Elektronen können daher leicht aus dem gefüllten 2s-Band in die leeren Orbitale des p-Bandes angeregt werden. Trotz des gefüllten s-Bandes ist Beryllium somit ein elektrischer Leiter.

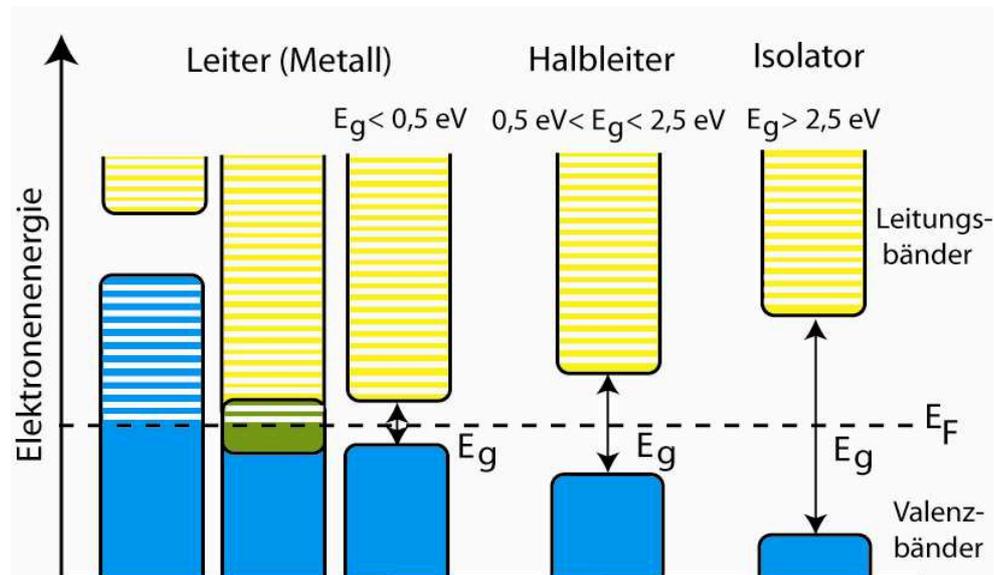


Abbildung 2.2: Bandschema von Leitern, Halbleitern und Isolatoren.

Folglich kann auch der Fall eintreten, dass die Bänder nicht überlappen und zwischen dem Valenzband und dem Leitfähigkeitsband eine Energielücke von $E_g > 2,5 \text{ eV}$ existiert. Hier ist der Energieabstand zu groß, um Elektronen ins Leitungsband anzuheben, und man spricht von einem Isolator. Ein Wandern der Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband findet dann nicht statt.

Anders verhält es sich bei Halbleitern. Es ist grundsätzlich festzuhalten, dass sie wie Isolatoren bei der Temperatur $T = 0 \text{ K}$ ein voll besetztes Valenzband und ein leeres Leitungsband besitzen. Jedoch ist die Bandlücke der Halbleiter E_g um einiges kleiner als bei Isolatoren. Es ist möglich, Elektronen ins Leitungsband anzuheben und Löcher im Valenzband zu erzeugen ($0,5 \text{ eV} < E_g < 2,5 \text{ eV}$). Durch thermische Anregung können genügend bewegliche Ladungsträger gebildet werden. Die Bandlücke kann überwunden werden, da die Energiedifferenz der Bandlücke bei Halbleitern nicht größer als $k_B T$ ist. Bei Eigenhalbleitern nimmt daher die elektrische Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zu. Die Abbildung 2.2 zeigt schematisch die Bändermodelle für einen Leiter (Metall), Halbleiter sowie Isolator.

Analog zu den Ergebnissen im Kapitel 2.1, lässt sich die Elektronendichte $n_{LB}(E)$ im Leitungsband aus dem Produkt von Zustandsdichte $D_{LB}(E)$ und der Fermi-Verteilung $f_{LB}(E)$ ermitteln. Der Ausdruck wird mit dem Faktor 2 multipliziert, um die Zahl der möglichen Spinorientierungen zu berücksichtigen.

$$n_{LB}(E) = 2 \cdot D_{LB}(E) \cdot f_{LB}(E) \quad (2.24)$$

Analog zur Gleichung (2.11) folgt für die Zustandsdichte $D(E)$ im Leitungsband:

$$D_{LB}(E) = \frac{V}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \sqrt{(E - E_L)}. \quad (2.25)$$

Da der Bandabstand E_g bei Halbleitern meist groß gegenüber $k_B T$ ist, gilt $(E - E_F) \gg k_B T$ und somit für die Fermi-Verteilung im Leitungsband der Ausdruck:

$$f_{LB}(E) \approx e^{(E_F - E)/k_B T}. \quad (2.26)$$

Für genügend tiefe Temperaturen ergibt sich für die räumliche Elektronendichte im Leitungsband n_{LB} die Beziehung:

$$n_{LB}(E) = \frac{2}{V} \cdot \int_{E_L}^{\infty} D_{LB}(E) \cdot f_{LB}(E) dE = 2 \cdot \left(\frac{m_e^*}{2 \cdot \pi \cdot \hbar^2} \cdot k_B T\right)^{3/2} \cdot e^{-(E_L - E_F)/k_B T}. \quad (2.27)$$

Mit $n_0 = 2 \cdot \left(\frac{m_e^* \cdot k_B T}{2 \cdot \pi \cdot \hbar^2}\right)^{3/2}$ (2.28) als kritische Elektronendichte, gilt:

$$n_{LB}(E) = n_0 \cdot e^{-(E_L - E_F)/k_B T}. \quad (2.29)$$

Die effektive Masse des Elektrons m_e^* berücksichtigt indirekt die Wirkung des Kristallpotentials auf die kinetische Energie und Bewegung der Elektronen.

Analog zur Elektronendichte im Leitungsband kann die Dichte der Löcher im Valenzband p_{VB} ermittelt werden. Hierbei wird der Fall $E_F \gg k_B T$ betrachtet.

$$p_{VB}(E) = p_0 \cdot e^{-(E_F - E_V)/k_B T} \quad (2.30)$$

$$\text{mit } p_0 = 2 \cdot \left(\frac{m_p^* \cdot k_B T}{2 \cdot \pi \cdot \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (2.31)$$

Mit der Neutralitätsbedingung $n_{LB} = p_{VB}$, dass heißt es entstehen gleich viele Löcher im Valenzband wie Elektronen ins Leitungsband angehoben werden, gilt:

$$\frac{p_0}{n_0} = e^{+(2 \cdot E_F - E_V - E_L)/k_B T} \quad (2.32)$$

Umformen nach E_F ergibt den Ausdruck:

$$E_F = \frac{1}{2} \cdot (E_L + E_V) + \frac{1}{2} \cdot k_B T \cdot \ln \frac{p_0}{n_0} \quad (2.33)$$

Die Fermi-Energie E_F liegt bei $T = 0$ K in der Mitte der verbotenen Zone zwischen Valenz- und Leitungsband. Hier sind die Zustandsdichten Null. Falls der Fall $m_p^* > m_e^*$ gilt, nimmt E_F mit steigender Temperatur zu.

Für die intrinsische (ohne äußere Ursachen oder Beeinflussung vorliegende) Ladungsträgerdichte n_i bei $E_g \gg k_B T$ ergibt sich der folgende Zusammenhang:

$$n_i = \sqrt{n_{LB} \cdot p_{VB}} = (m_e^* \cdot m_p^*)^{3/4} \cdot 2 \cdot \left(\frac{k_B T}{2 \cdot \pi \cdot \hbar^2} \right)^{3/2} \cdot e^{-E_g/(2k_B T)} \quad (2.34)$$

2.2.2 Dotierte Halbleiter

Eine andere Methode Halbleitereigenschaften hervorzurufen ist die „Verunreinigung“ von reinen Materialien mit Elementen, die weniger oder mehr Elektronen besitzen. Diesen Vorgang nennt man Dotieren. Technisch ist dies durch die Methode der Ionen-Implantation oder durch die thermische Verdampfung der Fremdatome auf dem reinen Halbleiterkristall mit anschließender Verteilung (Diffusion) im Kristall möglich. Die Fremdatome können bei der Dotierung sowohl in Zwischengitterplätzen als auch in regulären Gitterplätzen eingebaut werden. Trotz der geringen relativen Konzentration dieser Fremdatome (10^{-8} bis 10^{-4}) sind die Veränderungen der Eigenschaften enorm. Wird beim Dotieren eine negative Ladung eingebracht, spricht man von einem n-Halbleiter, während bei einer positiven Ladung die Bezeichnung p-Halbleiter bekannt ist.

2.2.2.1 Donatoren und n-Halbleiter

Im Fall der n-Halbleiter werden in das Kristallgitter eines vierwertigen Materials wie Silizium oder Germanium fünfwertige Fremdatome (z.B. Phosphor oder Arsen) eingebaut (Abbildung 2.3). Das Silizium kann mit den Fremdatomen höchstens vier kovalente Bindungen eingehen. Schwache Coulombkräfte führen dazu, dass eine relativ geringe Energie genügt, um diese überschüssigen Elektronen aus dem Fremdatom zu lösen und als freien Ladungsträger zu betrachten. Sie sind über viele Gitteratome delokalisiert. Man spricht in diesem Fall von einem Donator und bezeichnet den dotierten Halbleiter wegen den zusätzlichen Ladungselektronen als n-Halbleiter.

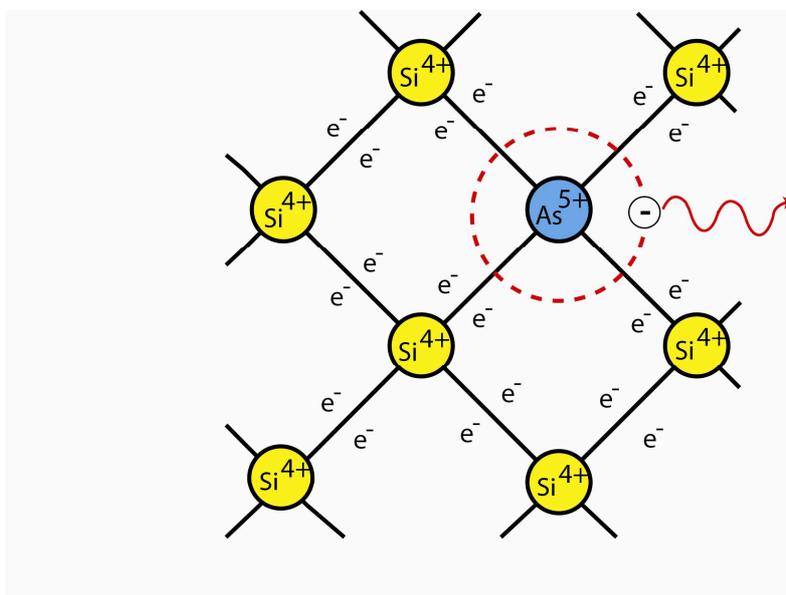


Abbildung 2.3: Dotierung zum n-Halbleiter.

Wie in Abbildung 2.4 anschaulich gezeigt, liegen die Energieniveaus des Donators dicht an der Leitungsbandkante des Halbleiters. Wichtig ist in diesem Zusammenhang zu erwähnen, dass im Gegensatz zum freien Elektronengas diese Zustände nur mit einem Elektron besetzt werden können. Daher gilt für die Elektronendichte $n_D(E)$ in den Energiezuständen der Donatoren die Beziehung:

$$n_D(E) = 1 \cdot \int_{E_D}^{\infty} D(E) \cdot f(E) dE . \quad (2.35)$$

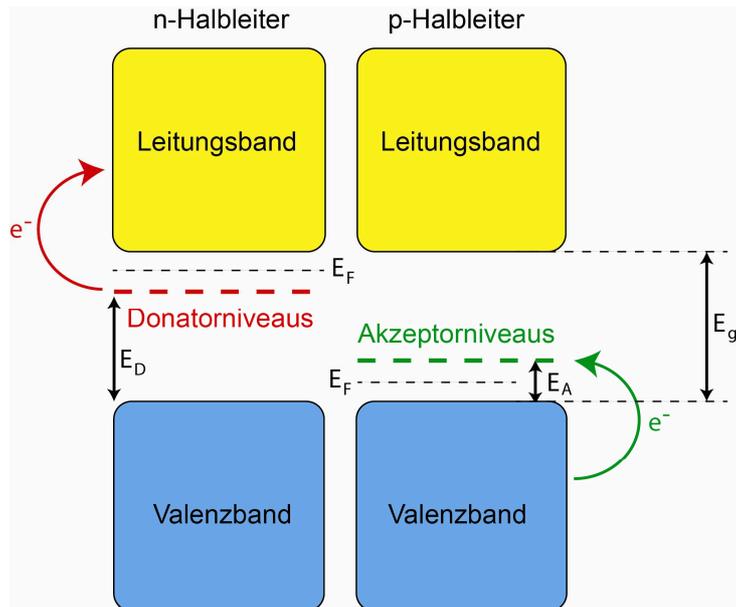


Abbildung 2.4: Schema für n- / p-Halbleiter.

Wegen des geringen Energieunterschiedes zwischen E_D und E_g kann das Elektron dieser Atome leicht ins Leitungsband abgehoben werden können. Ein Teil der Donatorenatome ist demnach ionisiert. Die Konzentration (Dichte) der Donatoratome N_D ist somit $N_D = n_D + n_D^+$, wobei n_D die Dichte der neutralen, nicht ionisierten Donatoratome und n_D^+ die Dichte der ionisierten Donatoratome bzw. die zusätzliche Elektronendichte im Leitungsband darstellt. Es gilt für die Donordichte $n_D(E_D)$, sprich für die Wahrscheinlichkeit, dass E_D besetzt ist, der Ausdruck:

$$n_D(E_D) = N_D \cdot f(E_D) , \quad (2.36)$$

$$n_D(E_D) = \frac{N_D}{\frac{1}{2}e^{(E_D-E_F)/k_B T} + 1} . \quad (2.37)$$

Mit $N_D = n_D + n_D^+$ gilt:

$$n_D^+ = N_D - \frac{N_D}{\frac{1}{2}e^{(E_D-E_F)/k_B T} + 1} = \frac{N_D}{2 \cdot e^{(E_F-E_D)/k_B T} + 1} . \quad (2.38)$$

2.2.2.2 Akzeptoren und p-Halbleiter

Analog besteht die Möglichkeit einen vierwertigen Halbleiterkristall mit Fremdatomen zu dotieren, die weniger Valenzelektronen besitzen als der Kristall. Im Fall des Siliziums ist vor allem das dreiwertige Element Bor zu nennen. Das vierwertige Silizium kann nur mit drei Valenzelektronen des Bors kovalente Bindungen eingehen. Es bleibt ein freier positiv geladener Platz (Loch) zurück. Dieses

Loch hat die Eigenschaft Elektronen einzufangen. Man spricht nun auch von Akzeptor und wegen der positiven Ladung vom p-Halbleiter.

Das dreiwertige Fremdatom hat eine kleinere Bindungsenergie für Elektronen als die vierwertigen Gitteratome für ihre Valenzelektronen besitzen. Daher liegen die Energieniveaus der Akzeptoren ein wenig oberhalb des Valenzbandes des Halbleiters (siehe Abbildung 2.4). Analog zur Donatordichte kann auch eine Aussage über die Akzeptordichte N_A getroffen werden, wobei n_A^+ die Löcherdichte im Valenzband darstellt:

$$n_A^+ = \frac{N_A}{2 \cdot e^{(E_A - E_F)/k_B T} + 1} \quad (2.39)$$

2.2.3 p-n Übergang

Ein n-dotierter Halbleiter kann mit einem p-dotierten Halbleiter in Kontakt gebracht werden. Der p-Teil fungiert als Akzeptor für Ladungselektronen (Löcher im Valenzband) und der n-Teil zeichnet sich als Donator für Elektronen aus (bewegliche Ladungselektronen im Leitungsband). Es besteht in der Übergangszone ein steiler Konzentrationsgradient an Löchern im Valenzband und Elektronen im Leitungsband. Dieser Gradient führt zu einer Diffusion von Elektronen in den p-Teil, wo sie von den Akzeptoren eingefangen werden oder mit den Löchern rekombinieren. Ebenfalls diffundieren Löcher in den n-Teil, in dem diese ebenfalls mit Elektronen rekombinieren. Es entsteht ein negative Raumladungsdichte im p-Teil ($E_V(p)$ und $E_L(p)$ steigen an) und entsprechend eine positive Raumladungsdichte im n-Teil ($E_V(n)$ und $E_L(n)$ fallen ab). Dies resultiert in der Bildung eines elektrischen Feldes und eines Potentialgradienten. Das elektrische Feld treibt die Ladungsträger wieder zurück und erzeugt somit einen Feldstrom, der entgegengesetzt zum Diffusionsstrom verläuft. Im Fall eines stationären Gleichgewichtes sind Feldstrom und Diffusionsstrom gleich groß. Das stationäre elektrische Feld bewirkt in der Übergangszone einen Potentialsprung zwischen dem p-Teil und n-Teil, der sogenannten Kontaktspannung U_k ($U_k = e \cdot U_D$ (Diffusionsspannung)). Diese führt zu einer Verbiegung der Bandkanten von Valenz- und Leitungsband. Das Fermi-Niveau hat sich angeglichen (Abbildung 2.5).

Im thermischen Gleichgewicht gilt für die Ladungsträgerkonzentrationen im n-Teil, wobei E_V die Energie an der oberen Valenzbandkante und E_L die Energie an der unteren Leitungsbandkante darstellt:

$$n(n) = n_0 \cdot e^{-(E_L(n) - E_F)/k_B T} \quad (2.40)$$

$$p(n) = p_0 \cdot e^{+(E_V(n) - E_F)/k_B T} \quad (2.41)$$

Für den p-Teil ergeben sich für die Konzentrationen an Elektronen und Löchern die Gleichungen:

$$n(p) = n_0 \cdot e^{-(E_L(p) - E_F)/k_B T} \quad (2.42)$$

$$p(p) = p_0 \cdot e^{+(E_V(p) - E_F)/k_B T} \quad (2.43)$$

Für die Diffusionsspannung U_D gilt damit:

$$\begin{aligned} e \cdot U_D &= \Delta E_{\text{pot}} = E_L(p) - E_L(n) = E_V(p) - E_V(n) \\ &= k_B T \cdot \ln \frac{n(n)}{n(p)} = k_B T \cdot \ln \frac{p(p)}{p(n)} = \frac{\text{Majoritätsträger}}{\text{Minoritätsträger}} \end{aligned} \quad (2.44)$$

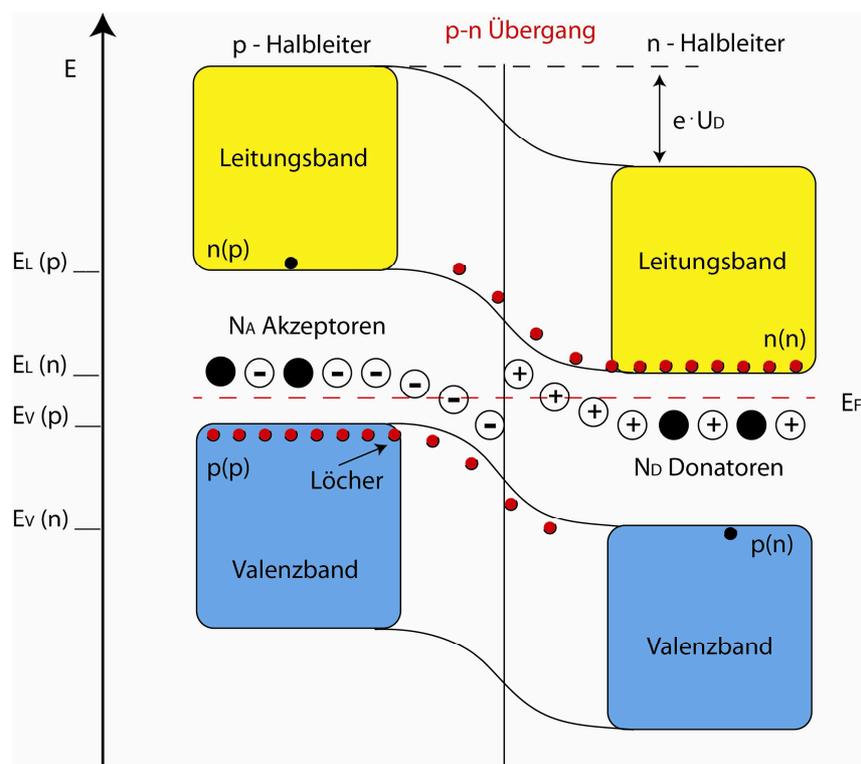


Abbildung 2.5: Schema zum p-n Übergang.

Die Diffusionsspannung U_D und somit die Bandverbiegung sind abhängig vom Verhältnis der Konzentration der Majoritäts- und Minoritätsträger. Als Majoritätsträger bezeichnet man die Ladungsträger, die auf der jeweiligen Seite am häufigsten vorkommen. Dementsprechend werden die Ladungsträger, die seltener vorkommen, Minoritätsträger genannt. Auf der p-Seite sind die

Löcher der Majoritätsträger und die Elektronen die Minoritätsträger. Die n-Seite zeigt dementsprechend ein gegensätzliches Charakteristikum.

Die positive Ladung auf der n-Seite Q_n ist gegeben durch die Donorkonzentration N_D , die Dicke der positiven Raumladungszone d_n , die Fläche der Raumladungszone F und die mittlere Ladung pro Donoratom \bar{q}_D :

$$Q_n = +N_D \cdot \bar{q}_D \cdot d_n \cdot F \quad (2.45)$$

Analog gilt für die negative Ladung auf der p-Seite Q_p :

$$Q_p = -N_A \cdot \bar{q}_A \cdot d_p \cdot F \quad (2.46)$$

Der gesamte p-n Halbleiter ist elektrisch neutral ist und beide Ladungen sind gleich:

$$Q_n = -Q_p \quad (2.47)$$

Für den Fall, dass $\bar{q}_D = \bar{q}_A$ gilt, sind die Dicken der Raumladungszonen proportional zur Störstellenkonzentration der gegenüberliegenden Zone:

$$N_D \cdot d_n = N_A \cdot d_p \quad (2.48)$$

Um nun einen Zusammenhang zwischen der Dicke der Grenzschicht d und der Diffusionsspannung U_D zu erhalten, wird die Grenzschicht als Kondensator C aufgefasst, mit den Eigenschaften:

$$C = \frac{2 \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot F}{d_n + d_p} = \frac{Q}{U_D} \quad (2.49)$$

(ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante, ϵ : dielektrische Leitfähigkeit)

$$d = \frac{1}{2} \cdot (d_n + d_p) \quad (2.50)$$

Durch das Einsetzen der Gleichungen 2.45/46 und 2.48 erhält man für die Dicke der Grenzschicht auf der p-Seite bzw. n-Seite die Ausdrücke:

$$d_p = \sqrt{\frac{2 \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot N_D \cdot U_D}{N_A \cdot \bar{q} (N_D \cdot N_A)}} \quad (2.51)$$

$$d_n = \sqrt{\frac{2 \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot N_A \cdot U_D}{N_D \cdot \bar{q} (N_D \cdot N_A)}} \quad (2.52)$$

Theorie

Die gesamte Dicke der Grenzschicht d_s , auch Sperrschicht genannt, bildet die Summe aus den Grenzschichtdicken der p- und n-Seite:

$$d_s = d_n + d_p = \sqrt{\frac{2 \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot U_D}{q} \cdot \left(\frac{1}{N_D} + \frac{1}{N_A} \right)}. \quad (2.53)$$

Legt man eine äußere Spannung U_a an den p-n Übergang an, so tritt eine Änderung der Kontaktspannung auf. Ist der Pluspol an den p-Teil und der Minuspol an den n-Teil positioniert ($U_a > 0$), gelangen sehr viele neue Majoritätsträger (Elektronen im n-Teil, Löcher im p-Teil) in die Grenzschicht, in der sie fortlaufend rekombinieren. Hierbei verringert sich die Diffusionsspannung auf $U_D - U_a$. Die Potentialbarriere nimmt ab.

Legt man nun eine entgegengesetzte Spannung an ($U_a < 0$), verhindert diese angelegte Spannung die Diffusion der Majoritätsträger durch die Grenzschicht. Die Majoritätsträger werden von der Sperrschicht weggezogen, die dadurch vergrößert wird. Es fließt lediglich ein geringer Sperrstrom, der von den Minoritätsträgern stammt. Die Diffusionsspannung nimmt auf $U_D + |U_a|$ zu, d.h. die Potentialbarriere nimmt zu.

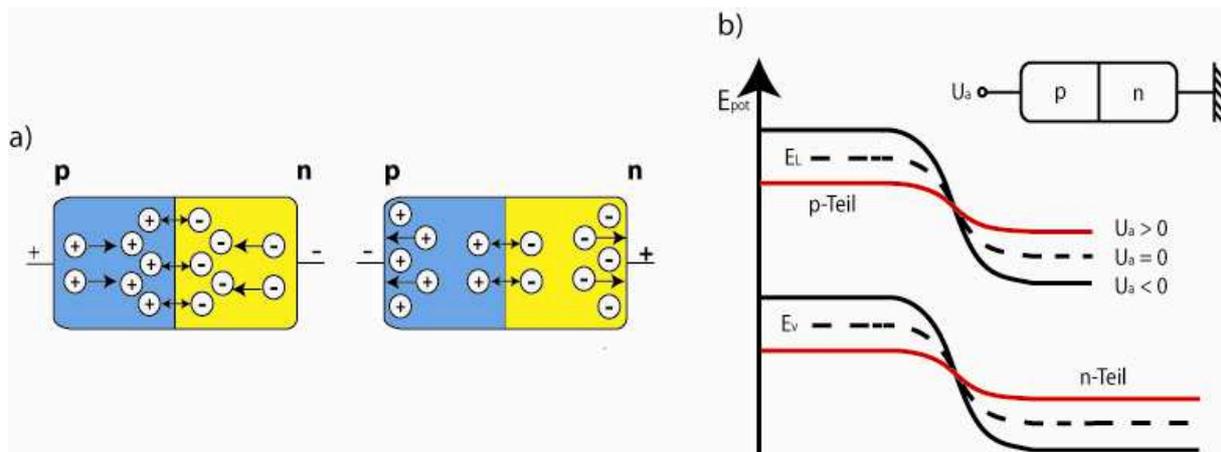


Abbildung 2.6: p-n-Übergang mit äußerer Spannung.

Der Bruchteil der Ladungsträger mit genügend Energie um die Potentialbarriere zu überwinden, ist gegeben mit

$$\frac{\delta n}{n} = e^{-e(U_D \pm |U_a|)/k_B T}. \quad (2.54)$$

Für die Stromdichten durch die Kontaktflächen gilt, wobei C einen konstanten Vektor in Stromrichtung darstellt:

$$j(n) = C \cdot n \cdot e^{-e(U_D \pm |U_a|)/k_B T}. \quad (2.55)$$

Da die resultierende Gesamtstromdichte die Summe der Ströme von Elektronen und Löchern ist, gilt der Ausdruck für j :

$$j = [j(n(p)) + j(p(n))] \cdot (e^{eU_a/k_B T} - 1) = j_s (e^{eU_a/k_B T} - 1). \quad (2.56)$$

Ein p-n Übergang wirkt somit als Gleichrichter, indem er den Strom nur vom +(p)-Teil nach -(n)-Teil fließen lässt. Eine solche Anordnung nennt man Diode.

Die Abbildung 2.7 zeigt anschaulich die Strom-Spannung-Eigenschaften eines p-n-Überganges.

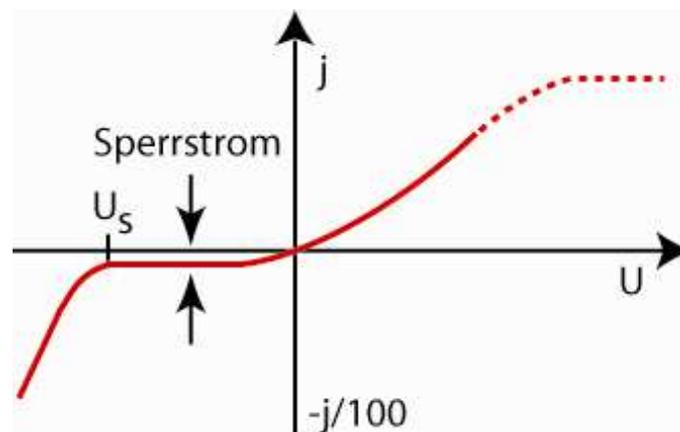


Abbildung 2.7: Strom-Spannungskurve einer p-n-Diode.

Bei einer positiven äußeren Spannung U_a steigt der Strom zunächst exponentiell an bis dieser später in Sättigung geht. Hierbei ist die Diffusionsspannung komplett abgebaut und alle Ladungsträger können ungehindert am Stromfluss teilnehmen. Im Fall einer negativen äußeren Spannung U_a ändert der Stromfluss seine Richtung. Der Strom bekommt ein negatives Vorzeichen. Dieser Strom ist jedoch sehr klein, man spricht hier vom Sperrstrom. Ab einer kritischen Spannung U_s fällt die Stromstärke exponentiell stark ab. Ab dieser Spannung U_s liegt die obere Kante des Valenzbandes im p-Teil höher als die untere Leitungsbandkante im n-Teil. Elektronen können nun aus dem p-Bereich in den n-Teil durch die entstandene, schmale Barriere tunneln.

Ein bekannter Vertreter einer Diode ist die Solarzelle, auf die im Kapitel 2.4 genauer eingegangen wird.

2.3 Quantenpunkte („quantum dots“)

Bei Verbänden von bis zu einigen tausend Atomen oder Molekülen spricht man von Nanopartikeln oder auch Nanoteilchen. Diese Verbände können Größen von 1 nm bis etwa 100 nm annehmen. Dreidimensionale Halbleiter-Nanopartikel bestehend aus ungefähr 10^3 bis 10^5 Atomen nennt man auch Quantenpunkte („quantum dots“ QD). Mit dieser Ausdehnung können die Partikel in den Bereich zwischen einem Molekül und makroskopischen Festkörpern angesiedelt werden. Die geringe Ausdehnung lässt darauf schließen, dass ein großer Anteil der Atome des Nanopartikels an der Oberfläche sitzt. Für kugelförmige Partikel kann die relative Anzahl der Oberflächenatome bei Vernachlässigung der Packungseffekte wie folgt bestimmt werden:⁽²⁸⁾

$$\frac{N_S}{N} = \frac{4r}{R} = 4N^{-\frac{1}{3}} \text{ mit } N = \left(\frac{R}{r}\right)^3. \quad (2.57)$$

(N_S : Zahl der Oberflächenatome, N : Gesamtzahl der Atome,

r : Radius eines Atoms des Partikels, R : Radius eines kugelförmigen Partikels)

Das Verhältnis Oberfläche zu Volumen ist daher bei Nanopartikeln recht hoch. Ein hoher Anteil der Atome steht somit im direkten Kontakt zur äußeren Umgebung. Diese Wechselwirkungen mit der Umwelt beeinflussen stark die Eigenschaften des Partikels. Sie beeinflussen maßgeblich die Form und Struktur des Verbandes. Durch die hohe kinetische Energie sind die Atome auf der Oberfläche recht beweglich und können leicht entfernt werden.

Grundsätzlich lässt sich die Synthese der Nanoteilchen in zwei Ansätze unterteilen.⁽²⁹⁾ Zum einem spricht man von der „top-down“-Methode, bei der makroskopische Partikel, meist organometallische Stoffe, unter Einsatz von thermischer Energie in ihre einzelnen Ausgangsstoffe zerkleinert werden. Dementsprechend kann die Synthese auch in entgegengesetzter Richtung verlaufen, der sogenannten „bottom-up“-Methode. Hier geht man von einzelnen Atomen aus, die kontrolliert zu Nanopartikeln aggregieren. Die Methode kann sowohl in wässrigen als auch in organischen Medien durchgeführt werden. Die Darstellung von Nanopartikeln in organischen Medien ist maßgeblich geprägt von der „hot-injection“ Synthese.⁽³⁰⁾ Diese Synthese der monodispersen Nanopartikel des Typs CdE (E = S, Se, Te) beginnt mit einer schnellen Zugabe eines organometallischen Reagenz in ein auf die Reaktion abgestimmtes organisches Lösemittel bei einer Temperatur um die 200°C. Häufig verwendet man als Lösungsmittel Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO) und als korrespondierendes Reagenz für die Injektion der chalcogenen Quelle Tri-n-octylphosphin (TOP). Chalcogene werden hierbei direkt in TOP gelöst und in die heiße TOPO-Lösung, die eine Cadmiumquelle enthält, injiziert. Je nach Reaktionszeit lassen sich definierte Größen der Nanopartikel einstellen.

Für viele Anwendungen ist es ein großer Vorteil, wenn die Nanopartikel eine hervorragende Wasserlöslichkeit zeigen. Allerdings treten bei der Synthese im wässrigen Medium zwei Probleme auf.⁽³¹⁾ Zum einen neigen die synthetisierten Nanopartikel dazu miteinander zu aggregieren und als makrokristalliner Feststoff auszufallen. Um dies zu verhindern, wird bei der Synthese ein Stabilisator beigelegt. Als Stabilisatoren bieten sich vor allem Thiole mit kurzen Kohlenstoffketten an, die verschiedene funktionelle Gruppen wie Amino-, Carboxyl- oder Hydroxylgruppen besitzen können.⁽³²⁾ Populär sind hier hierbei 1-Thioglycerol (TG), Thioglycerolsäure (TGA) und 3-Mercaptopropionsäure (MPA).

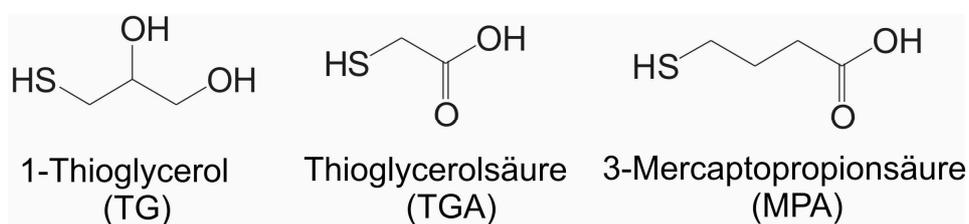


Abbildung 2.8: Thiol-Stabilisatoren.

Während sich bei der Synthese die Thiolgruppe an die Oberfläche des Nanoteilchens bindet, haben die anderen funktionellen Gruppen des Stabilisators die Eigenschaft bei einem passenden pH-Wert geladen zu sein, wodurch sich die einzelnen Partikel voneinander anstoßen und eine Aggregation ausgeschlossen ist.

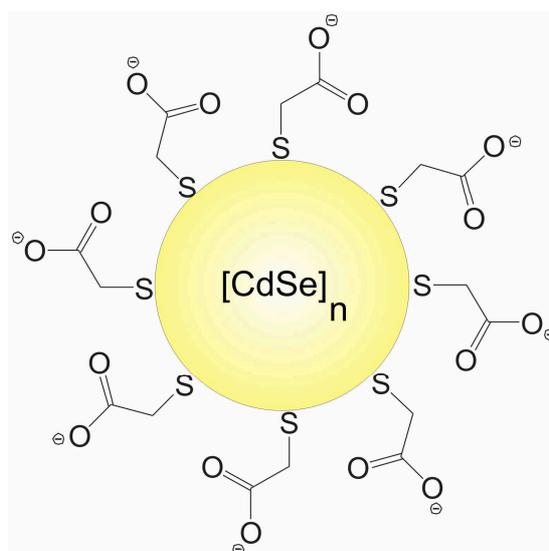


Abbildung 2.9: Stabilisierung eines CdSe-NP mit TGA.

Theorie

Im Gegensatz zu der Synthese im organischen Medium liefert die wässrige Synthese keine einheitlichen Teilchengrößen. Da oft die Größe des Teilchens und die Oberfläche einen großen Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften haben, musste ein Weg gefunden werden, eine engere Größenverteilung zu erzielen. Dies gelang durch Fällungsprozesse. Die Nanopartikel-Lösung wird zum Beispiel mit Isopropanol versetzt. Zunächst fallen die größeren Partikel aus, die abzentrifugiert werden. Mit dem Überstand werden weitere Fällungsschritte durchgeführt und bei höheren Fällungsfraktionen fallen schließlich auch die kleineren Nanopartikel aus.⁽³²⁾

Die Betrachtung der Nanopartikel-Lösung mit bloßem Auge lässt erkennen, dass die Lösungen der Halbleiter-Nanopartikel bei unterschiedlichen Größen in unterschiedlichen Farben erscheinen, d.h. kleine Teilchen absorbieren im sichtbaren Bereich der elektromagnetischen Strahlung bei kürzeren Wellenlängen als größere Partikel. Um dieses Charakteristikum zu erklären, geht man von einem idealisierten Modell aus, bei dem die Nanopartikel als kleine Kristalle betrachtet werden. Bei der Anregung der Halbleiter-Nanoteilchen können sich die im Valenz- und Leitungsband entstehenden Elektronen und Löcher zu Quasiteilchen, den Exzitonen, zusammenfinden. Die Wechselwirkungen im Exziton können mit denen eines Wasserstoffatoms verglichen werden.⁽²⁹⁾ Somit können im Fall der Exzitonen auch die Gesetzmäßigkeiten des Bohrschen Radius α_B^* und reduzierten Masse μ angewendet werden.⁽²⁶⁾

$$\alpha_B^* = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu \cdot e^2} \quad (2.58)$$

(e: Ladung des Elektrons)

$$\mu = \frac{m_e^* \cdot m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \quad (2.59)$$

(m_e^* : effektive Masse eines Elektrons, m_h^* : effektive Masse eines Lochs)

Aufgrund der größeren Dielektrizitätskonstante ist die effektive Masse des Exzitons kleiner als die eines Elektrons. Somit sind sowohl der Bohrsche Radius als auch die De Broglie-Wellenlänge wesentlich größer als die Parameter in der Einheitszelle des Kristallgitters vieler Halbleiter. Es ist nun die Annahme erlaubt, dass Exzitonen viele Atome umfassen und im Fall der Nanoteilchen alle gleich behandelt werden können. Wie in makroskopischen Kristallen stellt das endliche Gitter den Potentialkasten für die Exzitonen dar. Die Ladungsträger sind somit räumlich stark eingegrenzt (confinement). Diese Begrenzung hat zur Folge, dass sich energetisch quantisierte Zustände ausbilden. Man spricht hier von „quantum confinement“. Unter Berücksichtigung der kinetischen

Energien von Loch und Elektronen und der Coulomb-Anziehung, durch die die Exzitonen aneinander gebunden sind, erhält man einen genäherten Ausdruck für die Energie eines Exzitons:

$$E_{\text{ex}} = \frac{\hbar^2}{8R^2} \cdot \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1,8 \cdot e^2}{4\pi\epsilon R} \quad (2.60)$$

($m_{e/h}$: Masse des Elektrons / Lochs, R: Radius eines kugelförmigen Partikels)

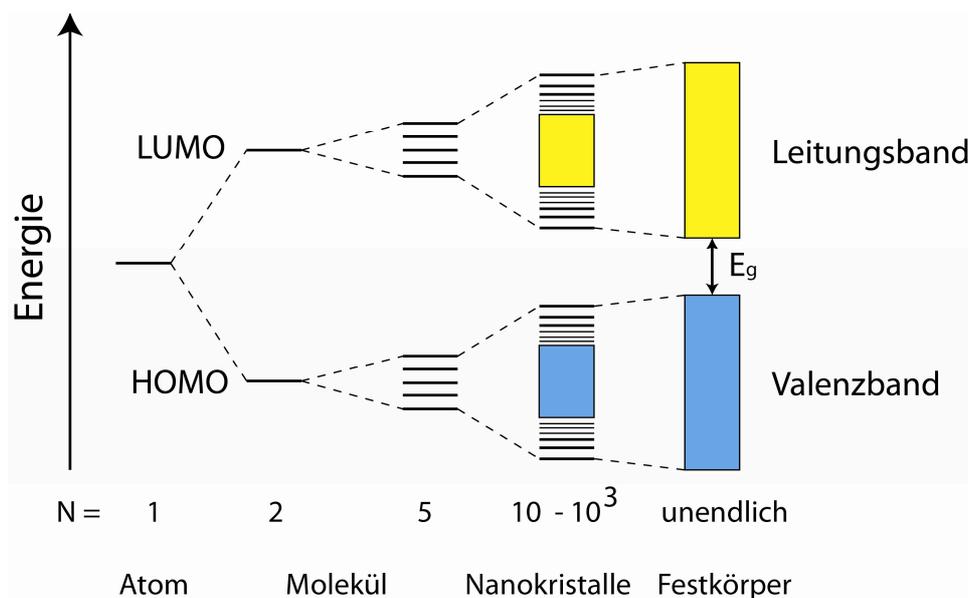


Abbildung 2.10: Größenquantisierungseffekt bei Halbleitern.

Dieser Zusammenhang zeigt, dass die für die Erzeugung eines Exzitons nötige Energie von der Größe des Nanoteilchens abhängig ist. Je größer das Partikel ist, desto weniger Energie wird benötigt, das heißt es erfolgt eine Absorption bei größeren Wellenlängen. Liegt diese Absorption im sichtbaren Bereich der elektromagnetischen Strahlung, kommt es je nach Partikelgröße zu unterschiedlichen Farben der Lösungen. Bei kleinen Teilchen ist eine gelbe Färbung zu beobachten (Absorption bei ca. 400 nm), während bei größeren Teilchen ein roter, violetter Farbton zu erkennen ist (Absorption bei ca. 800 nm). Dieses Charakteristikum der Nanoteilchen bezeichnet man als Größenquantisierungseffekt (Abbildung 2.10).

Je nachdem wie viele Dimensionen des Kristalls eingeschränkt sind, das heißt wie viele Raumrichtungen im Nanometerbereich liegen, unterscheidet man in Bulkware „bulk“ (keine Raumrichtungen im nm-Bereich), Quantenfilme „quantum wells“ (eine Raumrichtung), Quantendrähte „quantum wires“ (zwei Raumrichtungen) und in Quantenpunkte „quantum dots“ (alle drei Raumrichtungen im nm-Bereich).

2.4 Solarzelle

2.4.1 Allgemein

Bekannte Vertreter für die Anwendung dotierter Halbleiter sind Solarzellen. Wird die p-n-Übergangszone eines p-n-Halbleiters ohne eine äußere Spannung U_a Licht ausgesetzt, können durch Absorption von Photonen der Energie $h\nu \geq E_g$ (Bandlücke) Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband angehoben werden. Durch diesen Vorgang wird die Dichte der Elektronen im Leitungsband n_e und die Dichte an Löchern im Valenzband n_h erhöht. Die Diffusionsspannung U_D führt dazu, dass Elektronen in den n-Bereich und die Löcher in den p-Teil wandern. Dies führt zu einer Verringerung des Potentialsprungs, die als Photospannung U_{ph} im Leerlauf (bei unendlichem Lastwiderstand) zwischen den Enden der p-n-Diode gemessen werden kann.

Findet keine Belichtung der Solarzelle statt, fließt der Strom vom negativen zum positiven Pol aus der Solarzelle hinaus. Durch das Anlegen einer äußeren Spannung U_a ergibt sich eine Dunkelstromdichte j_{dark} , die aufgrund des Diodenverhaltens einer Solarzelle für $U_a > 0$ viel größer ist als für den Fall $U_a < 0$. Für die Dunkelstromdichte j_{dark} gilt:

$$j_{dark} = j_0 \cdot (e^{qU/k_B T} - 1), \quad (2.61)$$

wobei j_0 einen konstanten Wert von 10^{-15} A/cm^2 ⁽²⁵⁾ darstellt.

Die Dunkelstromdichte j_{dark} fließt entgegengesetzt zur Kurzschlussstromdichte j_{sc} . Für die Gesamtstromdichte j gilt demnach:

$$j(U) = j_{sc} - j_0 \cdot (e^{qU/k_B T} - 1). \quad (2.62)$$

Neben den Stromdichten können auch Aussagen über die Spannung getroffen werden. Hierbei ist vor allem die offene Klemmspannung U_{oc} („open circuit voltage“) zu nennen. Dies entspricht der Spannung, die beobachtet wird, wenn kein Stromfluss stattfindet.

$$j(U_{oc}) = 0 \text{ A/cm}^2 \quad (2.63)$$

$$j_{sc} = j_0 \cdot (e^{qU_{oc}/k_B T} - 1) \quad (2.64)$$

$$U_{oc} = \frac{k_B T}{q} \cdot \ln\left(\frac{j_{sc}}{j_0} + 1\right) \quad (2.65)$$

Wird nun ein Verbraucher (wie eine Lampe oder ein Motor) mit einem Lastwiderstand in den Stromkreis einer Solarzelle geschaltet, führt dies zu einer Änderung des Stroms und der Spannung.

Dies beeinflusst ebenfalls die Leitungsdichte p der Zelle, die definiert ist als $p(U) = j(U) \cdot U$ (2.66). Je höher der Lastwiderstand des Verbrauchers ist, desto größer wird U . Die Stromdichte j fällt erst aufgrund der Zunahme des Dunkelstroms in der Nähe der offenen Klemmspannung U_{oc} auf den Wert 0 ab.

Eine wichtige Größe für die Einordnung der Solarzelle ist die Gesamteffizienz η . Es gilt:

$$\eta = \frac{j_{sc} \cdot U_{oc} \cdot FF}{I_{INC}} \quad , \quad (2.67)$$

(I_{INC} : Leistung des einfallenden Lichtes, FF: Füllfaktor)

$$FF = \frac{\text{Maximum der output-Leistung der Zelle (MPP)}}{j_{sc} \cdot U_{oc}} \quad . \quad (2.68)$$

Der Füllfaktor FF ist demnach das Verhältnis der Fläche des Rechtecks, welches durch das Produkt aus Kurzschlussstromdichte j_{sc} und Leerlaufspannung U_{oc} gebildet wird (maximal mögliche Leistung der Zelle), zu der tatsächlich erreichten maximalen Leistung der Zelle. Die Fläche des Rechtecks wird durch die Stromdichte und Spannung am maximalen Leistungspunkt der Zelle („maximal power point“, MPP) gebildet, der einen Punkt auf der UI-Kennlinie einnimmt.

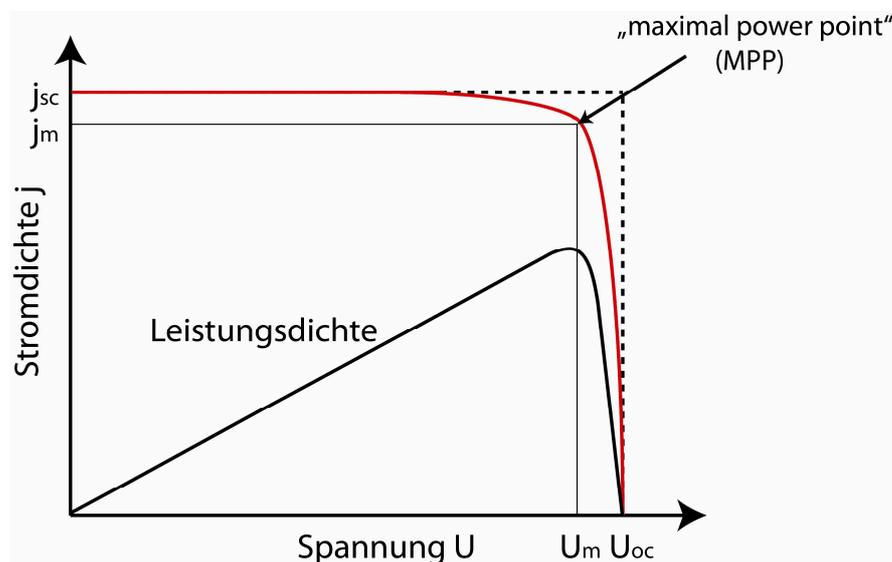


Abbildung 2.11: UI-Kennlinie und Leistungsdichte.

Der Wirkungsgrad von Solarzellen liegt weit unter den Werten, die man erwarten würde. Im Fall einer Silizium-Solarzelle werden nur um 77 % der Sonnenleistung mit $h\nu > E_g$ für die Anregung der Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband ausgenutzt. Die angeregten Elektronen im Leitungsband besitzen die kinetische Energie $E_{kin} = h\nu - E_g$, die zum Teil durch Stöße in Wärme

Theorie

umgewandelt wird und somit verloren geht. Dieser Anteil macht 30 % der eingestrahnten Energie aus. Da weitere 20 % bei Rekombinationsprozessen verloren gehen und der Füllfaktor maximal 0,9 betragen kann, liegt somit lediglich ein Wirkungsgrad von ca. 15 % vor.⁽²⁵⁾

Des Weiteren sind Verlustwiderstände zu beachten. Hier sind der Widerstand des Materials der Solarzelle gegen den Stromfluss R_S (Serienwiderstand) und der Leckstrom aus den Zellrändern R_{SH} (Parallelwiderstand) zu nennen.

$$j_{\text{real}} = j_{\text{sc}} - j_0 \left(e^{\frac{q \cdot (U + j(U) \cdot \text{Fläche} \cdot R_S)}{k_B T}} - 1 \right) - \frac{U}{R_{SH}} + \frac{j(U) \cdot R_S}{R_{SH}} \quad (2.69)$$

Bei einem zunehmenden Widerstand R_S und einem abnehmenden Widerstand R_{SH} nimmt die Stromdichte und somit der Füllfaktor und die Gesamteffizienz der Solarzelle ab.

Um Solarzellen untereinander gemäß ihrer Effizienzen einordnen zu können, ist es wichtig, dass die Solarzellen identischen Umgebungen ausgesetzt werden. Die Charakteristika der Sonnenstrahlung sind abhängig von der Weglänge des Lichts durch die Atmosphäre. Ein schräger Einfall des Sonnenlichtes bedeutet eine Abschwächung der Strahlungsleistung und eine Änderung des Spektrums. Man hat daher die Definition der Luftmasse („air mass“, AM) eingeführt.⁽³³⁾

AM = 0 → Spektrum außerhalb der Atmosphäre (Strahlungsleistung 1367 W/m²)

AM = 1 → Spektrum der senkrecht auf die Erdoberfläche fallenden Sonnenstrahlen

AM = 1,5 → Spektrum bei einem Sonnenzenitwinkel von etwa 48,2°

Es gilt somit für einen Zenitstand der Sonne $\alpha < 60^\circ$ die Näherung:

$$AM \approx \frac{1}{\cos \alpha} \quad (2.70)$$

Um die Effizienzen der Solarzellen miteinander vergleichen zu können, hat man sich auf das sonnenähnliche Spektrum (AM 1.5), welches in unserem Aufbau durch spezielle Filter erzielt wird und eine Bestrahlungsintensität von 100 mW/cm² (1 Sonne) als Standard gewährleistet.

Während bei der Gesamteffizienz das gesamte Sonnenspektrum genutzt wird, kann bei der IPCE eine wellenlängenabhängige Aussage über die Effizienz der Solarzelle getroffen werden. Die „Incident Photon-to-Current Efficiency“ ist definiert als das Verhältnis der Anzahl der erzeugten Elektronen im Verhältnis zu der Anzahl der einfallenden Photonen.

$$\text{IPCE} = \frac{N_{\text{el}}}{N_{\text{ph}}} \quad (2.71)$$

(N_{el} : Anzahl der pro Sekunde und Fläche erzeugten Elektronen;
 N_{ph} : Anzahl der pro Sekunde und Fläche einstrahlenden Photonen)

Die Ladungsträger des elektrischen Stroms sind Elektronen, die die Elementarladung e transportieren. Aus diesem Grund kann aus der Stromstärke I auch die Anzahl N_{el} der fließenden Elektronen ermittelt werden. N_{el} fließende Elektronen transportieren demnach die Ladung:

$$Q = N_{\text{el}} \cdot e \quad (2.72)$$

Die Stromstärke I ist bekanntlich definiert als Ladung Q pro Zeit t :

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{N_{\text{el}} \cdot e}{t} \Leftrightarrow N_{\text{el}} = \frac{I \cdot t}{e} \quad (2.73)$$

Die Energie und die Leistung eines Photons sind bestimmt durch die Ausdrücke:

$$E_{\text{ph}} = h \cdot \nu \rightarrow \nu = \frac{c}{\lambda} \rightarrow E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (2.74)$$

$$P_{\text{ph}} = \frac{E}{t} = \frac{h \cdot c}{\lambda \cdot t} \quad (2.75)$$

Für die Gesamtleistung des einfallenden Lichtes I_{INC} gilt demnach:

$$I_{\text{INC}} = \frac{h \cdot c}{\lambda \cdot t} \cdot N_{\text{ph}} \Leftrightarrow N_{\text{ph}} = \frac{I_{\text{INC}} \cdot t}{\frac{h \cdot c}{\lambda}} = \frac{I_{\text{INC}} \cdot t \cdot \lambda}{h \cdot c} \quad (2.76)$$

Da die IPCE die Beziehung der Anzahl der erzeugten Elektronen im Verhältnis zu der Anzahl der einfallenden Photonen betrachtet (Gleichung 2.71), gilt:

$$\text{IPCE} = \frac{\frac{I \cdot t}{e}}{\frac{\lambda \cdot I_{\text{INC}} \cdot t}{h \cdot c}} = \frac{I_{\text{SC}} \cdot t}{e} \cdot \frac{h \cdot c}{\lambda \cdot I_{\text{INC}} \cdot t} = \frac{I_{\text{SC}} \cdot h \cdot c}{e \cdot \lambda \cdot I_{\text{INC}}} = \frac{1240 \cdot I_{\text{SC}}}{\lambda \cdot I_{\text{INC}}} \quad (2.77)$$

2.4.2 Farbstoffsolarzelle (Grätzel-Zelle)

Neben den auf Silizium basierenden Solarzellen gelangte seit Anfang der neunziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts eine neue Form von Solarzellen in den Fokus des Interesses. Grätzel und O'Regan stellten ihr Konzept der Farbstoff sensibilisierten Solarzelle („dye sensitized solar cell“, DSSC) vor.⁽⁴⁾ Ein mesoporöser n-Halbleiter mit einer großen Bandlücke (meist wird Titandioxid verwendet) wird auf eine elektrisch leitfähige transparente Glasplatte präpariert und anschließend mit einem organischen Farbstoff sensibilisiert. Das Sensibilisieren mit einem Farbstoff ist nötig, da der Halbleiter alleine eine große Bandlücke aufweist und seine Absorptionsgrenze somit im UV-Bereich des Spektralbereiches liegt. Solarzellen sollen jedoch auch den sichtbaren Bereich des Sonnenlichtes nutzen, der nun von dem Farbstoff abgedeckt wird.⁽³⁴⁾ Als Gegenelektrode dient ebenfalls eine elektrisch leitende Glasplatte, die aus katalytischen Gründen mit einer Schicht aus Graphit oder Platin versehen ist. Die beiden Glasplatten werden miteinander über einen Redox-Elektrolyten kontaktiert und der Stromkreis mit einem Verbraucher geschlossen. Der Elektrolyt fungiert hier als p-Halbleiter. Die folgende Abbildung 2.12 demonstriert schematisch das Prinzip dieser sogenannten „Grätzel-Zelle“.⁽⁵⁾

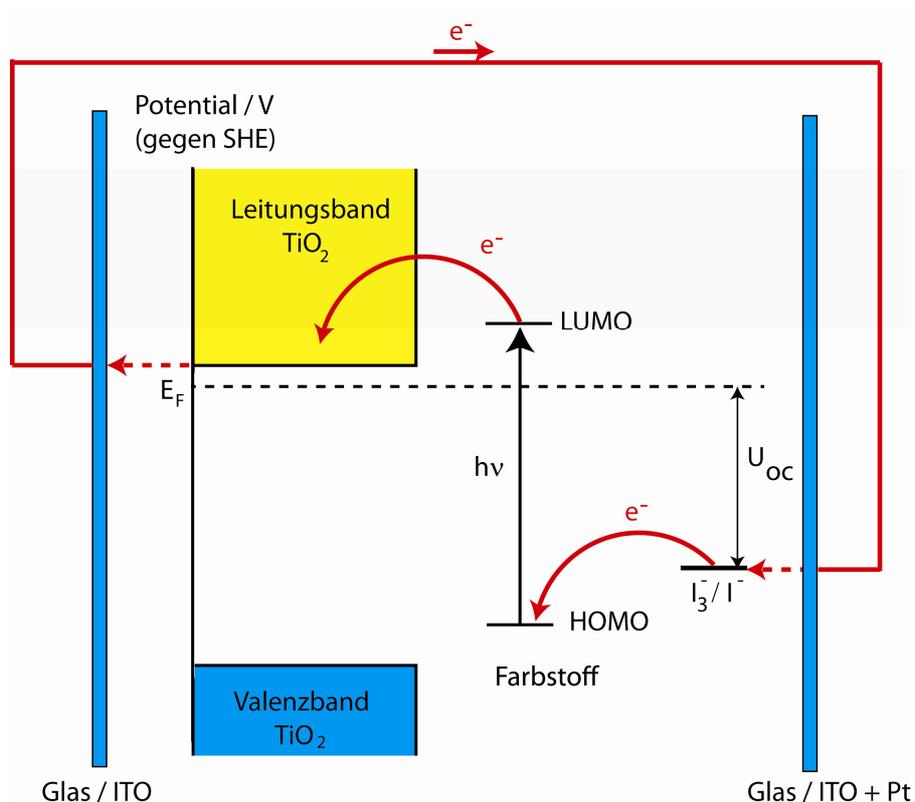


Abbildung 2.12: Prinzip einer Farbstoffsolarzelle (DSSC).

Durch das Einstrahlen von Licht werden Elektronen vom HOMO („highest occupied molecular orbital“) in das LUMO („lowest unoccupied molecular orbital“) des Farbstoffes angeregt. Anschließend erfolgt der Übergang des Elektrons in das Leitungsband des Titandioxids. Die Elektronen durchwandern das Titandioxid und gelangen auf die Glasplatte, von der sie über einen Verbraucher zur Gegenelektrode gelangen. Die im HOMO des Farbstoffmoleküls entstandenen Löcher werden durch das Redox-System wieder aufgefüllt, das selbst an der Gegenelektrode regeneriert wird. Die Eigenschaften, die diese Farbstoffe erfüllen müssen, um für DSSCs geeignet zu sein, werden ausführlich in Kapitel 5 erläutert.

Neben der Wahl des optimalen Farbstoffes gibt es weitere wichtige Komponenten, die für eine exzellente DSSC entscheidend sind: eine FTO-Glasplatte, ein poröser n-Halbleiter, ein Redox-Elektrolyt und eine Gegenelektrode. Alle Komponenten bilden vier Grenzschichten. Für eine gute Gesamteffizienz η der Solarzelle muss ein guter Elektronentransfer zwischen den Grenzflächen und ein guter Ladungstransport in den fünf Komponenten stattfinden. Es gilt folglich:⁽³⁵⁾

$$\eta = \{(\eta_{ec} \cdot \eta_{et} \cdot \eta_{ei}) \cdot \eta_{lh} \cdot (\eta_{hi} \cdot \eta_{ht} \cdot \eta_{hc})\}. \quad (2.78)$$

η_{ec} : Elektron-Sammeleffizienz zwischen der leitfähigen Glasplatte und dem n-Halbleiter

η_{et} : Elektron-Transporteffizienz in der n-Halbleiter-Schicht

η_{ei} : Elektron-Injektion-Effizienz vom photo-angeregten Farbstoff zum n-Halbleiter

η_{lh} : Sonnenlichtausbeute und Elektron-Loch-Bildungseffizienz des Farbstoffes

η_{hi} : Loch-Injektion-Effizienz des oxidierten Farbstoffes durch Reduktion mit dem Elektrolyten

η_{ht} : Loch-Transporteffizienz im Redox-Elektrolyten

η_{hc} : Loch-Sammeleffizienz durch Reduktion des Elektrolyten an der Gegenelektrode

Die zurzeit häufigsten Grätzel-Zellen basieren auf dem Gebrauch von Titandioxid-Nanopartikeln als n-Halbleiter. Zuvor wurde eine Reihe von Studien der Photon-zu-Elektron Umwandlung an weiteren Metalloxiden mit breiten Bandlücken durchgeführt, wie Zinnoxid, Zinkoxid oder Strontium-Titanoxid.^{(36), (37)} Exemplarisch soll hier kurz der Vergleich zwischen Zinnoxid und Titandioxid genannt sein. Der Elektronentransfer vom angeregten Farbstoff, der über eine Carboxylgruppe am Metalloxid chemisch gebunden ist, in das Leitungsband des Metalloxids ist im Fall des Titandioxid viel schneller als beim Zinnoxid.⁽³⁸⁾ Beim Titandioxid hat das Leitungsband eine t_2 -Orbitalabstammung, wodurch eine stärkere Wechselwirkung mit dem π^* -System des Farbstoffes stattfinden kann. Im Fall des Zinnoxids ist das 5s Leitungsband orthogonal zum π^* -System, was einen schnellen Elektronentransport erschwert. Neben der richtigen Wahl des n-Halbleiter-Materials ist auch die Größe der Oberfläche von Bedeutung. Je mehr Oberfläche vorhanden ist desto mehr Farbstoffmoleküle können auf der Oberfläche adsorbieren. Die ersten DSSC Systeme verwendeten makroskopische Partikel.⁽³⁹⁾ Es zeigte

Theorie

sich jedoch eine geringe Effizienz des Systems, da die Farbstoffmoleküle nur auf einem monogeschichteten Halbleiter-Material vorliegen. Aus diesem Grund verwendet man zur Vergrößerung der Oberfläche Halbleiter-Nanopartikel, wie TiO_2 -Nanopartikel. Die Oberfläche des porösen TiO_2 -Films, die durch Sintern gebildet wird, besteht aus etwa 20 – 30 nm großen monokristallinen TiO_2 -Partikeln. ⁽⁴⁰⁾ An der Grenzfläche FTO (ITO)/ TiO_2 existiert ein für p-n Übergänge typisches elektrisches Feld im Gleichgewicht, welches im mesoporösen TiO_2 -Film nicht existiert. Die photoerzeugten Elektronen werden infolge der hohen Ionenstärke des Elektrolyten effizient abgeschirmt. Obwohl die Elektronen langsam durch den TiO_2 -Film diffundieren, sind die Terme für η_{et} und η_{ec} immer noch hoch, da sie eine extrem lange Lebensdauer besitzen und die abschirmenden Ionen nicht als Rekombinationszentren fungieren. ⁽⁴¹⁾ Die Elektronen üben auf dem Gitter der Fangstellen eine Zufallsbewegung aus. Nach einer gewissen Wartezeit, die durch die Aktivierungsenergie der Fangstelle, die gerade besetzt ist, verursacht wird, wird das Elektron zur nächsten Fangstelle weitertransportiert. ⁽⁴²⁾

Mit Hilfe der Laser-induzierten Transienten-Absorptions-Spektroskopie konnten Aussagen über die Dynamik der Elektronen-Übergänge sowohl zwischen dem Farbstoff und dem Titandioxid als auch in der Grenzschicht von Farbstoff und Elektrolyt getroffen werden. Die Elektroninjektion vom Farbstoff zum Titandioxid ist in einigen 10 Femtosekunden (50 ± 25 fsec) beendet, was darauf schließen lässt, dass sich das angeregte Elektron zum Leitungsband des TiO_2 bewegt bevor eine Relaxation stattfindet. ⁽⁴³⁾

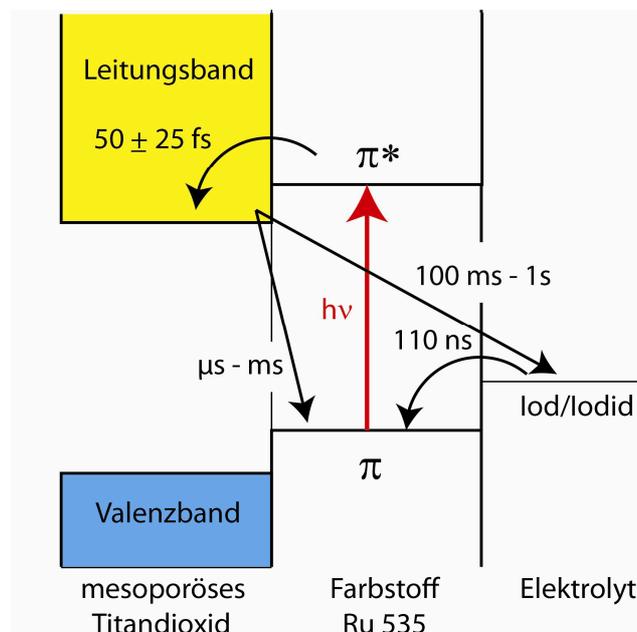


Abbildung 2.13: Zeitskala der Elektronenübergänge zwischen den DSSC-Grenzflächen.

Tatsächlich erfolgt die Ladungsrekombination im Farbstoff auf der Mikro-/Millisekunden-Skala. ^{(44), (45)} Der Elektronentransfer vom Redox-Elektrolyten zum oxidierten Farbstoff erfolgt 10^3 -mal schneller (110 nsec) als der Rücktransfer vom TiO_2 zum Farbstoff. ⁽⁴⁴⁾ In einer Größenordnung von 100 msec – 1 sec erfolgt zudem ein Elektronenrücktransfer vom Titandioxid zum Redox-Elektrolyten. ⁽⁴⁶⁾ Zusammenfassend kann gesagt werden, dass zwei Elektronentransferschritte in Vorwärtsbewegung viel schneller (10^3 zu 10^6) stattfinden als die korrespondierenden Rekombinationsschritte. Dies garantiert einen hohen Wert für η_{ei} .

Es ist nun das Ziel alle sieben Faktoren der DSSC zu optimieren, um eine bestmögliche farbstoffsensibilisierte Solarzelle zu erhalten.

2.4.3 Quantenpunkt-Solarzellen

Eine weitere kostengünstige Alternative zu den bestehenden photovoltaischen Technologien stellt die Quantenpunkt-Solarzelle („quantum dot solar cell“, QDSC) dar. Ihre Funktionsweise ähnelt der im vorigen Kapitel erläuterten farbstoffsensibilisierten Solarzelle, jedoch wird nun die Titandioxidoberfläche mit anorganischen Halbleiter-Nanopartikeln (Quantenpunkten) wie CdSe, CdS, PbS, Bi_2S_3 oder Sb_2S_3 sensibilisiert. Durch Sonnenenergie werden Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband der Quantenpunkte angeregt. Anschließend erfolgt die Elektroneninjektion in das Leitungsband des Titandioxids, während die Löcher im Valenzband des Quantenpunkts mit Hilfe eines Redox-Elektrolyten wieder gefüllt werden (Abbildung 2.14)

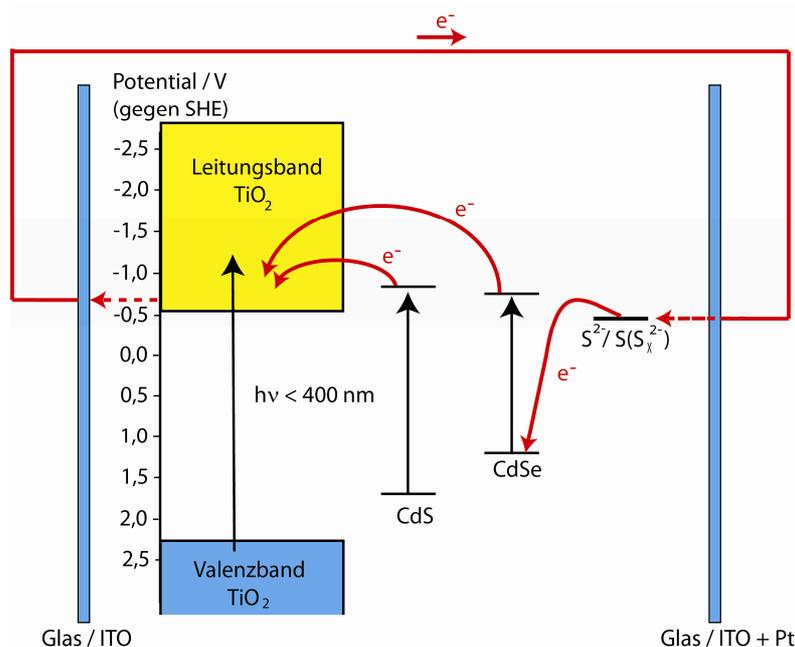


Abbildung 2.14: Schema einer TiO_2 /QD Solarzelle (QDSC).

Bei der Sensibilisierung mit Quantenpunkten kommen zwei unterschiedliche Techniken zum Einsatz: die „in situ“ und die „ex situ“ - Methode. Ein bekannter Vertreter der „in situ“-Methoden ist die „chemical bath deposition“ (CBD). Hierbei befindet sich eine fertig präparierte TiO_2 Platte in einer Lösung, in der sowohl die kationischen als auch die anionischen Präkursor der QDs gemeinsam vorliegen. Es findet folglich ein langsames Wachstum der Partikel direkt auf der TiO_2 -Oberfläche statt.^{(21), (47), (48), (49), (50)} Die „Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction“ (SILAR) - Methode ist ebenfalls ein „in situ“-Verfahren, bei dem die kationischen und anionischen Präkursor separat vorliegen. Die TiO_2 -Platte wird nun in mehreren Zyklen nacheinander in die Präkursor-Lösungen eingetaucht. Auf der Oberfläche entstehen die jeweiligen Halbleiter-Nanopartikel.^{(51), (52)} So wie die Sensibilisierung parallel zum Partikelwachstum erfolgt, kann diese auch mit zuvor synthetisierten Quantenpunkten erfolgen (siehe Kapitel 2.3). Ein großer Vorteil dieser Methode ist, dass die Größe der Quantenpunkte exakt eingestellt werden kann. Die Adsorption der Quantenpunkte auf der TiO_2 -Oberfläche erfolgt via Linker-Molekülen des Typs (COOH)-R-SH. Die Carboxylgruppe bindet am nanostrukturierten Metalloxidfilm, während die Thiolgruppe an die Quantenpunkte bindet. Auf diese Weise kann durch Eintauchen der TiO_2 -Platte in die Linker-Lösung und anschließendes Dippen in die Quantenpunkte-Lösung eine homogene Schicht der QDs aufgebracht werden.^{(22), (23), (53), (54)} Es wurde ebenfalls versucht, die Quantenpunkte durch direkte Adsorption (DA), d.h. ohne die Verwendung eines Linkers, auf die Titandioxid-Oberfläche zu bringen. Diese Methode erweist sich jedoch als schwierig und die Effizienzen der Solarzellen sind bei Weitem niedriger als bei der Linker-Methode.⁽²⁴⁾

Bei all diesen Methoden ist es als Nachteil zu bewerten, dass nicht exakt eingestellt werden kann, wie viele Nanopartikel nach der Sensibilisierung wirklich an der Oberfläche des Titandioxids vorliegen. Dies ist der entscheidende Vorteil der „Sintered Mixture Deposition (SMD)“-Methode, bei der exakte Mengen an Nanopartikeln in die TiO_2 -Schicht eingebracht werden können.

Der aktuelle Stand der Forschung zeigt TiO_2/QD -Solarzellen unter AM 1.5 Bedingung mit einer Sonne Bestrahlungsintensität ($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$) mit maximalen Gesamteffizienzen η bis 4,5 %.⁽⁵⁵⁾ Dieser Wert liegt jedoch weit unterhalb der theoretischen Grenze für QDSCs. Es ist daher ein großes Anliegen vielversprechende Varianten von QDSCs zu entwickeln, die weitaus höhere Effizienzen erzielen können. Vergleichbare Effizienzen zu den Solarzellen, die mit organischen Farbstoffen sensibilisiert wurden, sind hierbei ein erstes wichtiges Etappenziel auf dem Weg zu einer konkurrenzfähigen Alternative zu den Siliziumsolarzellen.

3 Experimentelle Ausstattung

3.1 UV/Vis-Absorptionsspektroskopie in Transmission

Die UV/VIS-Spektroskopie basiert auf der spezifische Absorption von ultravioletter (190 bis 420 nm) und sichtbarer (420 bis 800 nm) Strahlung durch sogenannte Chromophore (griech. chromos = Farbe) in organischen Substanzen.⁽²⁶⁾ Als Chromophore werden funktionelle Gruppen, wie zum Beispiel eine Carbonyl-Gruppe, bezeichnet, deren Absorptionspeaks immer bei der gleichen Wellenlänge lokalisiert sind. Daher ist es möglich, unbekannte Substanzen anhand dieser funktionellen Gruppen zu identifizieren. Da man aber nicht die genaue Verknüpfung innerhalb des Moleküls kennt, kann man nicht die wirkliche Struktur des Moleküls ermitteln. Chromophore besitzen Valenzelektronen, die durch Absorption der energiereichen Lichtquanten in diesem Spektralbereich angeregt bzw. auf ein höheres Energieniveau angehoben werden können. Diese Valenzelektronen lassen sich in σ - und π -Elektronen einteilen. Bei Heteroatomen bezeichnet man nicht-bindende einsame Elektronenpaare als n-Elektronen. Das Energieschema (Abbildung 3.1) zeigt die möglichen Übergänge, die durch Lichtabsorption auftreten können.

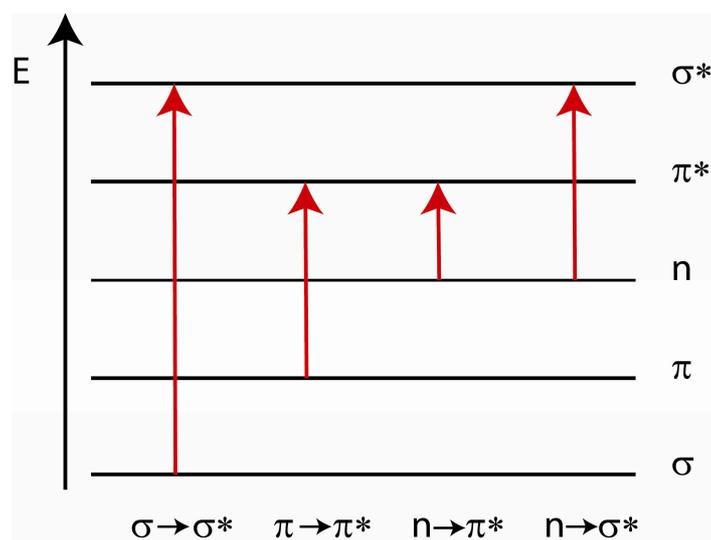


Abbildung 3.1: Elektronenübergänge.⁽⁵⁶⁾

Die meisten organischen Moleküle zeigen $\pi \rightarrow \pi^*$ und $n \rightarrow \pi^*$ Übergänge. Sie liegen im Bereich von 200 nm bis 700 nm. Die Absorptionen von Verbindungen, die nur σ -Elektronen besitzen, z.B. gesättigte Kohlenwasserstoffe, liegen in der Regel im Bereich unter 200 nm (Vakuum-UV-Bereich). Neben organischen Verbindungen zeigen auch Nanoteilchen (Gold, Halbleiternanoverbände) eine

Experimentelle Ausstattung

Absorption. Diese Absorption kann von der Oberflächenplasmonenresonanz oder vom Größenquantisierungseffekt (Kapitel 2.3) stammen. Wenn Licht eine Substanzprobe mit bekannter Konzentration und Schichtdicke passiert, wird, wie oben erwähnt, ein Teil des Lichtes vom Substanzmolekül absorbiert. Die Probe erscheint nun in der komplementären Farbe zum absorbierten Licht. Das Lambert-Beer'sche Gesetz zeigt den Zusammenhang zwischen Absorption A , Konzentration c und Weglänge l .⁽²⁶⁾

$$A = l \cdot c \cdot \varepsilon . \quad (3.1)$$

Durchläuft ein monochromatischer Lichtstrahl der Intensität I_0 nun eine absorbierende, homogene Probe, so weist das austretende Licht nur noch eine Intensität I auf. Es besteht ein logarithmischer Zusammenhang zwischen A und $\frac{I}{I_0}$.⁽²⁶⁾

$$A = -\log \frac{I}{I_0} . \quad (3.2)$$

Die Abbildung 3.2 zeigt den schematischen Aufbau eines Zweistrahlenspektrometers, der für die UV/VIS-Absorptionsmessungen benutzt wurde.

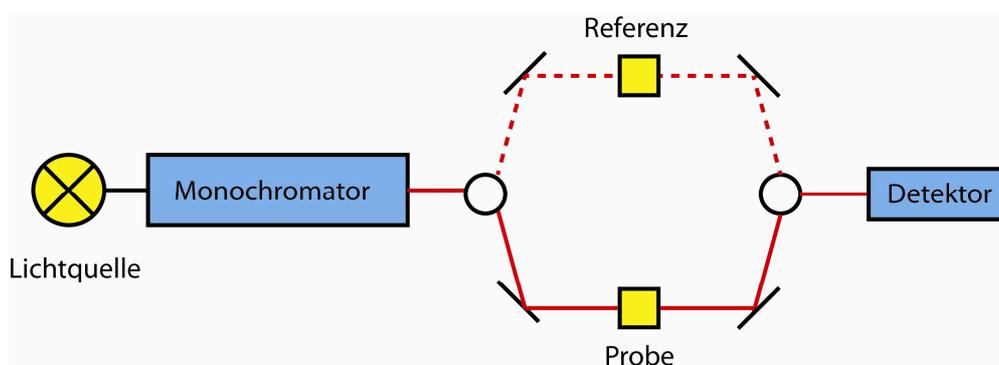


Abbildung 3.2: Aufbau eines UV/Vis-Spektrometers.⁽⁵⁷⁾

Es handelt sich um ein *CARY 300* von *VARIAN*. Als Lichtquellen dienen eine Deuteriumlampe (180 nm bis 350 nm) und eine Quarz-Halogen-Lampe (300 bis 2000 nm). Das monochromatische Licht wird mit Hilfe eines Prismas erzeugt. In den folgenden Untersuchungen wurde stets der Bereich von 200 nm bis 800 nm gescannt. Wie der Name schon sagt, handelt es sich um eine Zweistrahlordnung. Der monochromatische Lichtstrahl wird mit Hilfe des Choppers aufgeteilt. Der eine Strahl passiert die Probe, während der andere eine Referenzprobe, meist das reine Lösungsmittel, durchquert. Anschließend vereinigen sich beide Strahlen wieder und ein Computer kann nun ein Spektrum erstellen, bei dem die Lösungsmittelleffekte nicht mehr auftauchen.

3.2 UV/Vis-Absorptionsspektroskopie in Reflexion

Um gezielte Aussagen über das UV/Vis-Absorptionsverhalten der FTO-Glasplatten, die mit TiO_2 und Nanoteilchen wie CdSe oder organischen Farbstoffen präpariert wurden, treffen zu können, muss eine Messung in Reflexion von der Oberfläche erfolgen. Die Probenkammer des *CARY 300* von *VARIAN* musste daher zunächst modifiziert werden. Wie in Abbildung 3.3 zu erkennen ist, wird der aus dem Monochromator austretende Strahl nicht direkt durch die Probe geleitet, sondern über einen Spiegel auf die Probenoberfläche, von der der nicht absorbierte Anteil des Lichts reflektiert wird. Sämtliche Reflexionen werden dann mit Hilfe einer Linse zu einem neuen Strahl gebündelt. Dieser wird abschließend über einen weiteren Spiegel zum Detektor weitergeleitet. Da bei diesem Aufbau jeweils nur eine Platte gemessen werden kann, muss die Absorption der Vergleichssubstanz im Anschluss manuell abgezogen werden, um die reine Absorption der Probe zu ermitteln. In dieser Arbeit wurde daher die Absorption des reinen Titandioxids subtrahiert, um das Absorptionsverhalten der Nanoverbände oder Farbstoffmolekülen zu analysieren.

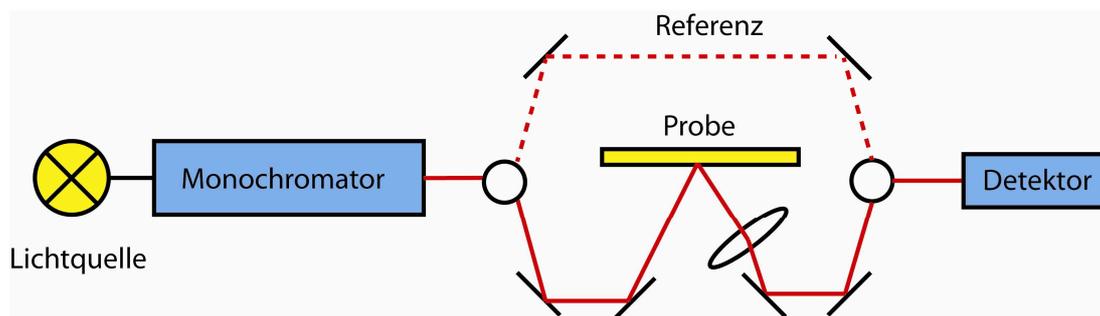


Abbildung 3.3: Aufbau eines UV/Vis-Spektrometers in Reflexion.

3.3 Transmissionselektronenmikroskopie

In der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) hat man es mit den gleichen Abbildungsregeln zu tun wie in der Lichtmikroskopie. Das Auflösungsvermögen der Abbildungen wird durch die Wellenlänge des Elektronenstrahls bestimmt. Die Wellenlänge steht in einer Beziehung zur Masse der Teilchen. Diese Beziehung wird durch die De-Broglie-Gleichung wiedergegeben, wobei v die Geschwindigkeit darstellt: ⁽²⁷⁾

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} . \quad (3.3)$$

Experimentelle Ausstattung

Da die Masse der Elektronen größer ist als die der Lichtphotonen, besitzt der Elektronenstrahl eine kürze Wellenlänge als ein Lichtstrahl. Dadurch erhält man bei einem Elektronenmikroskop eine viel bessere Auflösung als mit einem Lichtmikroskop.

Man benutzt daher ein solches Transmissionselektronenmikroskop in den Fällen, in denen das übliche Lichtmikroskop an seine Grenzen stößt, d.h. wenn ein Objekt kleiner ist als etwa 200 nm. Die Auflösung eines Elektronenmikroskops liegt hingegen bei < 1 nm. Die TEM ist somit eine beliebte Methode, um Nanopartikel zu betrachten.

Die Abbildung 3.4 zeigt auf der linken Seite den schematischen Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops und auf der rechten Seite eine reale Abbildung des Gerätes. Von einer beheizten Wolframkathode werden Elektronen abgegeben, die durch das Potentialgefälle einer angelegten Spannung in Richtung Anode beschleunigt werden. Die Kondensatorlinsen fokussieren den Elektronenstrahl auf die Probe. An der Fokussierung sind ebenfalls Magnetfelder beteiligt. Anschließend wird mittels Objektiv und Projektiv der Elektronenstrahl, der die Probe durchlaufen hat, auf einen Leuchtschirm gerichtet. Es gibt nun drei Möglichkeiten, wie der Elektronenstrahl mit der Probe wechselwirken kann. Zum einen kann der Strahl ungehindert die Probe durchlaufen. Trifft der Strahl jedoch auf ein Objekt, wird er abgelenkt. Man spricht von „elastischer Streuung“, wenn bei diesem Vorgang keine Energie abgegeben wird. Diese Streuung entsteht, wenn der Elektronenstrahl durch positiv geladene Atome abgelenkt wird. Folgerichtig gibt es auch eine „inelastische Streuung“. Man spricht von ihr, wenn aufgrund des Ablenkens des Strahls durch Elektronen in Kernnähe Energie in Form von Röntgenstrahlung abgegeben wird. Für TEM-Abbildungen sind nur die elastisch gestreuten Elektronen von Bedeutung.⁽⁵⁸⁾ Da der Elektronenstrahl Wellencharakter hat, kommt es bei Überlagerungen zu Verstärkungen oder Auslöschungen der Wellen. Man beobachtet unterschiedliche Leuchtstärken auf dem Fluoreszenz-Schirm. Die auf dem Leuchtschirm entstehenden schwarzen Schatten sind nicht darauf zurückzuführen, dass hier der Elektronenstrahl die Probe nicht durchdringen kann, sondern darauf, dass der Elektronenstrahl stark abgelenkt wurde. Er trifft auf eine eingeschobene Blende und erreicht so nicht den Leuchtschirm. Der Leuchtschirm wird an allen Stellen hell, auf die der Elektronenstrahl fällt. Die dunklen Stellen dagegen sind ein Anzeichen dafür, dass der Elektronenstrahl an diesen Stellen den Leuchtschirm gar nicht erreicht hat. Man nennt diesen Kontrast auch Massendickenkontrast, da Atome mit höheren Ordnungszahlen sowie dickere Objektbereiche den Strahl stärker streuen. Daher müssen die Proben dünn auf den Objektträger, meistens ein sogenanntes „Grid“ aus Kohlenstoff, aufgetragen werden.

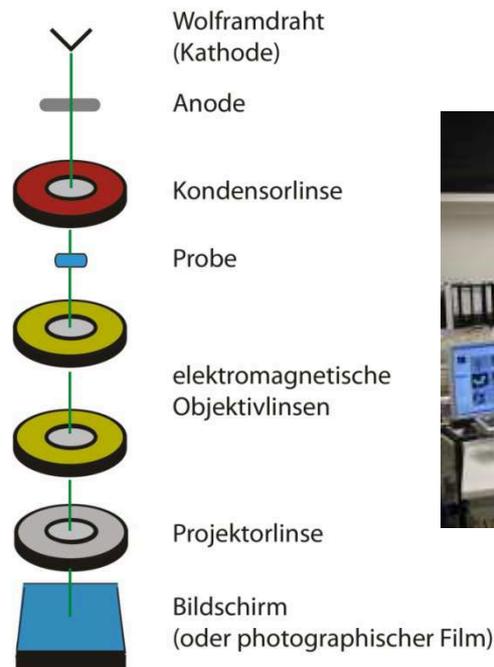


Abbildung 3.4: Aufbau einer TEM-Apparatur. ⁽⁵⁹⁾ ⁽⁶⁰⁾

Die TEM-Aufnahmen wurden im Max-Planck-Institut Mülheim an der Ruhr durchgeführt. Es wurde ein *HITACHI TEM 7500* verwendet. Diese Messapparatur hat eine maximale Auflösung von 0,204 nm. Die Bilder wurden mit einer *Mega View II Kamera* der Firma *Soft Imaging System* aufgenommen.

3.4 Rasterelektronenmikroskopie

Wie auch schon die unter 3.3 beschriebene Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) benutzt die Rasterelektronenmikroskopie (REM) (engl. Scanning Electron Microscopy (SEM)) statt eines Lichtstrahls einen Elektronenstrahl, um ein vergrößertes Bild der Probe aufzunehmen. Einen typischen Aufbau des Mikroskops zeigt Abbildung 3.5.

Die Elektronen werden mittels eines metallischen Glühdrahtes erzeugt und in Richtung der Anode beschleunigt. Der entstandene Elektronenstrahl wird durch magnetische Objektive auf die Probe fokussiert. Der Elektronenstrahl wird nun mit Hilfe einer Magnetspule über die Probe gerastet. Es gibt zwei wichtige Möglichkeiten, wie der Elektronenstrahl auf die Probe reagieren kann. Zum einen können Elektronen zurückgestreut werden. Diese zurückgestreuten Elektronen (Backscattered Electrons) entstehen durch den Versuch der Elektronen mit dem Kern der Substanzatome wechsel-

Experimentelle Ausstattung

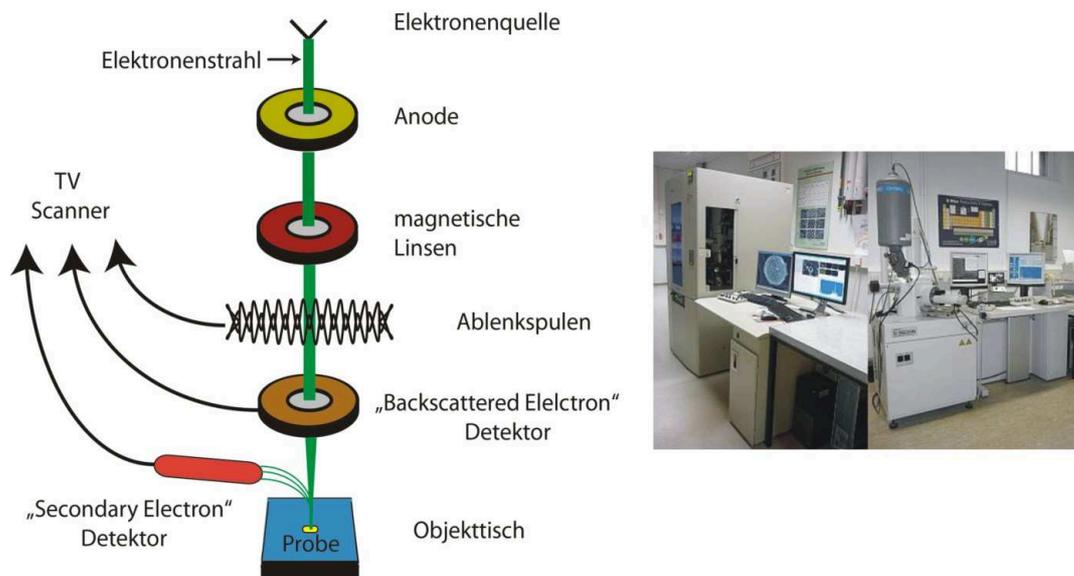


Abbildung 3.5: SEM-Aufbau. ^{(60), (61)}

zuwirken. Die negativ geladenen Elektronen werden von den positiv geladenen Kernen angezogen. In einem bestimmten Winkel jedoch umkreisen die Elektronen die Kerne statt durch die Anziehungskräfte an den Kern gebunden zu werden. Die Elektronen gehen wieder aus der Probe hinaus (Abbildung 3.6). Diese von der Oberfläche emittierten Elektronen werden von einem Detektor gemessen. Da diese zurückgestreuten Elektronen etwa die gleiche Energie besitzen wie die Elektronen im Strahl, kann man davon ausgehen, dass sie aus den tieferen Regionen der Substanzprobe stammen, d.h. aus einer Tiefe von 100 bis 1000 nm.

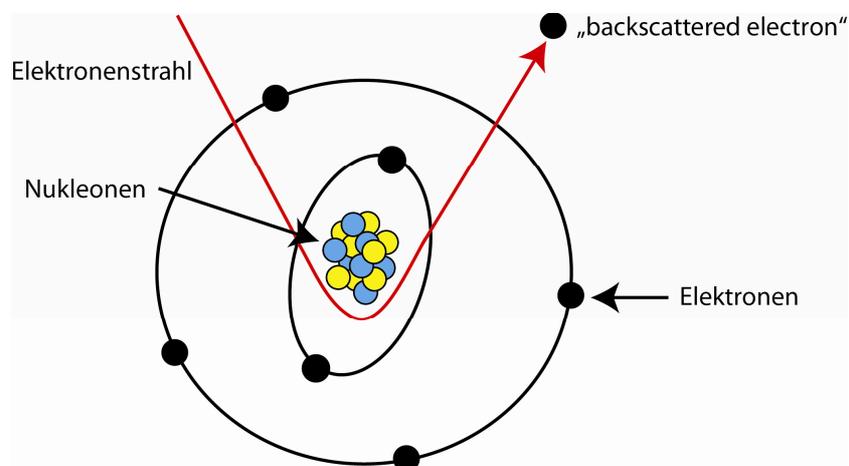


Abbildung 3.6: "Backscattered Electrons". ⁽⁶²⁾

Die Primärelektronen können aber nicht nur mit den positiven Kernen der Probe sondern auch mit den negativ geladenen Elektronen der Substanz wechselwirken. Aufgrund der gleichen Ladung stoßen sich die Elektronen ab. Diese Abstoßung kann so groß sein, dass Elektronen der Probe herausgestoßen werden und so die Oberfläche der Substanz verlassen. Man spricht hier von sekundären Elektronen (Secondary Electrons).

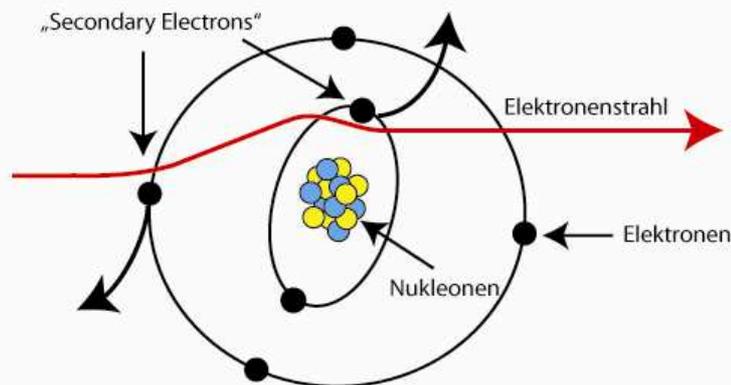


Abbildung 3.7: "Secondary Electrons". ⁽⁶³⁾

Diese Sekundärelektronen besitzen eine kleinere Energie als die Primärelektronen. Sie stammen aus einer Tiefe von 5 bis 10 nm. Auch diese Elektronen werden wie die zurückgestreuten Elektronen von einem Detektor erfasst, der die Intensität der Elektronen misst. Auf diese Weise wird die ganze Probe Punkt für Punkt abgerastert und die Elektronenintensität für jeden Messpunkt bestimmt. Die Daten werden nun zu einem Bild umgewandelt, das sich ebenfalls Punkt für Punkt aufbaut. Die Lichtstärke der Bildpunkte ist abhängig von den detektierten Elektronenintensitäten. Da bei der Aufnahme von SEM-Bildern die Gefahr einer elektrostatischen Aufladung der Probe ausgeht, verlangt die Rasterelektronenmikroskopie von den Proben, dass sie elektrisch leitfähig sind. Nichtleitende Proben werden daher vorher mit einer dünnen elektrisch leitenden Schicht überzogen. Diese Beschichtung, meistens wird Gold verwendet, wird in einem sogenannten „Sputter Coater“ durchgeführt. ⁽⁶⁴⁾ Ein Vorteil gegenüber den TEM-Aufnahmen ist, dass man mittels SEM 3-dimensionale Bilder erhält anstelle von 1-dimensionalen TEM-Aufnahmen.

Die für diese Arbeit verwendeten SEM-Bilder wurden wie die TEM-Aufnahmen im Max-Planck-Institut in Mülheim an der Ruhr aufgenommen. Es handelte sich um eine *HITACHI S-3500N* mit einem externen Bildeinzug (*Prodas*).

3.5 Energiedispersive Röntgenanalyse

Die Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) ist ein beliebtes Verfahren, um die elementare Zusammensetzung von oberflächennahen Bereichen einer Probe zu analysieren. Die Abbildung 3.8 zeigt den schematischen Ablauf der EDX-Analyse.

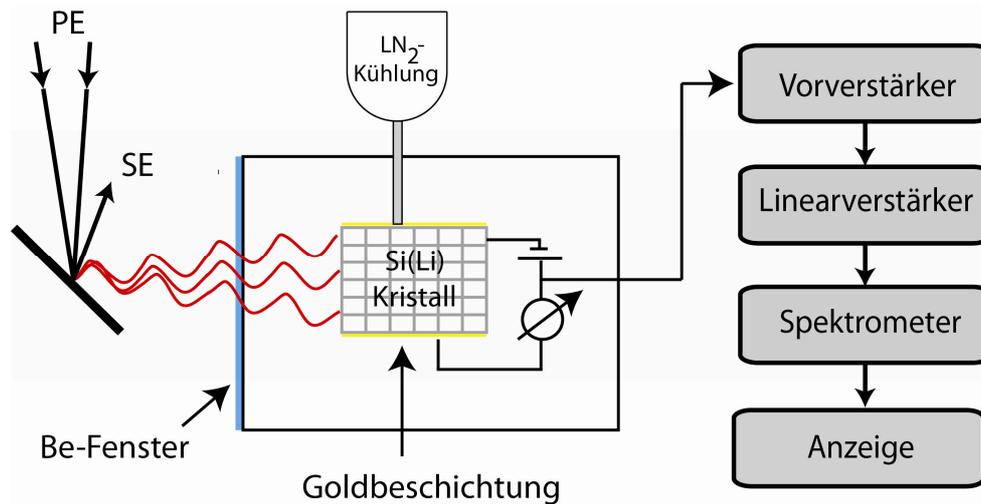
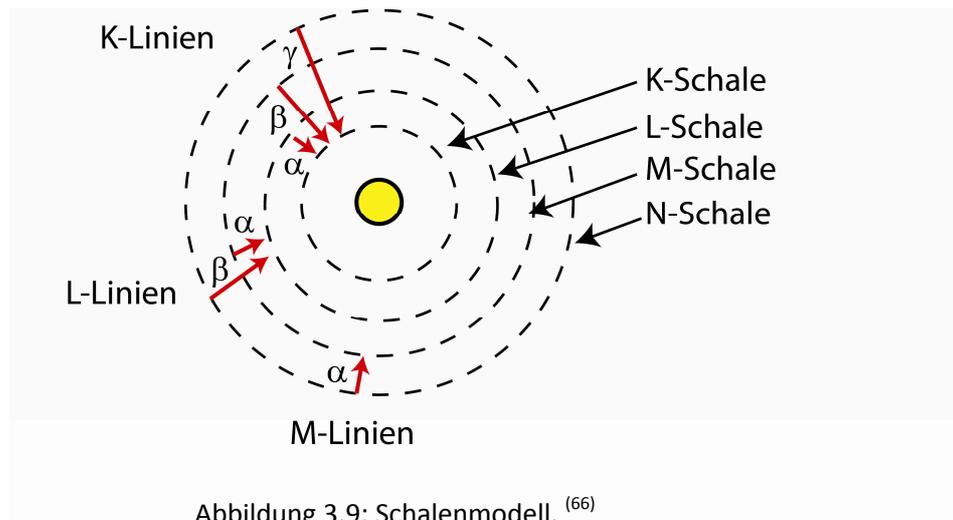


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der EDX-Analyse. ⁽⁶⁵⁾

Ein Elektronenstrahl trifft ein Objekt. Diese Primärelektronen (PE) stoßen Elektronen aus kernnahen Schalen, z.B. aus der K-Schale, des Kerns heraus. Wie die Abbildung 3.9 zeigt, fallen nun unter Abgabe von Photonen in diese entstandenen Lücken Elektronen aus äußeren Schalen. Wurde ein Elektron aus der K-Schale entfernt, besteht also die Möglichkeit, dass ein Elektron aus der L-Schale, M-Schale usw. in die Lücke fällt. Man bezeichnet in dem Fall die auftretenden Linien im Spektrum als K-Linien, wobei mittels der Bezeichnungen α , β , γ , usw. unterschieden wird, aus welcher äußeren Schale das nachrückende Elektron stammt.

Da die inneren Elektronen sehr fest gebunden sind, ist bei den Elektronenübergängen eine große frei werdende Energie E zu beobachten. Diese Strahlungsenergie besitzt nach der Planck'schen Beziehung eine kleine Wellenlänge. ⁽²⁷⁾ Es handelt sich um Röntgenstrahlung.

$$E = hc \frac{1}{\lambda} \quad (3.4)$$



Da diese frei werdende Energie für jedes Element spezifisch ist, nennt man auch die resultierende Röntgenstrahlung „charakteristische Röntgenstrahlung“. Ein aus den Elektronenübergängen resultierendes typisches Röntgenspektrum zeigt die Abbildung 3.10.

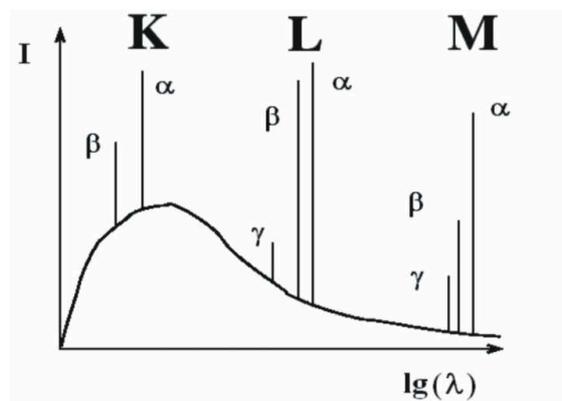


Abbildung 3.10: charakteristisches Röntgenspektrum. ⁽⁶⁷⁾

Mit Hilfe dieser Spektrallinien im Röntgenspektrum kann die elementare Zusammensetzung einer Probe identifiziert werden. Dabei wird die Energie der Röntgenstrahlung, die für jedes Element spezifisch ist, gemessen. Mit Hilfe des Morsley-Gesetzes kann jeder Wellenlänge bzw. Energie der K_{α} -Röntgenlinie eine Kernladungszahl Z (Ordnungszahl) zugeordnet werden: ⁽³¹⁾

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{3}{4} R_{\infty} (Z - 1)^2 . \quad (3.5)$$

(R_{∞} = Rydberg-Konstante)

Experimentelle Ausstattung

Ebenfalls kann anhand der Intensitäten der Linien auch eine quantitative Aussage getroffen werden. Wie in Abbildung 3.8 gezeigt werden die Röntgenstrahlen durch einen Si(Li)-Kristall detektiert, der mit flüssigem Stickstoff (LN₂) gekühlt wird. Dieser Detektor setzt sich aus einem zylindrischen Si-Kristall zusammen, der einen definierten Li-Anteil besitzt. Dieser Li-Bereich absorbiert nun die Röntgenstrahlen, die im Kristall Elektron-Loch-Paare erzeugen. Die Zahl dieser Paare ist proportional zu der Energie der einfallenden Röntgenstrahlung. Mit Hilfe eines Vorverstärkers, Linearverstärkers und eines Vielkanalanalysators wird ein Röntgenspektrum der Probesubstanz erstellt. Häufig wird die EDX-Analyse mit TEM- bzw. SEM-Untersuchungen kombiniert, da auch hier ein Elektronenstahl benötigt wird. Bei der EDX-SEM-Kombination besteht der Vorteil, dass eine örtliche Verteilung der Elementarzusammensetzung der Probe ermittelt werden kann. Eine bessere Ortsauflösung kann man mit der Kombination EDX-TEM erreichen. Es ist allerdings zu beachten, dass bei dem EDX-Verfahren lediglich die Substanzoberflächen analysiert werden können. Wenn man eine elementare Zusammensetzung für die gesamte Probe erzielen will, muss man z.B. auf eine Verbrennungsanalyse zurückgreifen.

3.6 Wellenlängenabhängige Photon-zu-Elektron Umwandlungseffizienz

Die wellenlängenabhängige Photon-zu-Elektron Umwandlungseffizienz („Incident Photon-to-Current Efficiency“, IPCE) Messungen wurden in einem speziellen Aufbau durchgeführt, der in den Abbildungen 3.11 und 3.12 sowohl schematisch auch als Fotografie gezeigt wird.

Als Lichtquelle dient eine 75 W Xenon-Lampe (Firma *L.O.T Oriel*, Deutschland). Der Lichtspot wird direkt in einen Gittermonochromator (Firma *Zeiss*, Deutschland) geleitet. Bei den durchgeführten IPCE-Messungen wurde der spektrale Bereich von 300 bis 800 nm bei einer Spaltgröße von 1 mm gewählt. Anschließend gelangt das in definierte Wellenlängen aufgetrennte Licht in einen abgedunkelten Proberaum. In diesem Proberaum trifft der Lichtspot auf die präparierte Solarzelle, die wiederum an einen geschlossenen Stromkreis angeschlossen ist. Ebenfalls ein wichtiger Bestandteil des Stromkreises ist ein Operationsverstärker. Der Operationsverstärker wird benötigt, da bei dieser Messung sehr geringe Stromdichten ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$ Bereich) erzielt werden. Mit seiner Hilfe ist es möglich kleinste Spannungsänderungen zu erfassen und den Stromfluss nach dem Ohmschen Gesetz zu ermitteln. Bei einer funktionierenden Solarzelle fließt ein Strom und die Spannung steigt aufgrund des ohmschen Gesetzes proportional zur Stromstärke an. Mittels eines kleinen Motors wird in 1 nm Schritten das Spektrum von 300 bis 800 nm abgefahren und für jede Wellenlänge der Strom

erfasst. Ein Multimeter zeigt die Werte an und sendet diese an einen Computer weiter. Dort werden die Daten dokumentiert und ausgewertet. Um die Intensität des einfallenden Lichts zu ermitteln wird die Leistungsdichte I_{INC} [$\mu\text{W}/\text{cm}^2$] für jede Wellenlänge mittels eines Powermeters (Thorlab) erfasst und bei der Berechnung der IPCE-Werte herangezogen.



Abbildung 3.11: Aufbau für die Aufnahme von IPCE-Spektren.

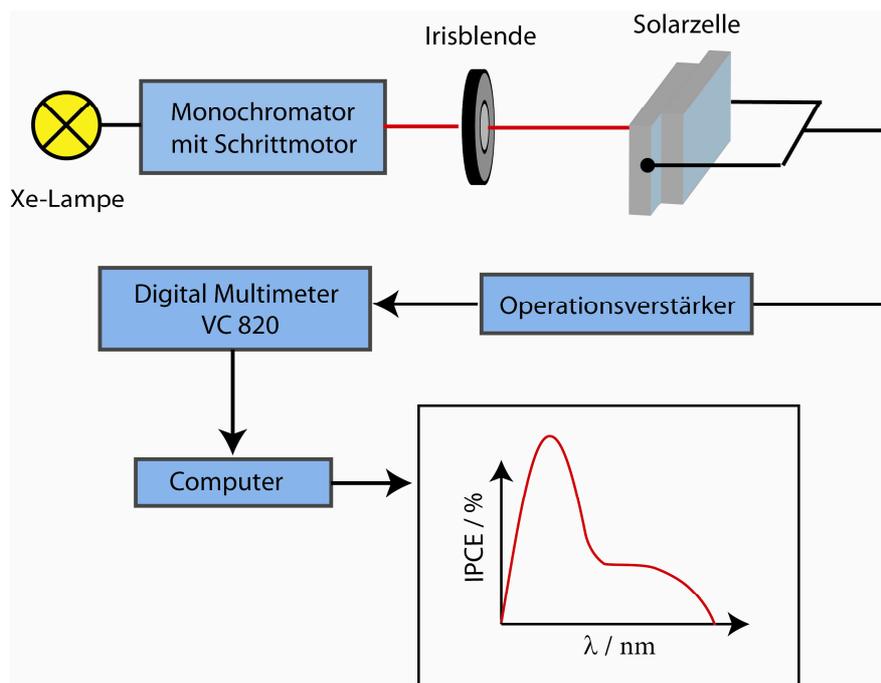


Abbildung 3.12: Schema des IPCE-Aufbaus.

3.7 Füllfaktor und Gesamteffizienz

Für die Bestimmung der Füllfaktoren FF und Gesamteffizienzen η der QDSCs bzw. DSSCs wurde folgende Anordnung gewählt (Abbildung 3.13).

Die Solarzelle wird in den Messaufbau gestellt und die Photostromdichten bei verschiedenen Widerständen ermittelt. Wichtig ist hierbei zu beachten, dass bei der Messung der Photostromdichten der Widerstand in Reihe geschaltet ist. Anschließend wird bei den gleichen Widerständen die Photospannung gemessen, wobei der Widerstand hier parallel geschaltet wird.

Mittels dieser Werte kann nun eine Strom-Spannung-Kennlinie angefertigt und entsprechend der Formeln (2.67) und (2.68) der Füllfaktor FF und die Gesamteffizienz η der Solarzelle bestimmt werden

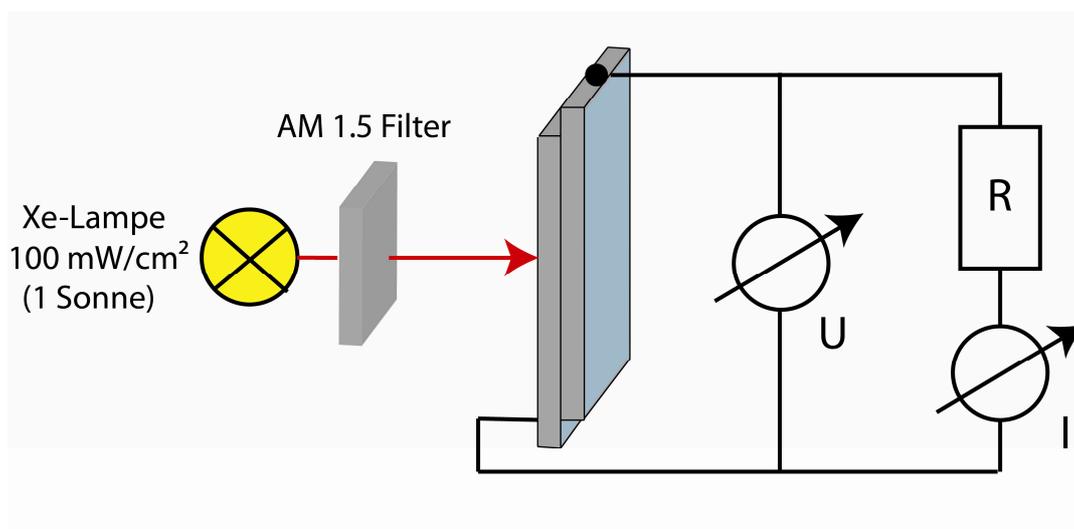


Abbildung 3.13. Aufbau für die Aufnahme von UI-Kennlinien.

Um die Effizienzen der Solarzellen miteinander vergleichen zu können, wird ein sonnenähnliches Spektrum (Air Mass 1.5) verwendet, welches im Aufbau durch einen speziellen Filter erzielt wird.

Die Abbildung 3.14 zeigt ein typisches AM 1.5 Sonnenspektrum aus der Literatur. Das Spektrum des Messaufbaus, bestehend aus Xe-Lampe und dem AM 1.5 Filter, der in dieser Arbeit verwendet wurde, steht in recht guter Übereinstimmung zum Literaturspektrum.⁽⁶⁸⁾

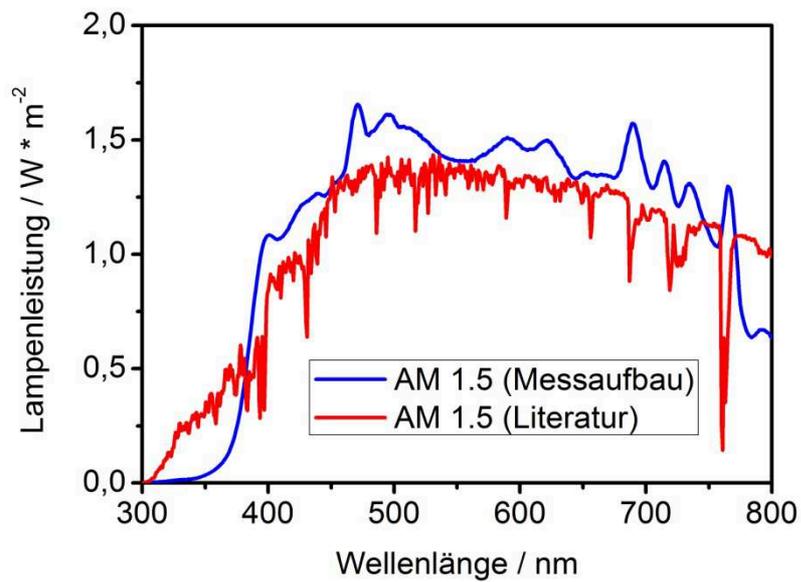


Abbildung 3.14: AM 1.5 Spektrum.

Desweiteren wird eine Bestrahlungsintensität von 100 mW/cm^2 (1 Sonne) als Standard gewählt. Mittels eines Leistungsmessgerätes (*Thorlab*) wird die Lichtintensität der Xenon-Lampe (150 W, Firma *L.O.T Oriel*, Deutschland) so eingestellt, dass der Wert 100 mW/cm^2 erreicht wird.

4 Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

Eine Solarzelle, die mit Halbleiter-Nanopartikeln (Quantenpunkten) sensibilisiert wird, besteht aus verschiedenen Komponenten, wie Anode, Kathode und Elektrolyt. Um einen guten Wirkungsgrad der Solarzelle zu erzielen, muss jede einzelne Komponente optimal sowohl auf die eigenen Bedürfnisse als auch im Zusammenspiel auf die anderen Komponenten abgestimmt sein. Im folgenden Abschnitt sollen die einzelnen Komponenten der QDSC näher vorgestellt werden. Auch ihre Präparationen soll ausführlich gezeigt werden.

4.1 Anode

Als Anode wird eine FTO (fluorine doped tin oxide)-Platte verwendet. Hierbei handelt es sich um eine 2 x 5 cm große Aluminiumborosilikat-Glasplatte, die auf einer Seite mit Fluor-dotiertem Zinnoxid als transparent leitfähiges Substrat beschichtet ist (Widerstand $\sim 10 \Omega/\text{cm}^2$, *Solaronix SA / Schweiz*). Das UV/Vis-Transmissionsspektrum zeigt, dass diese Glasplatte Licht mit einer Wellenlänge kleiner als 350 nm stark absorbiert (Abbildung 4.1). Es ist daher bei der Analyse der Solarzellen im Hinblick auf die Effizienz zu beachten, dass erst das Licht mit einer Wellenlänge von größer als 350 nm die Glasplatte passiert.

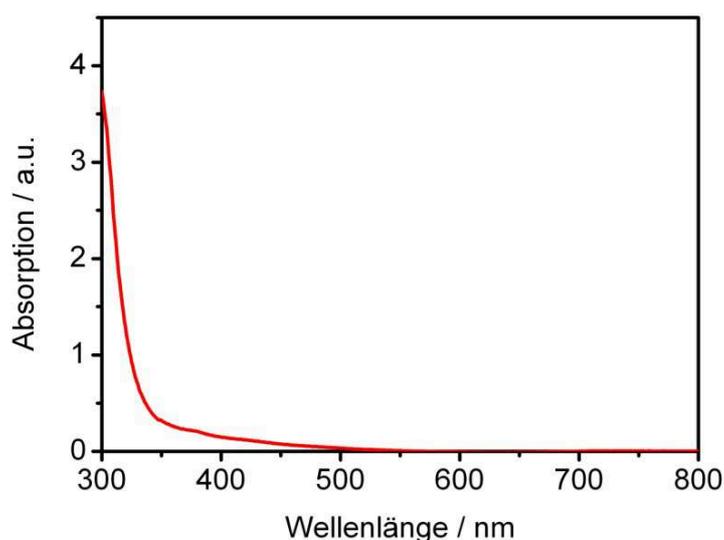


Abbildung 4.1: UV/Vis (Transmission) FTO-Glasplatte.

4.1.1 Nanostrukturierte Metalloxide

Die Wahl des geeigneten Halbleiter-Metalloxids ist der erste entscheidende Schritt für die Produktion leistungsfähiger Farbstoff- bzw. Quantenpunktsolarzellen mit einem hohen Wirkungsgrad. In den letzten 20 Jahren zeigte sich im Verlauf vieler verschiedener Studien zum Thema Farbstoff- bzw. Quantenpunktsolarzelle, dass sich der Gebrauch von Titandioxid- und zum Teil Zinkoxid-Nanopartikeln als Ausgangsmaterial für die Präparation der Anode bewährt hat. Es existieren verschiedene Ansätze diese Nanopartikel herzustellen und anschließend eine homogene, mesoporöse Schicht des Trägermaterials auf der FTO-Platte zu erzielen.

4.1.1.1 Titandioxid

4.1.1.1.1 Sol-Gel Verfahren

Das erste Verfahren zur Herstellung von TiO_2 -Nanopartikeln, das an dieser Stelle vorgestellt werden soll, ist die Sol-Gel-Methode.⁽⁶⁹⁾ Hierbei werden im ersten Schritt zwei Lösungen hergestellt. Die Lösung A besteht aus 8,5 ml (25 mmol) $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ und 2 ml (20 mmol) Diethanolamin (DEA) in 20 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Die Lösung B wird vorgelegt mit 19 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und 0,5ml H_2O . Nun wird Lösung A langsam der Lösung B zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.



Wichtig ist bei dieser Methode, dass nur eine geringe Menge an Wasser der Butylat-Lösung langsam zugetropft wird. Bei einer zu schnellen Zugabe an Wasser aggregieren die Nanopartikel und es fällt schlagartig ein weißer TiO_2 -Feststoff aus, der sich am Boden des Reaktionsgefäßes ansammelt. Dieser Feststoff zeigt keine Nanostruktur. Bei der richtigen Durchführung der Sol-Gel-Methode erhält man nach der TEM-Analyse Titandioxid Nanostrukturen in einer Größe von etwa 5 nm (Abbildung 4.2). Diese Partikel sind in Lösung farblos und zeigen eine für TiO_2 typische Absorption bei Wellenlängen kleiner als 380 nm (Abbildung 4.3).

Die farblose, klare Lösung der Titandioxid-Nanopartikel nach der Sol-Gel Methode ist für die Präparation einer 10 – 15 μm dicken homogenen, mesopörosen Schicht wenig geeignet und findet daher bei der Herstellung von Solarzellen nach der SMD-Methode (Kapitel 4.4.1.1) keine Anwendung. Eine Erhöhung der Konzentrationen liefert ebenfalls keine gewünschten Partikelgrößen von 20 bis 30 nm. Bei der Analyse der Cadmiumsulfoselenide/-telluride spielt diese TiO_2 -NP-Lösung jedoch eine wichtige Rolle, da auf diese Weise die sonst unlöslichen Nanoverbände in Lösung gebracht werden können (Kapitel 4.4.4).

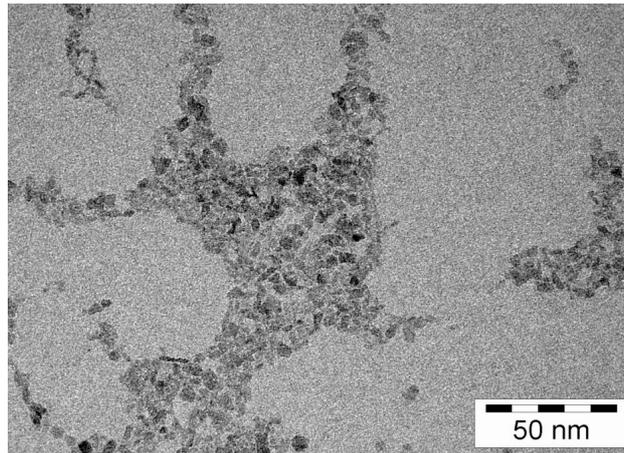


Abbildung 4.2: TEM TiO₂-NP (Sol-Gel Verfahren).

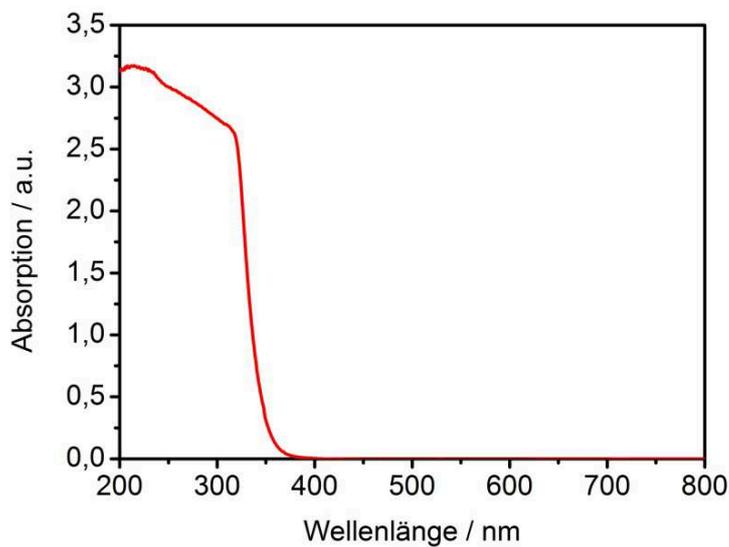


Abbildung 4.3: UV/Vis (Transmission) TiO₂-NP (Sol-Gel Verfahren).

4.1.1.1.2 TiO₂-Suspension (*Mansolar*)

Zu Beginn dieser Arbeit wurde zunächst auf die kommerziell erhältliche TiO₂-Suspension des Anbieters *Mansolar* zurückgegriffen. Bei diesem Produkt handelt es sich um eine weiße Suspension von TiO₂-NP mit einer Größe von durchschnittlich 20 nm. Die Abbildung 4.4 zeigt die TEM-Aufnahme einer stark verdünnten *Mansolar*-Probe. Die genaue Zusammensetzung ist lediglich firmenintern bekannt. Die Suspension besteht vermutlich aus einem TiO₂-Nanopulver, das mit einem alkoholischen Lösemittel und weiteren Zusatzstoffen wie Tensiden versetzt worden ist.

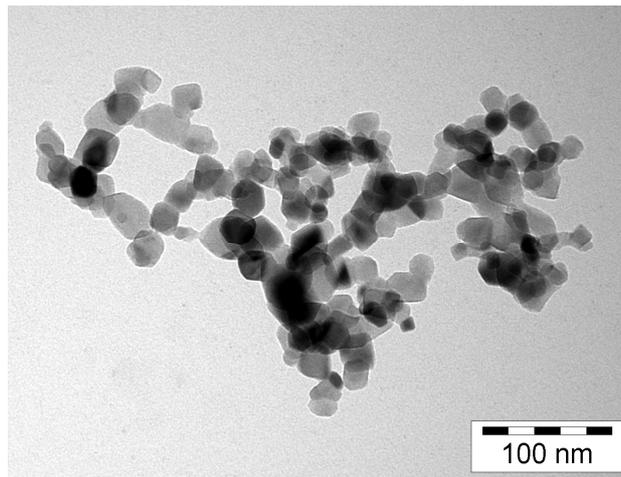


Abbildung 4.4: TEM TiO₂-NP (Mansolar).

4.1.1.1.3 TiO₂-Suspension (P-25, Evonik)

Ein in der Literatur oft verwendetes Ausgangsmaterial für die Präparation von gleichmäßigen, mesoporösen Schichten ist das kommerziell erhältliche TiO₂-Nanopulver des Typs P-25 (*Evonik*). Als Ausgangsverbindung für die Synthese der Nanopartikel dient Titantetrachlorid TiCl₄. Die hochreine Flüssigkeit wird verdampft und mit Luft und Wasserstoff gemischt. Sofort beginnt das Gas bei Temperaturen zwischen 1000 und 2400°C zu reagieren und es bilden sich reine, nanostrukturierte Titandioxid-Partikel.⁽⁷⁰⁾

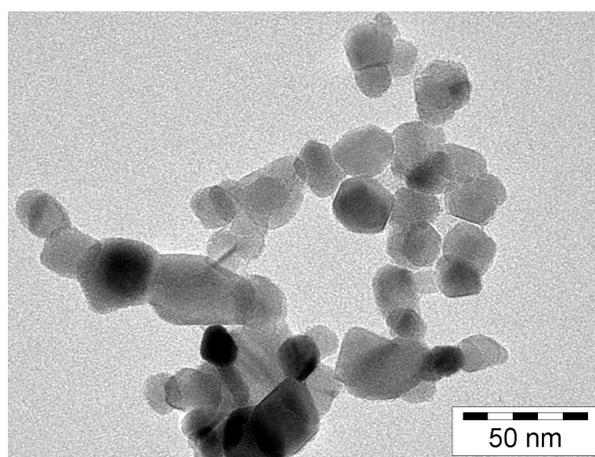


Abbildung 4.5: TEM von TiO₂-NP (P-25).

TiO₂ P-25 ist ein fein weißes Pulver mit Hydroxylgruppen auf seiner Oberfläche, wodurch ein hydrophiler Charakter entsteht.⁽⁷¹⁾ Es besteht aus Aggregaten der einzelnen Partikel, die mehrere

100 Nanometer groß sind. Die Partikel selbst haben eine durchschnittliche Größe von 21 nm. Das Gewichtsverhältnis zwischen Anatas und Rutil liegt bei etwa 80/20.⁽⁷⁰⁾

Durch eine starke Verdünnung in Wasser und anschließender Behandlung im Ultraschallbad ist es möglich TEM-Abbildungen der einzelnen Partikel aufzunehmen (Abbildung 4.5).

4.1.1.2 Zinkoxid

Neben den Titandioxid-Nanopartikeln finden auch häufig Zinkoxid-Nanopartikel bei der Präparation von QDSCs ihre Anwendung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ZnO-Nanopartikel mit Cadmiumsulfoseleniden sensibilisiert und die photovoltaischen Eigenschaften dieser QDSCs mit $\text{TiO}_2/\text{CdS}_x\text{Se}_y$ -QDSCs verglichen (Kapitel 4.4.4.1).

Zwei wichtige Synthesewege für ZnO-NP sind in der Literatur bekannt, die im Folgenden kurz erläutert werden sollen.

109,25 mg (0,5 mmol) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 40-45 ml Isopropanol unter Rühren bei 50°C gelöst und anschließend auf ein Gesamtvolumen von 460 ml verdünnt. 40 ml einer 20 mM NaOH-Lösung (in Isopropanol) werden innerhalb einer Minute bei 0°C unter Rühren zugegeben. Die Mischung wird anschließend für 2 Stunden in ein Wasserbad (65°C) gestellt. Danach wurde die Lösung drei Tage bei Raumtemperatur weitergerührt. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der zurückbleibende hydroskopisch-weiße Film wurde in H_2O resuspendiert. Man erhält auf diesem Weg eine ZnO-NP-Suspension.⁽⁷²⁾

Alternativ werden 735,33 mg (3,35 mmol) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 31,25 ml CH_3OH gelöst und 369,76 mg (6,59 mmol) KOH in 16,25 ml CH_3OH gelöst. Die KOH-Lösung wurde nun bei 60°C in die $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ -Lösung zugetropft. Es tritt zunächst eine weiße Trübung auf, die schnell wieder verschwindet. Anschließend wird diese Lösung weitere zwei Stunden bei 60°C gerührt. Es entsteht eine trübe, weiße Lösung. Für eine spätere Plattenpräparation ist dieser Ansatz nicht konzentriert genug. Daher werden hierfür 10 g $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 125 ml CH_3OH und 5,1 g KOH in 65 ml CH_3OH gelöst. Nach dem gleichen Prozess erhält man eine sehr trübe weiße Suspension. Diese Suspension wird drei Tage gestehen gelassen, wobei sich die Nanopartikel am Boden des Gefäßes absetzen. Der Überstand wird abgenommen und die Nanopartikel zum Trocknen in den Exsikkator gestellt.⁽⁷³⁾

Die TEM-Aufnahmen zeigen bei beiden Synthesen kugelförmige ZnO-Nanopartikel, die eine durchschnittliche Größe von 3-5 nm besitzen.

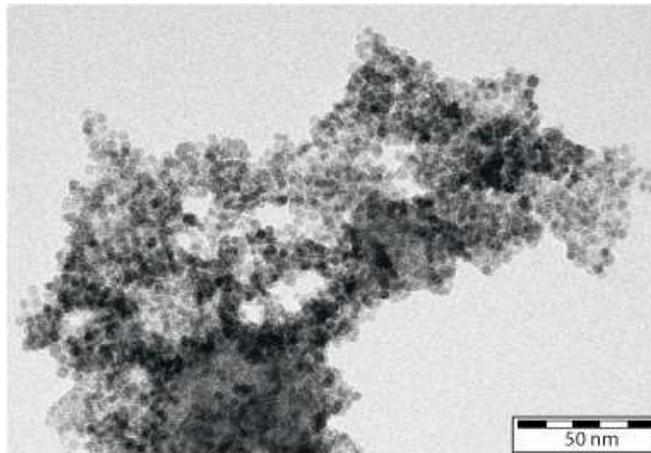


Abbildung 4.6: TEM ZnO-NP.

4.1.1.3 Präparation

Um eine etwa 10 μm dicke mesoporöse Schicht des Halbleitermaterials auf der FTO-Platte zu präparieren, muss das Nanopulver speziell aufbereitet werden.

Es werden 5 g des jeweiligen Metalloxid-Nanopulvers in 1N Salpetersäure (100 ml) suspendiert.⁽⁷⁴⁾ Diese Suspension wird bei 80°C für 24 Stunden erhitzt. Anschließend wird die Salpetersäure am Rotationsverdampfer abgezogen. Durch die Behandlung mit der Salpetersäure haben sich nun Protonen auf der Oberfläche der Nanopartikel angelagert. Die positive Ladung verhindert eine Aggregation der Nanopartikel. Im Weiteren wird das Nanopulver mit 25 ml Wasser, 2,55 ml (24,97 mmol) Acetylaceton und 1,17 ml (1,92 mmol) Triton-X-100 versetzt.⁽⁴⁰⁾ Während Acetylaceton ebenfalls als Mittel gegen eine Aggregation dient, setzt das Tensid Triton-X-100 die Oberflächenspannung herab, wodurch das Herstellen von gleichmäßigen Schichten erleichtert wird. Kurz vor der Präparation werden 0,5 ml dieser Suspension mit 10 mg Polyethylenoxid (PEO) versetzt, wodurch eine Paste entsteht, mit der auf einfacher Weise gleichmäßige Schichten gelingen.

Die aktive Fläche der FTO-Platte wird nun mit einem 11 μm dicken Klebeband (*Scotch*) abgeklebt. Mit Hilfe eines Glasobjektivträgers wird die TiO_2 - bzw. ZnO-Suspension aufgetragen und bei 80°C für 10 Minuten getrocknet. Nach dem Entfernen des Klebebandes wird die Platte bei 450°C im Muffelofen für 30 Minuten gesintert. Die TiO_2 - bzw. ZnO-Schicht muss gesintert werden, da erst beim Brennen das nötige mesoporöse Charakteristikum entsteht. Die Temperatur sollte hierbei um 450°C liegen, um organische Komponenten wie Triton-X-100 oder Acetylaceton zu entfernen. Dadurch bleibt die Schicht beim Kontakt mit dem nötigen flüssigen Elektrolyten kompakt und verläuft nicht. Die Abbildung 4.7 zeigt die SEM-Analyse von TiO_2 -Oberfläche nach dem Sintern bei 450°C. Die

Aufnahme zeigt sehr gut die mesopörose Anordnung der TiO_2 -Nanopartikel. Die einzelnen Partikel sind ebenfalls weiterhin gut zu erkennen.

In fast allen bekannten Publikationen findet die Sensibilisierung der Anode mit Farbstoffmolekülen oder Quantenpunkten nach dem Brennen der FTO/ TiO_2 -Platte statt. Bei der in dieser Arbeit vorgestellte Methode der „Sintered Mixture Deposition (SMD)“ wird das Titandioxid vor dem Brennen mit Quantenpunkten sensibilisiert (Kapitel 4.4.1.1).

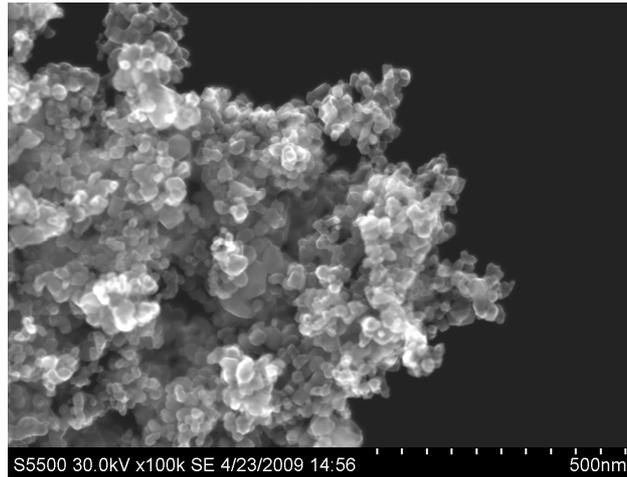


Abbildung 4.7: SEM TiO_2 -NP (nach dem Sintern).

Ein EDX-Mapping der FTO/ TiO_2 -Platte nach dem Sintern (Abbildung 4.8) zeigt wie erwartet die Elemente Titan und Sauerstoff, die homogen in der Schicht verteilt vorliegen. Das EDX-Mapping ist eine Methode, bei der die Elementverteilung im SEM-Bild graphisch dargestellt wird. Die geringen Mengen an Silizium (0,17 %) stammen aus der Glasplatte selbst und die leitfähige Schicht der FTO-Platte lässt 13,70 % Zinn erkennen. Die Menge des dotierenden Fluors ist für eine Detektion zu gering.

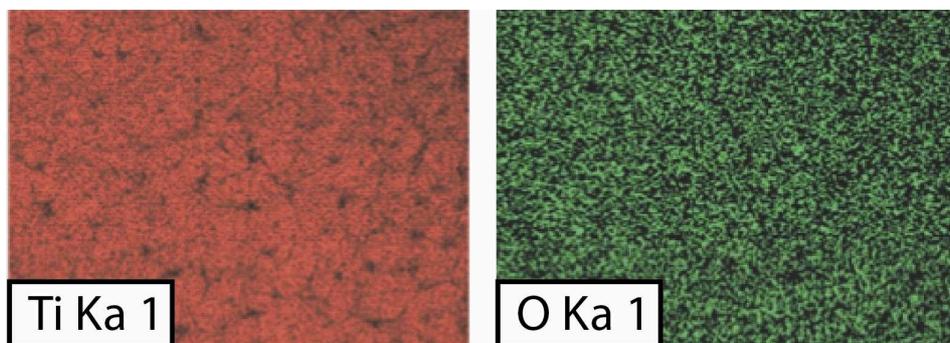


Abbildung 4.8: EDX-Mapping TiO_2 -Platte (nach dem Sintern).

Tabelle 4.1: EDX TiO₂-Platte (nach dem Sintern).

	O	Si	Ti	Sn	Summe
Durchschnitt / %	39,16	0,17	47,35	13,32	100,00
Standardabweichung	0,80	0,08	1,86	2,24	-

4.2 Kathode

Als Gegenelektrode wurde ebenfalls eine FTO-Platte verwendet. Diese Platte wurde auf der leitfähigen Seite aus katalytischen Gründen mit Graphit oder Platin beschichtet. Ohne Beschichtung zeigt die FTO-Platte sehr schlechte Gegenelektroden-Eigenschaften. Sie kann im Standard Iodid/Triiodid Elektrolyten einen sehr hohen Ladungstransferwiderstand von mehr als $10^6 \Omega \text{ cm}^2$ besitzen.⁽⁷⁵⁾ Bei der Aufnahme von Strom-Spannung-Kennlinien wurde aufgrund eines schlechten Füllfaktors schnell erkennbar, dass Graphit kein optimales Beschichtungsmaterial darstellt. Um die Hemmung des Elektronenflusses zu beheben, wurde statt Graphit Platin verwendet. In der Literatur ist bekannt, dass die besten Effizienzen und Langzeitstabilitäten mit Platin-Nanoclustern erzielt wurden. Die Beschichtung erfolgt durch die thermische Zersetzung einer Platinchlorid-Verbindung.⁽⁷⁶⁾ Daher wurde zunächst versucht, eine dünne Schicht von $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ auf die FTO-Platte aufzutragen und anschließend zu brennen. Leider zeigt sich auf dieser Weise keine homogene Platinschicht. Um eine homogene Schicht zu erzielen wurde *Platisol T* der Firma *Solaronix* verwendet. Beim *Platisol T* handelt es sich vermutlich um ein Platinsalz, das in Alkohol und weiteren Zusatzstoffen gelöst ist. Auf die leitfähige Seite einer FTO-Platte wird nun eine dünne Schicht *Platisol T* vorgelegt. Die Platte wird nun fünf Minuten bei 400°C gebrannt. Es entsteht eine transparente Schicht, in der Platin-Nanopartikel vorliegen. Diese Platin-Gegenelektrode wurde vor allem bei der Aufnahme von Strom-Spannung-Kennlinien verwendet, da bei der Messung der IPCE kein Unterschied zwischen Graphit und Platin zu beobachten war.

Die Abbildung 4.9 zeigt UI-Kennlinien einer Farbstoffsolarzelle (DSSC), bei der die TiO₂-Anode 24 Stunden in 0,3 mM Ru 535 (N3) Lösung (*cis*-Bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II)) in Ethanol sensibilisiert wurde. Es werden zum Vergleich die Kennlinien der unterschiedlichen Kathodenbeschichtungen gezeigt, aus denen klar hervorgeht, dass die Präparation mit *Platisol-T* den besten Wirkungsgrad erzielt.

Tabelle 4.2: Füllfaktoren und Gesamteffizienz der TiO₂/Ru535 DSSC.

Kathodenbeschichtung	$j_{sc} / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	U_{oc} / mV	FF	$\eta / \%$
Platinsol	11,73	690	0,51	4,10
H ₂ [PtCl ₆]	9,38	491	0,43	1,98
Graphit	5,19	460	0,32	0,75
ohne Beschichtung	0,38	410	0,05	0,01

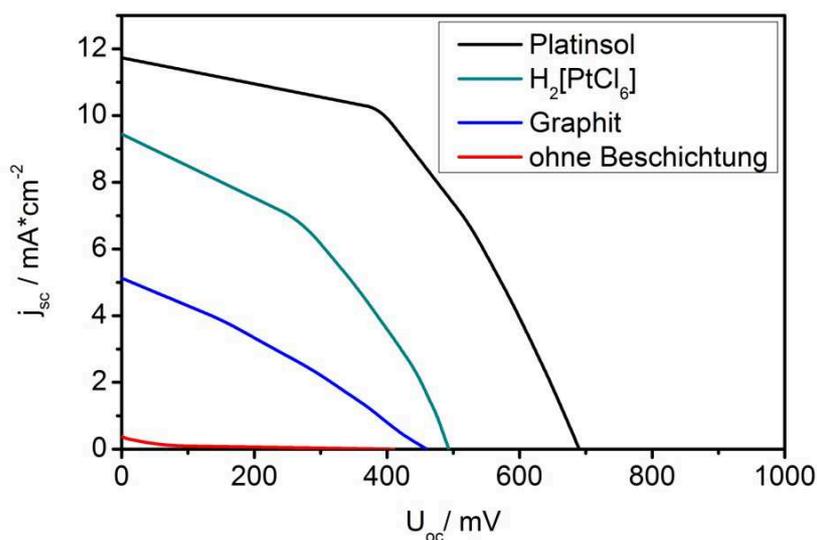


Abbildung 4.9: UI-Kennlinien TiO₂/Ru 535 DSSC (verschiedene Kathodenbeschichtung).

4.3 Elektrolyte

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe verschiedener Elektrolyte verwendet, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

Aufgrund möglicher S_xO_y-Verbindungen sowie Polysulfide, die während des Redoxprozesses entstehen können, wurde das Redoxpotential des Sulfid/Sulfat-Elektrolyten mittels zykl voltammeterischer Messungen experimentell ermittelt. Bei diesen Messungen war es nur möglich, das jeweilige Halbstufenpotential $E_{1/2}$ zu bestimmen. Da im Fall von reversiblen Systemen das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ unabhängig von der Konzentration ist und unter der Voraussetzung, dass die oxidierte und reduzierte Form des Analyten den gleichen Diffusionskoeffizienten besitzen, kann $E_{1/2}$ mit dem realen Redoxpotential des jeweiligen Redoxsystems E^0 verglichen werden. ⁽⁷⁷⁾

Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

Der selbst-hergestellte Kobalt-Komplex wurde ebenfalls zykvoltammetrisch untersucht, um mit Hilfe des Literaturwertes auf eine erfolgreiche Synthese schließen zu können.

4.3.1 Sulfid/Sulfat ($E_{1/2} = -0,44 \text{ V}$)

Bei der Untersuchung der verschiedenen Halbleiter-Nanopartikel kam hauptsächlich ein wässriger Elektrolyt aus 0,1 M Na_2S und 0,01 M Na_2SO_4 zum Einsatz. Die Zykvoltammetrie-Messung (CV-Messung) zeigt einen intensiven Reaktionspeak, der vom Übergang des Sulfids mit der Oxidationszahl (-2) zum elementaren Schwefel stammt (Referenzelektrode (RE): Ag/AgCl, Arbeitselektrode (AE): Platin, Gegenelektrode (GE): Platin). Diese Reaktion ist nur bedingt reversibel. Nach mehreren CV-Zyklen ist ein Ausfallen von elementarem Schwefel zu beobachten. Aus der aufgenommenen CV-Kurve lässt sich das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ wie folgt ermitteln, wobei E_{red} das Potential des Reduktion- und E_{ox} das Potential des Oxidationschrittes dargestellt.

$$E_{1/2} = \frac{1}{2} (E_{\text{red}} + E_{\text{ox}}) \quad (4.4)$$

Das gemessene Halbstufenpotential $E_{1/2} = -0,44 \text{ V}$ liegt im Bereich des Literaturwertes der Beziehung Schwefel zu Sulfid ($E^0 = -0,48 \text{ V}$).⁽⁷⁸⁾

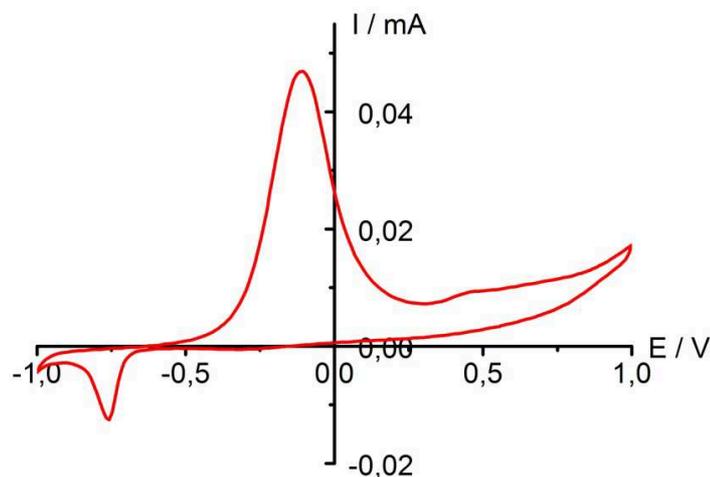


Abbildung 4.10: Zykvoltammetrie an $\text{S}^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ -Elektrolyten.

Neben diesem wässrigen Elektrolyten wurde ebenfalls versucht ein Hydrogel-Elektrolyt herzustellen. Als Gel-Bilder wird Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylen) (PVDF-HFP) verwendet, welches zunächst 45 Minuten bei 80-100°C in N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) erhitzt wird.⁽⁷⁹⁾ Es entsteht eine braune, übelriechende, viskose Flüssigkeit, die abgekühlt mit dem wässrigen $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_4$

Elektrolyten versetzt wird. Eine klebrige braune Polymermasse fällt aus. Ein Problem könnte bei dieser Synthese das Wasser der Elektrolyt-Lösung sein. Daher wird versucht Na_2S und Na_2SO_4 in NMP zu lösen. Während das Sulfat sehr gut in NMP löslich ist, löst sich das Sulfid nicht in NMP. Ebenfalls zeigt sich, dass zwar NMP mit Wasser mischbar ist, aber PVDF-HFP in Wasser unlöslich ist.

4.3.2 Iodid/Triiodid ($E^0 = + 0,54 \text{ V}^{(78)}$)

Der Iodid/Triiodid-Elektrolyt, der in dieser Arbeit vor allem im Rahmen der Untersuchungen an organischen Farbstoffen zu Einsatz kam, wurde nach einer in der Literatur bekannten Vorschrift gefertigt.⁽⁸⁰⁾ 1,10 g (0,6 M) Tetrabutylammonium-Iodid (TBAI), 66,2 mg (0,1 M) Lithiumiodid, 63,45 mg (0,05 M) Iod und 366 μl (0,5 M) 4-Tert-butylpyridin (TBP) werden in 5 ml Acetonitril gelöst. Desweiteren wurde dieser Elektrolyt für die Aufnahme von Strom-Spannung-Kennlinien der Quantenpunkt-Solarzellen verwendet.

4.3.3 Europium ($E^0 = - 0,34 \text{ V}^{(78)}$)

Für die Versuche mit Europium als Elektrolyt wurde eine Lösung aus 5 mM $\text{Eu}^{2+/3+}$ in 0,2 M HClO_4 verwendet.⁽⁸¹⁾ Hierzu werden zunächst durch das Zugeben von 2,87 g einer 70 %-igen HClO_4 zu 100 ml H_2O (dest.) die benötigte 0,2 M HClO_4 hergestellt. 10 ml dieser 0,2 M HClO_4 werden nun mit 21,4 mg (5 mM) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ versetzt. Es stellt sich hierbei das gewünschte Gleichgewicht zwischen Eu^{2+} und Eu^{3+} ein.

4.3.4 $[\text{Co}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_{2/3}$ Komplex ($E_{1/2} = + 0,43 \text{ V}$)

Die Synthese des Kobalt-Komplexes erfolgte nach einer aus der Literatur bekannten Vorschrift.⁽⁸²⁾ 540,6 mg (3 mmol) 1,10-Phenanthrolin werden in Methanol gelöst und gerührt. Anschließend werden 365,93 mg (1 mmol) $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ zugegeben. Es fällt ein leicht gelber Feststoff aus. Die Mischung wird zwei Stunden bei 65°C gerührt. Durch die Zugabe von Diethylether fällt das gelbe Produkt aus, welches abfiltriert und im Exsikkator getrocknet wird. Um das Vorliegen des Co^{2+} -Komplexes zu beweisen, wurde eine Massenanalyse (Elektrospray-Ionisation (ESI)) durchgeführt (Abbildung 4.12).

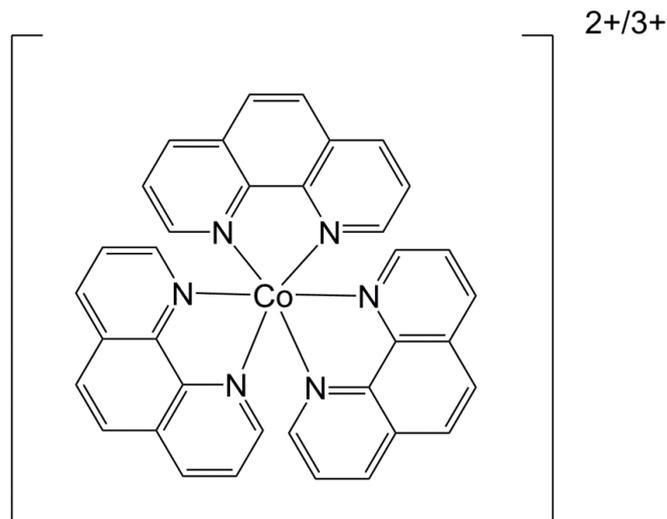


Abbildung 4.11: Struktur von $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+/3+}$.

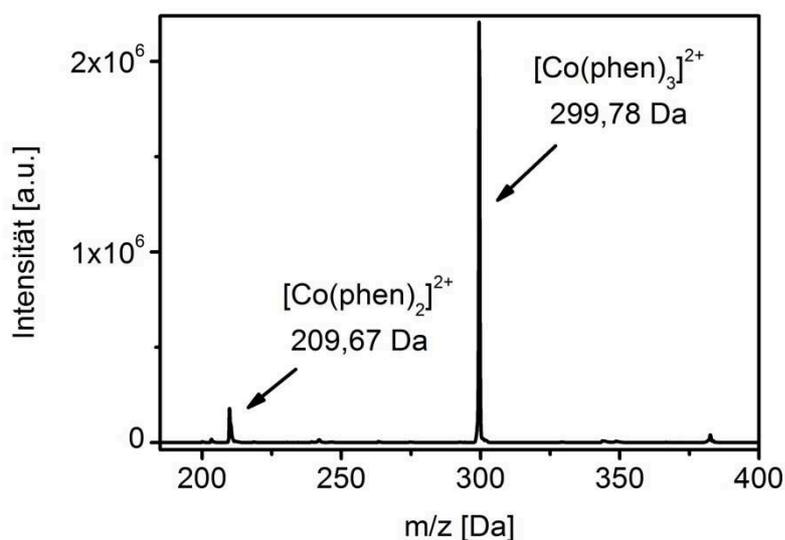
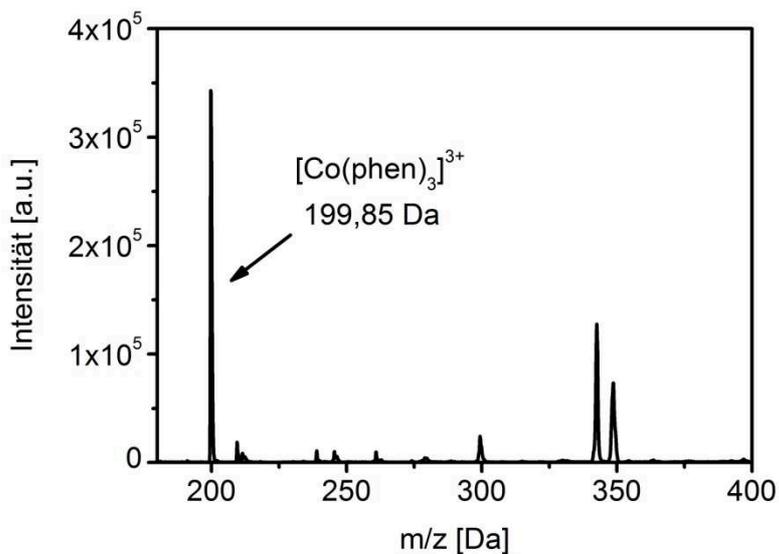


Abbildung 4.12: ESI $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ -Kation.

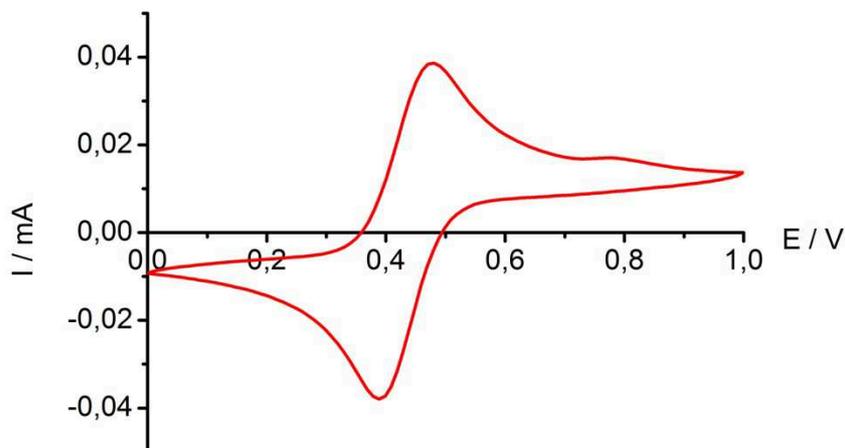
Die molare Masse des $[\text{Co}(\text{phen})_3]$ -Kations beträgt 599,55 g/mol. Somit beträgt das Masse/Ladungsverhältnis für den Fall des zweiwertigen Kations den Wert 299,78 Da. Das Signal bei 209,67 Da stammt vom zweiwertigen $[\text{Co}(\text{phen})_2]$ -Kation.

Für die Synthese des dreiwertigen $[\text{Co}(\text{phen})_3]$ -Kations wird ein Teil des zweiwertigen Produkts minimal in Acetonitril gelöst und durch einen Überschuss an NOBF_4 oxidiert. Das BF_4^- -Anion wird mittels der Zugabe von LiClO_4 im Überschuss ersetzt. Das dunkelgelbe dreiwertige Produkt wird mit Diethylether ausgefällt und im Exsikkator getrocknet. Auch in diesem Fall wurde das Produkt mit Hilfe der ESI-Methode charakterisiert (Abbildung 4.13). Es ist ein deutliches Signal bei 199,85 Da zu erkennen, welches eindeutig dem $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$ -Kation zugeordnet werden kann.


 Abbildung 4.13: ESI $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$ - Kation.

Als Lösemittel für den $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+/3+}$ Elektrolyten dient γ -Butyrolaceton. 107,5 mg (0,135 M) $[\text{Co}(\text{phen})_3](\text{ClO})_2$, 13,46 mg (0,015 M) $[\text{Co}(\text{phen})_3](\text{ClO})_3$ und 15,95 mg (0,15 M) LiClO_4 werden hierzu in 1 ml γ -Butyrolaceton gelöst.⁽⁸²⁾

Die Elektrolyt-Lösung wurde abschließend auch zykl voltammetrisch untersucht (Abbildung 4.14). Das Ziel dieser CV-Messung bestand darin, das Halbstufenpotential des selbst-synthetisierten Kobalt-Komplexes mit dem Literaturwert zu vergleichen (RE: Ag/AgCl, AE: Platin, GE: Platin). Aus der Messung ergab sich ein Halbstufenpotential $E_{1/2}$ von +0,43 V für den $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+/3+}$ Elektrolyten. Der Literaturwert von E^0 des reversiblen Systems liegt bei +0,36 V.⁽⁸³⁾


 Abbildung 4.14: Zyklovoltammetrie an $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+/2+}$.

4.4 Sensibilisierung mit Quantenpunkten

Metalloxid-Nanopartikel wie Titandioxid oder Zinkoxid besitzen lediglich eine Absorption bis etwa 380 nm. Um größere Anteile des Sonnenspektrums für die Stromgewinnung nutzen zu können, besteht die Möglichkeit die Metalloxide mit Quantenpunkten zu sensibilisieren, die weit im sichtbaren Spektralbereich absorbieren. In dieser Arbeit soll die neuartige Sensibilisierungsmethode der „Sintered Mixture Deposition“ (SMD) vorgestellt werden. Die besten Effizienzen der QDSCs, die mit der SMD-Methode präpariert wurden, sind mit Cadmiumselenid- und Cadmiumsulfo-selenid-Nanoverbänden erzielt worden. Der Artikel „CdS_xSe_y/TiO₂ solar cell prepared with sintered mixture deposition“ in Kapitel 6.1 zeigt ausführlich diese Ergebnisse. Der folgende Abschnitt erläutert zunächst den Sensibilisierungsprozess der QDSCs und geht anschließend auf weitere Resultate näher ein, die für die Optimierung der SMD-Methode einen wichtigen Beitrag lieferten. Zudem werden weitere Quantenpunkte vorgestellt, mit denen ebenfalls versucht wurde, leistungsstarke QDSCs herzustellen.

4.4.1 Präparation

4.4.1.1 Sintered Mixture Deposition Methode (SMD)

Bei der „Sintered Mixture Deposition“-Methode handelt es sich um eine Alternative zu den in der Literatur bekannten Präparationsverfahren für QDSCs, die reproduzierbarer, vielseitiger und mit einem geringeren Zeitaufwand verbunden ist. Diese Technik ermöglicht es, die Größe der Nanopartikel und die Volumenverhältnisse der Mischungen einfach zu variieren, um so optimale Bedingungen zu erzielen. Dies ist gegenüber den anderen Verfahren wie SILAR, CBA oder Adsorption der Quantenpunkte via Linker-Molekül (siehe Kapitel 2.4.3) ein bedeutender Vorteil.

Zu Beginn werden die Quantenpunkte separat nach den jeweiligen Synthesvorschriften hergestellt. Wichtig hierbei ist, dass die Quantenpunkte als Feststoff gewonnen werden. In verschiedenen Verhältnissen werden nun die Quantenpunkte der TiO₂ (ZnO) - Suspension zugegeben, homogen vermischt und auf die übliche Weise FTO-Platten präpariert (Kapitel 4.1.1.3). Im Rahmen dieser Arbeit wurde sowohl das Brennen der präparierten Platten bei normaler Luftzusammensetzung als auch in einer Schutzgasatmosphäre, wie Stickstoff oder Argon, untersucht. Die Abbildung 4.15 zeigt schematisch diesen Aufbau.

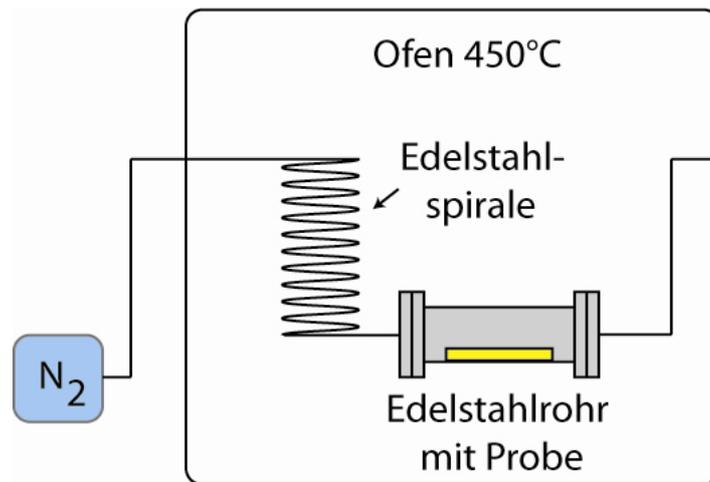


Abbildung 4.15: Aufbau des Brennpfuges unter Schutzgas.

Hierbei wurden die Platten in ein Edelstahlrohr gelegt, das auf beiden Seiten jeweils mit einem weiteren Edelstahlrohr verbunden ist, welche einen kleineren Durchmesser besitzen. Ein Rohr verläuft zunächst spiralförmig im Ofen und ist letztendlich außerhalb des Ofens mit der Schutzgasquelle verbunden. Das zweite Rohr führt direkt aus dem Brennofen. Während des Brennvorganges wird nun kontinuierlich ein schwacher Schutzgasstrom über die Platte geleitet, der aufgrund des spiralförmigen Verlaufes durch den Ofen die für den Sinterprozess nötige Temperatur erhält.

4.4.1.2 SILAR-Methode

Eine in der Literatur bekannte Methode Quantenpunkten auf eine Titandioxid-Oberfläche zu adsorbieren ist die SILAR-Methode (SILAR = „Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction“).⁽⁵²⁾ Im Verlauf dieser Arbeit wurde das SILAR-Verfahren bei der Präparation von Doppelschichten verwendet. Hierbei wurde auf eine nach der SMD-Methode hergestellte Probe eine weitere Schicht an Quantenpunkten aufgetragen. Diese Methode soll nun kurz vorgestellt werden.

Die Abbildung 4.16 zeigt schematisch den Präparationsprozess. Eine gewöhnlich präparierte TiO₂- bzw. TiO₂/QD (SMD) – Platte wird zunächst für eine Minute in eine methanolische Lösung des gewünschten Kations (Cd²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺) gestellt. Anschließend wird die Platte für eine weitere Minute in einen Behälter mit reinem Methanol gestellt. Um die Bildung von Nanopartikeln auf der Oberfläche zu ermöglichen, muss für eine Anionen-Quelle gesorgt werden. Im Fall eines Sulfids wird eine methanolische Lösung aus Natriumsulfid vorgelegt.

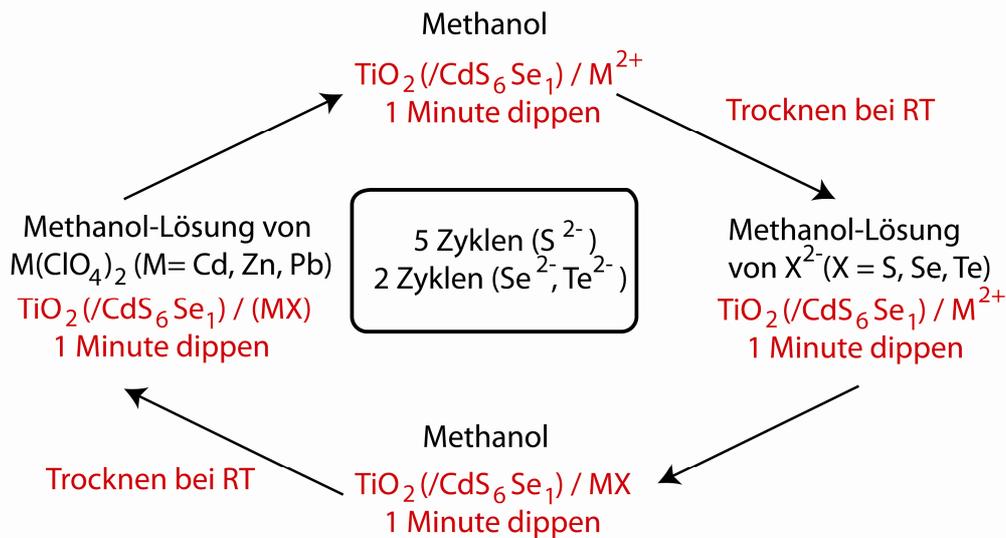


Abbildung 4.16: SILAR-Zyklus.

Um Selenide oder Telluride zu erhalten, wurden zwei verschiedene Wege eingeschlagen. Zum einen wurde eine flüssige Anionen-Quelle verwendet. 6,3 mmol elementares Selen (Tellur) werden in 30 ml Wasser mit 12,6 mmol Natriumborhydrid versetzt. Dieser Reaktionsweg war nur im Fall des Selens erfolgreich. Nach etwa 30 Minuten war das elementare Selen vollständig gelöst und es entstand eine rote, klare Lösung, die charakteristisch für Selenid-Ionen ist.

Zum anderen wurde eine gasförmige Selenid- (Tellurid-) Quelle verwendet, um eine homogene Schicht an CdSe- (CdTe-) Nanopartikeln zu erreichen. Der bei der üblichen CdSe-, (CdTe-) Nanopartikel-Synthese gebräuchliche Selen- bzw. Tellurwasserstoff spielt hierbei die Schlüsselrolle. Die Erzeugung des Gases erfolgt wie gewohnt über die Reaktion vom Aluminiumselenid (-tellurid) mit verdünnter Schwefelsäure. Die zuvor mit dem Kation, in diesem Fall Cadmium, präparierte Platte wurde nun in einer Glasröhre positioniert und mit Hilfe eines schwachen Stickstoffstroms wird der Selen- bzw. Tellurwasserstoff über die Platte geleitet. ⁽⁸⁴⁾ Die Abbildung 4.17 zeigt die Synthese schematisch.

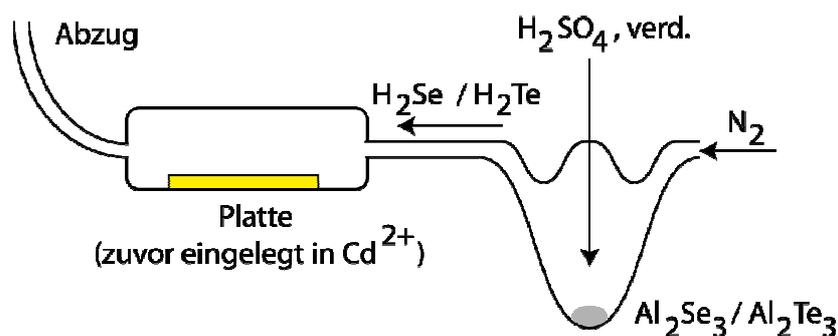


Abbildung 4.17: SILAR-Aufbau für CdSe, CdTe- Schichten.

4.4.2 Cadmiumselenid

4.4.2.1 Se⁰-Methode (*Route 1*)

Wie schon in dieser Arbeit erwähnt, zeigen Nanopartikel in Abhängigkeit zu ihrer Größe unterschiedliche Farben. Man spricht vom Größenquantisierungseffekt. Je größer die Partikel sind, desto bathochromer ist ihr Verhalten in der Absorption. Im Hinblick auf die Anwendung der Quantenpunkte für Solarzellen, bei denen die Partikel die Umgebung des Titandioxids erfahren, soll geklärt werden, ob durch den Einfluss des Titandioxids die Absorption der Partikeln abermals variiert. Neben den beiden Edukt-Lösungen der CdSe-NP Synthese nach der Se⁰-Methode *Route 1* (die Synthese der CdSe-NP nach der Se⁰-Methode wird ausführlich im experimentellen Abschnitt des Artikels (Kapitel 6.1) beschrieben) wird eine Lösung aus einem Tropfen TiO₂-Suspension in 20 ml Wasser vorgelegt. Die drei Lösungen werden vereinigt und im Verhältnis 1:20 mit Wasser verdünnt. In unterschiedlichen Zeitabständen (20, 60 und 120 Minuten) wurden nun UV/Vis-Spektren in Transmission gemessen. Die Abbildung 4.18 zeigt drei NP-Größen (4, 8 und 12 nm) sowohl mit als auch ohne den Zusatz von Titandioxid.

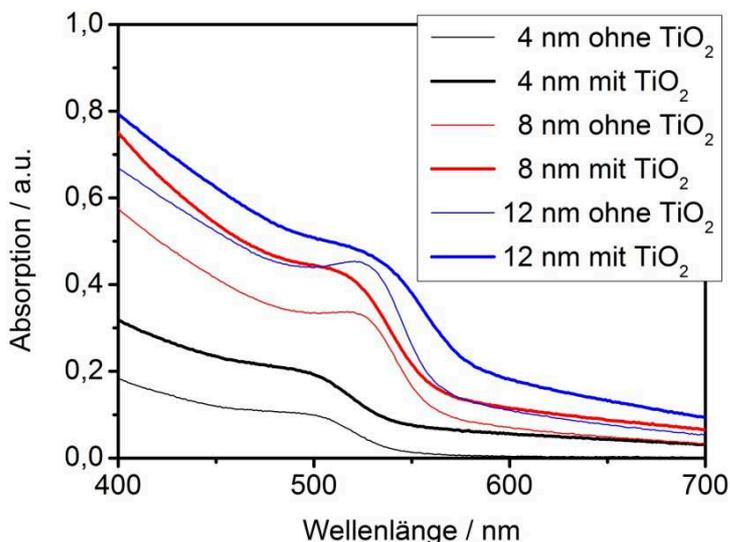


Abbildung 4.18: UV/Vis (Transmission) CdSe-NP (*Route 1*) mit und ohne TiO₂.

Bei einer Zugabe von TiO₂ ist eine leichte Verschiebung der für die Nanopartikel charakteristischen Bande zu kleineren Wellenlängen zu beobachten. Da die Absorption von reinem TiO₂ im Spektralbereich kleiner 400 nm zu finden ist, steht dies im Einklang zu den gezeigten Ergebnissen. Bei den Messungen tritt das Problem auf, dass bei der Zunahme des TiO₂-Anteils die Streuung stark zunimmt, da TiO₂-Partikel einer Größe über 10 nm nicht in Wasser oder einem anderen Medium löslich sind. Aus diesem Grund zeigen die Proben mit Titandioxid eine höhere Absorption als die

Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

entsprechenden CdSe-Nanopartikel im wässrigen Medium. Um den hypsochromen Effekt weiter zu verstärken, wurde der CdSe:TiO₂ - Ansatz mit weiteren Mengen an der TiO₂-Suspension versetzt. Es wurde deutlich, dass je mehr TiO₂ in der Probe vorhanden war, desto größer ist die Blauverschiebung.

In der Literatur werden QDSCs häufig mit der Linker-Methode sensibilisiert.⁽²²⁾ Die Kombination der Linker-Methode mit der neuartigen SMD-Methode könnte die Effizienzen von Solarzellen entscheidend verbessern. Als Linker-Molekül wurde bei dieser Versuchsreihe Thioglycerol (TG) verwendet. Die Quantenpunkte stammen aus der Synthese mittels der Se⁰-Methode (*Route 1*).

Es wurden wie gewohnt TiO₂/CdSe (2-3 nm) Platten im Volumenverhältnis von 1:1 nach der SMD-Methode hergestellt. Nach dem Abkühlen wurden die Platten senkrecht für 24 Stunden in eine Lösung aus 3 ml TG in 50 ml Acetonitril gestellt. Die Platten wurden am nächsten Tag getrocknet und für drei Tage in eine frisch zubereitete CdSe-NP-Suspension senkrecht hineingestellt. Die Platten wurden abschließend mit destilliertem Wasser abgespült und getrocknet. Zur Untersuchung ihrer photovoltaischen Eigenschaften wurden IPCE-Spektren aufgenommen (Na₂S/Na₂SO₄-Elektrolyt).

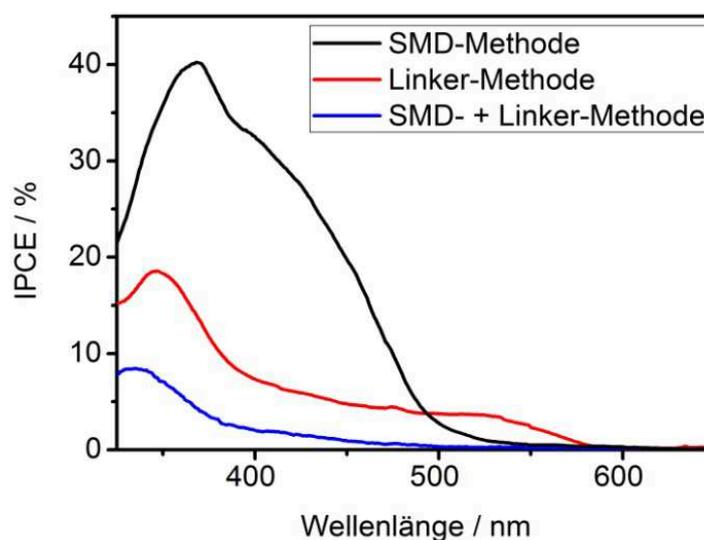


Abbildung 4.19: IPCE TiO₂/CdSe-QDSCs (Kombination aus Linking (TG) und SMD (1-2 nm NP)).

Im Gegensatz zur SMD-Methode, bei der die typische IPCE-Kurve von CdS-NP zu erkennen ist, zeigt die QDSC, die via Linker-Methode präpariert wurde, eine deutliche Bande bis 580 nm, die von den CdSe-NP selbst stammt. Diese IPCE-Werte sind jedoch auf sehr niedrigem Niveau. In der Literatur ist bekannt, dass QDSCs, die mit den NP der *Route 1* durch die Methode der direkten Absorption hergestellt werden, IPCE-Werte von bis zu 30 % bei 500 nm erzielen.⁽⁸⁵⁾ Schon die Tatsache, dass bei der Synthese nach *Route 1* das Wachstum der Nanopartikel nicht gestoppt werden kann und das

Produkt der Synthese eine trübe Suspension darstellt, lässt vermuten, dass die Synthese nach *Route 2* (Kapitel 4.4.2.2), bei der eine klare CdSe-NP-Lösung erzielt wird, die für die Linker-Methode bessere Eigenschaften aufweist (Abbildung 4.55). Die Kombination der beiden Methoden mit CdSe-NP nach *Route 1*, bei der zuerst die SMD- und anschließend die Linker-Methode durchgeführt wurden, zeigt noch schlechtere IPCE-Werte als die Linker-Methode allein. Auch die Bande bis 580 nm ist nicht zu erkennen. Der Versuch wurde mit CdSe-NP wiederholt, bei dem nun für die SMD-Methode CdSe-NP in der Größe von 2-5 nm verwendet wurden. Die IPCE-Spektren zeigten den gleichen Trend wie im Fall der 1-2 nm großen Teilchen.

Die Reihenfolge der Präparationsschritte wurde variiert, dass heißt es wurde zunächst die Linker-Methode und anschließend die SMD-Methode angewandt. Eine bei 450°C gebrannte TiO₂-Platte wurde für drei Tage in eine Lösung aus Thioglycerol (TG) (3 ml) / Acetonitril (50 ml) senkrecht eingelegt. Nach anschließendem Abspülen mit dest. Wasser und Trocknen bei 60°C wurde die Platte für weitere drei Tage in eine frische 80 mM CdSe-Suspension (*Route 1*) senkrecht gestellt. Die abermals gespülte und getrocknete Platte wurde mit zwei Lagen Scotch-Klebeband vorgelegt und mit einer CdSe-NP (2-5 nm) / TiO₂ - Suspension (Volumenverhältnis 1:1) nach der SMD-Methode präpariert. Diese Platte wurde nun mit dem S²⁻/SO₄²⁻ - Elektrolyten auf ihre photovoltaischen Gegebenheiten untersucht. Die Abbildung 4.20 zeigt das IPCE-Spektrum der Zelle sowohl nach dem Linker-Schritt als auch nach der anschließenden SMD-Methode zur Präparation einer QDSC.

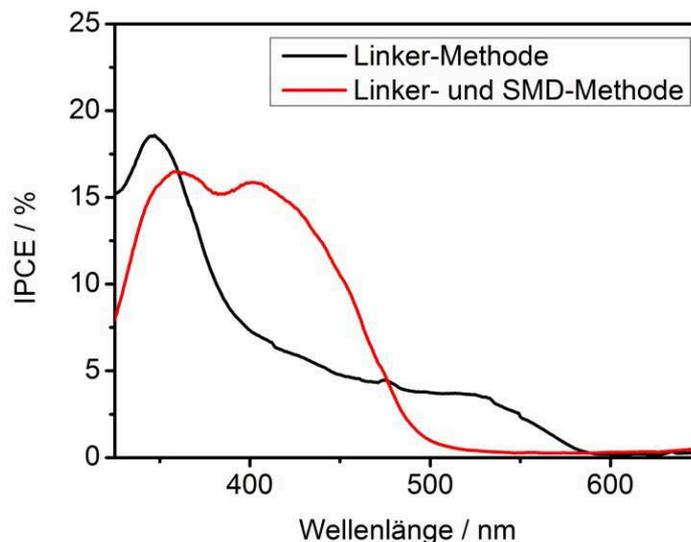


Abbildung 4.20: IPCE TiO₂/CdSe-QDSCs (Kombination aus Linking (TG) + SMD (1-2 nm NP)).

Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

Bei diesen Kombinationsvarianten fällt auf, dass nach der Plattenpräparation mittels SMD-Methode die Charakteristik der Linker-Methode vollständig verschwindet. Das IPCE-Spektrum entspricht nun dem Verlauf einer CdSe (*Route 1*)-QDSC (SMD-Methode) (Vgl. Kapitel 6.1).

Zahlreiche Untersuchungen zeigten, dass die QDSCs, die mit CdSe-NP aus der Se⁰-Synthese sensibilisiert wurden, stark mit dem Elektrolyten interagieren (Kapitel 6.1). Es wurde versucht, die Partikel mit einem Dithiol besser vor einer Reaktion mit dem Sulfid/Sulfat-Elektrolyten zu schützen. Für die Synthese dieser Nanopartikel werden wie gewohnt 63,2 mg (0,8 mmol) elementares Selen mit 252 mg (2 mmol) Na₂SO₃ in 10 ml H₂O bei 70°C für mehrere Stunden gerührt bis das Se⁰ Pulver vollständig gelöst ist. Das Na₂SO₃ liegt bei dieser Reaktion im großen Überschuss vor. Des Weiteren werden als Cadmiumquelle 10 ml einer 80 mM wässrigen Lösung aus CdSO₄ * 8/3 H₂O mit 10 ml einer 120 mM wässrigen Lösung aus Na₃NTA gemischt. Zu dieser Lösung werden nun 0,5 ml (3,7 mmol) 1,5-Pentandithiol gegeben. Alle Edukte werden vereinigt. Nach kurzer Zeit entsteht eine gelbe, trübe Suspension. Die Suspension wird abzentrifugiert und mit dem Rückstand eine QDSC nach der SMD-Methode im Volumenverhältnis (CdSe:TiO₂) von 1:1 präpariert. Zum Vergleich dient eine QDSC, die mit CdSe-NP (2-5 nm (gelb)) ohne Dithiol-Zusatz hergestellt wurde. Die IPCE-Ergebnisse zeigen, dass die Zugabe des Dithiols keine schützenden Auswirkungen auf die CdSe-NP hat (Abbildung 4.21). Die Verwendung des Dithiols wirkt sich hemmend auf den Elektronenfluss der Solarzelle aus. Die IPCE-Werte nehmen bei den CdSe-NP, die mit dem Dithiol behandelt wurden, um die etwa die Hälfte ab.

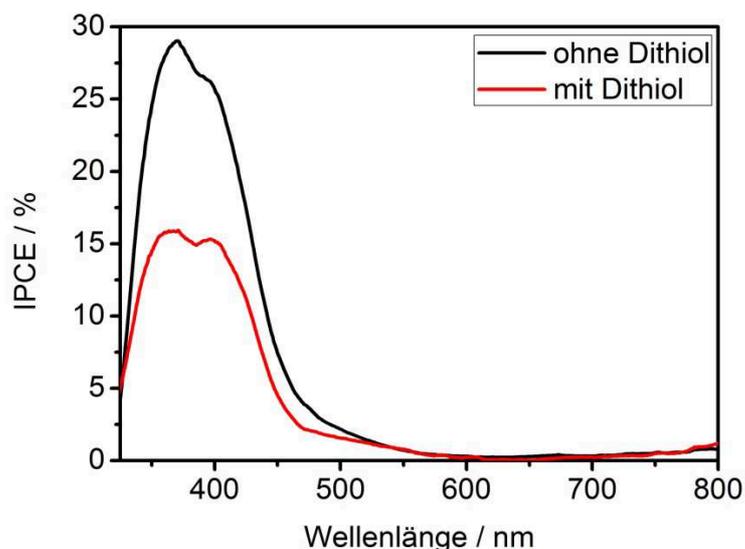


Abbildung 4.21: IPCE TiO₂/CdSe-QDSCs (*Route 1*, 3-5 nm-NP) - mit/ohne Dithiol.

Ein weiterer Ansatz, die CdSe-Platten besser zu schützen, war CdSe/TiO₂ Core-Shell Partikel zu erzielen. Die Idee dieser Synthese ist es, die CdSe-NP durch eine Schutzhülle aus TiO₂-NP zu stabilisieren. Hierfür wurde eine gewöhnliche 80 mM CdSe-Suspension nach der Se⁰-Methode hergestellt. Die Cadmium-haltige Edukt-Lösung wurde mit 2 ml der Mansolar TiO₂-Suspension versetzt. Nach der Vereinigung der Edukte zeigte sich eine grün-gelbe Suspension, die auch ohne den TiO₂ Zusatz auftrat. Einen Unterschied erkennt man erst am nächsten Tag. Zum Zeitpunkt, an dem die Suspension ohne TiO₂ schon einen orangen Farbton zeigte, erschien die Suspension mit TiO₂ in gelber Farbe. Die CdSe-NP wachsen bei Anwesenheit TiO₂-NP langsamer. Sowohl von der Suspension am Anfang der Reaktion als auch nach einem Tag erfolgte auf dem üblichen Weg die Plattenpräparation. Die Abbildung 4.22 zeigt die IPCE-Spektren der vermutlichen Core-Shell Partikel. Bei der Zugabe des Elektrolyten verfärbten sich die Platten zu dem für CdS-NP typischen Gelbton. Es hat sich auf diesem Weg somit keine Schutzhülle gebildet.

Im letzten Schritt wurde versucht mit Hilfe eines Linkers (TGA) TiO₂ Partikel kovalent an das CdSe-Teilchen zu binden, um CdSe/TiO₂ Core-Shell Partikel zu erzielen. 5 ml CdSe Suspension werden mit 0,5 ml TGA und weiteren 2 ml TiO₂-Suspension versetzt. Auch von dieser weiterhin gelben Suspension wurden nach der SMD-Methode Platten hergestellt. Auch diese Platte verfärbte sich in einen Gelbton. Die Sulfid-Einlagerung findet somit ungehindert statt. Die IPCE-Kurve deutet ebenfalls auf die Anwesenheit von CdS-NP hin (Abbildung 4.22).

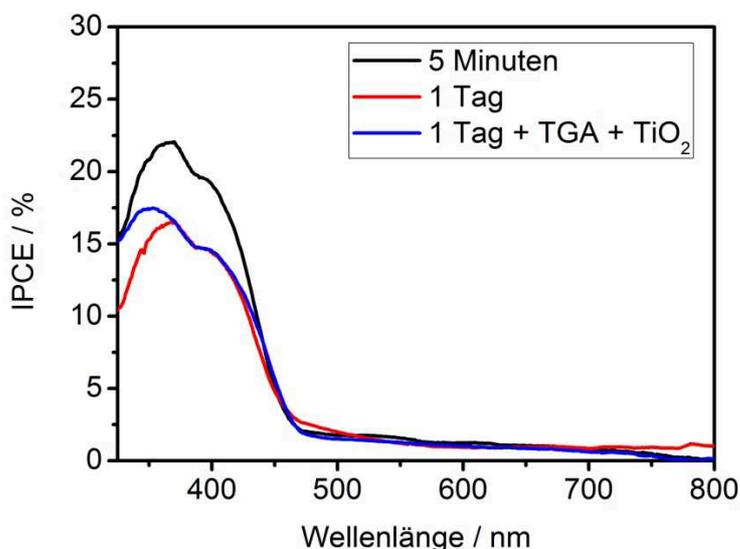


Abbildung 4.22: IPCE möglicher TiO₂/CdSe (Route 1)- TiO₂ Core-Shell Partikel-QDSCs.

Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

Bei der SMD-Methode hat der Brennvorgang bei 450°C eine zentrale Bedeutung. Es ist somit von großem Interesse zu erfahren, welchen Einfluss die Temperatur auf die elementare Zusammensetzung und Struktur der QD/TiO₂ Proben hat. Die Analyse via SEM und EDX soll Aufschluss geben. Ausgangsmaterial ist eine FTO/TiO₂/CdSe-Platte, bei der die QDs via *Route 1* synthetisiert wurden.

Abbildung 4.23 zeigt SEM-Aufnahmen einer Probe vor dem Brennvorgang. Die EDX-Analyse weist sowohl Cadmium als auch Selen nach (Tabelle 4.3).

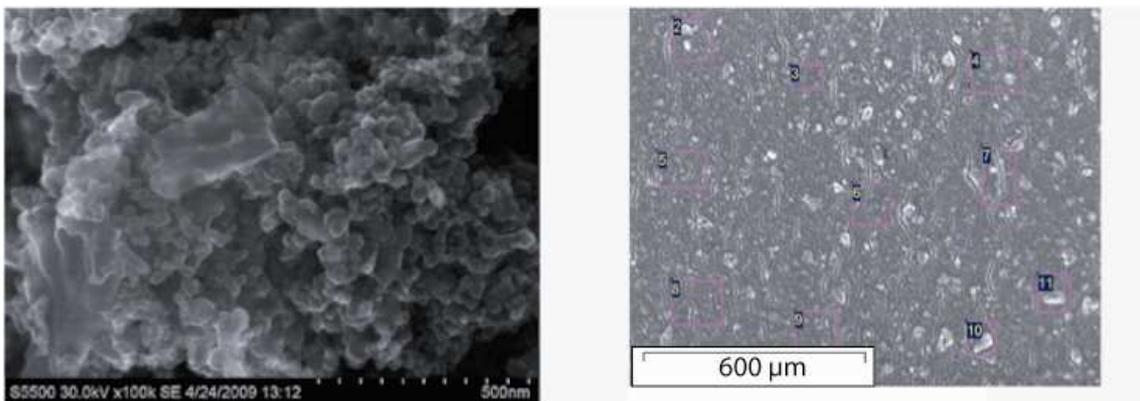


Abbildung 4.23: SEM TiO₂/CdSe (*Route 1*) - Platte (vor dem Brennen).

Tabelle 4.3: EDX TiO₂/CdSe (*Route 1*)- Platte (vor dem Brennen).

	O	Ca	Ti	Se	Cd	Summe
Durchschnitt / %	48,51	0,56	44,40	0,76	5,77	100,00
Standardabweichung	1,38	0,19	3,28	0,32	2,77	-

Die Probe wurde nun an Luft bei einer Temperatur von 450°C gesintert. Es fällt auf, dass jetzt kein Selen mehr detektierbar ist (Tabelle 4.4). Das Selen muss eine neue Verbindung eingegangen sein und auf diesem Weg die Platte verlassen haben. Bei dieser Verbindung wird es sich um SeO₂ handeln, da dieses Oxid bei 315°C sublimiert.⁽⁸⁶⁾

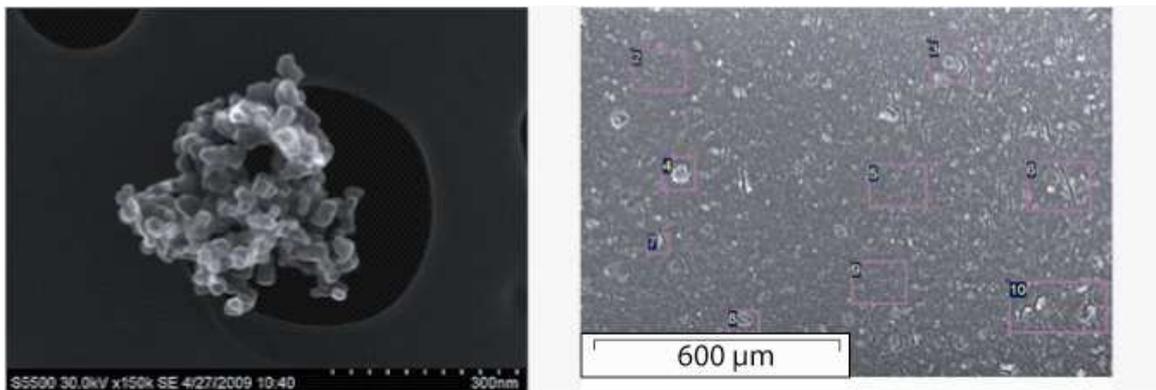


Abbildung 4.24: SEM TiO_2/CdSe (*Route 1*)-Platte (nach dem Brennen).

Tabelle 4.4: EDX TiO_2/CdSe (*Route 1*)-Platte (nach dem Brennen).

	O	Ti	Cd	Sn	Summe
Durchschnitt / %	41,23	47,06	7,36	4,35	100,00
Standardabweichung	1,17	1,51	1,43	1,03	-

Die zuvor gebrannte $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{CdSe}$ Platte wurde nun mit den $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Elektrolyten versetzt und anschließend gründlich mit dest. Wasser abgespült. Man erkennt anhand der EDX-Daten (Tabelle 4.5), dass der Schwefel des Elektrolyten in der Platte vorhanden ist. Diese Ergebnisse zeigen, dass bei der SMD-Methode mit CdSe -QDs, die mittels *Route 1* hergestellt wurden, das Selen nicht durch den Schwefel des Elektrolyten ausgetauscht wird, sondern dass die nach dem Brennen entstandene, Selen-freie Cadmiumverbindung mit den Sulfid-Anionen aus dem Elektrolyten gelbe CdS -NP bildet.

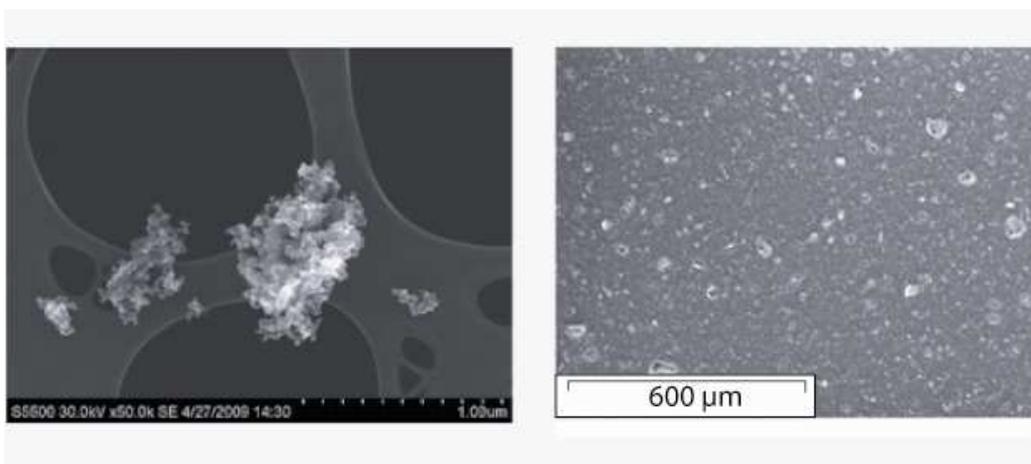


Abbildung 4.25: SEM TiO_2/CdSe (*Route 1*)-Platte (nach dem Brennen + $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Elektrolyt).

Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

Tabelle 4.5: EDX TiO₂/CdSe (*Route 1*)-Platte (nach dem Brennen + Na₂S/Na₂SO₄-Elektrolyt).

	O	Na	Si	S	Ti	Cd	Sn	Summe
Durchschnitt	40,20	0,88	0,30	0,98	43,03	5,46	9,15	100,00
Standardabweichung	1,25	0,28	0,11	0,45	1,99	2,57	1,02	-

Da vermutlich SeO₂ beim Sintervorgang entsteht, liegt die Überlegung nahe, das Brennen nicht bei normaler Raumluft sondern in einer Argon-Schutzatmosphäre durchzuführen. Das Resultat der Effizienzen dieser Solarzellen zeigt die Abbildung 4.26.

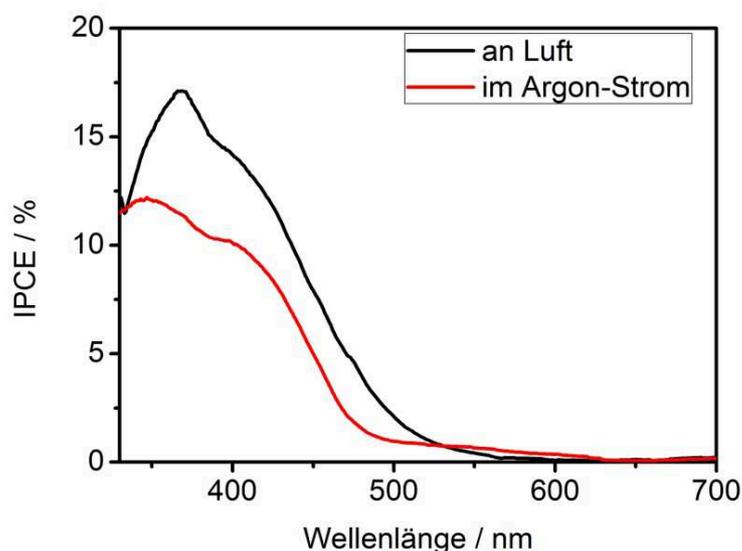


Abbildung 4.26: IPCE TiO₂/CdSe (3-5 nm, *Route 1*)-QDSCs (Ar-Brennen).

Zwar ist beim IPCE-Spektrum der QDSC, die unter Argon gebrannt wurde, im Bereich um die 600nm eine geringe Effizienz erkennbar, die den CdSe-NP zuzuordnen ist, aber auch in diesem Fall ist eine ausgeprägte CdS-Bande ersichtlich. Es ist somit davon auszugehen, dass ein geringer Anteil an Selen den Brennvorgang bei 450°C überstanden hat, der weitaus größere Anteil verlässt jedoch die Probe. Anscheinend reichen schon winzige Spuren an Sauerstoff, der sich trotz Argonstrom in der Brennzelle befindet, um Selendioxid zu bilden und zu sublimieren.

Es muss also nach einer anderen Synthese-Methode für die QDs gesucht werden, bei der die QDs weniger angreifbar von Sauerstoff sind als die CdSe-NP aus der Synthese via *Route 1* und die Temperatur von 450°C überstehen können. Das Augenmerk fiel auf QDs, die mittels Selenwasserstoff und Stabilisierung mit einem Thiol synthetisiert wurden (*Route 2*). Das folgende Kapitel 4.4.2.2 geht auf diese Nanopartikel und die korrespondierenden QDSCs genauer ein.

4.4.2.2 H₂Se-Methode (Route 2)

Neben einer genauen Beschreibung der Synthese der CdSe-NP sind im Artikel „CdS_xSe_y/TiO₂ solar cell prepared with sintered mixture deposition“ (Kapitel 6.1) nur TEM-Aufnahmen der CdSe-NP (mit TG, TGA und MPA stabilisiert) dargestellt, die eine Wachstumsphase von 24 Stunden vollzogen haben. Die Abbildung 4.27 zeigt die Größenverteilung der Partikel nach drei definierten Kochzeiten bei 100°C (0, 1 und 24 Stunden).

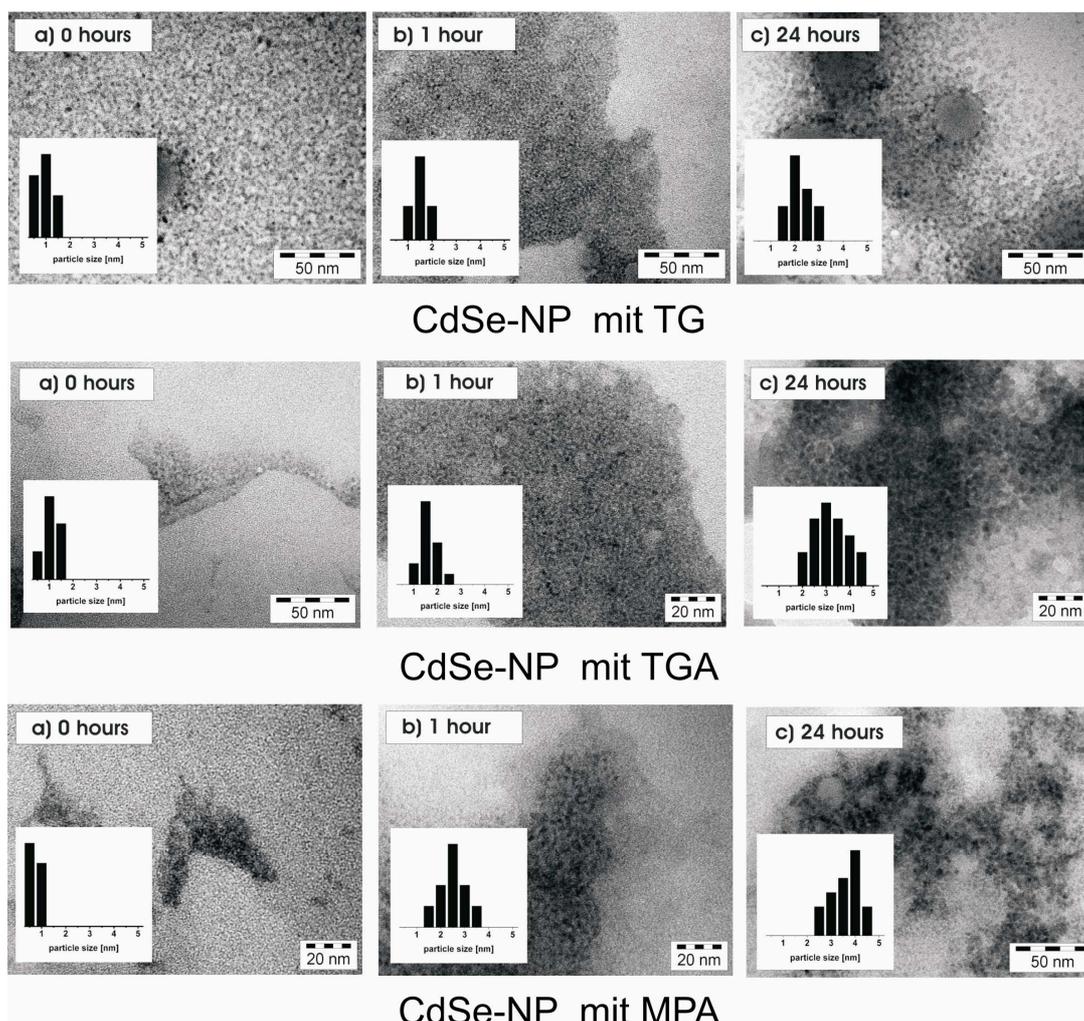


Abbildung 4.27: TEM CdSe-NP via H₂Se-Methode (Route 2).

Die TEM-Aufnahmen und Größenverteilungen zeigen auf überzeugende Weise den in der Literatur bekannten Trend in Bezug auf den eingesetzten Stabilisator und die Reaktionszeit.⁽⁸⁷⁾ Die kleinsten CdSe-NP mit einer Größe von einem Nanometer gehen aus der Synthese mit TG und einer Reaktionszeit von wenigen Minuten hervor. Dagegen erzielt man mit dem Stabilisator MPA und einer Reaktionsdauer von 24 Stunden CdSe-Partikel mit einer Größe von ungefähr fünf Nanometer.

Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

Ein großer Vorteil dieser Synthese im Vergleich zur *Route 1* ist die größenabhängige Stabilität der Nanopartikel. Wird die Reaktion unterbrochen, wachsen die Partikel nicht unkontrolliert weiter wie es bei der Synthese mit elementarem Selen (*Route 1*) der Fall ist. Mit den CdSe-NP via *Route 2* ist es nun möglich, die Partikelgrößen bei den weiteren Arbeitsschritten genau zu kennen sowie gezielt für die Präparation der QDSCs zu verwenden.

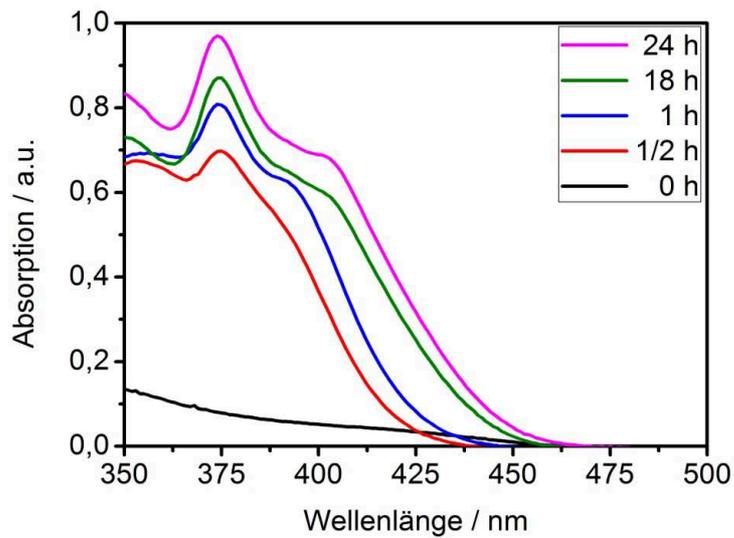


Abbildung 4.28: UV/Vis (Transmission) CdSe-NP (TG, *Route 2*).

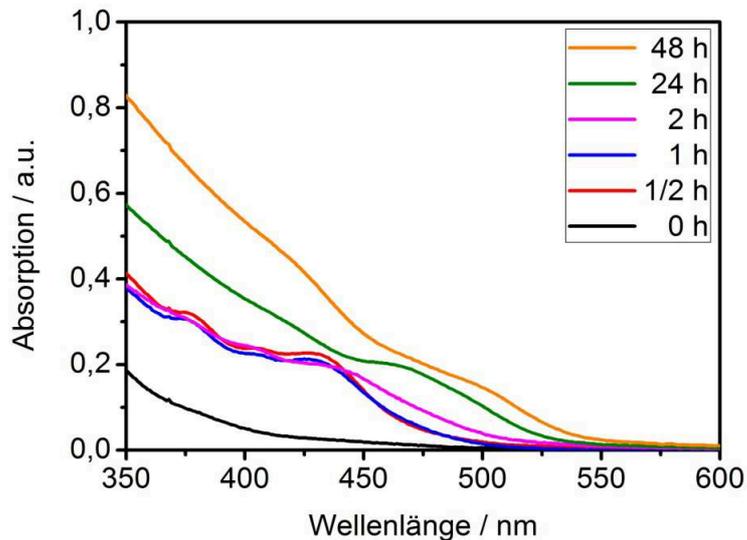


Abbildung 4.29: UV/Vis (Transmission) CdSe-NP (TGA, *Route 2*).

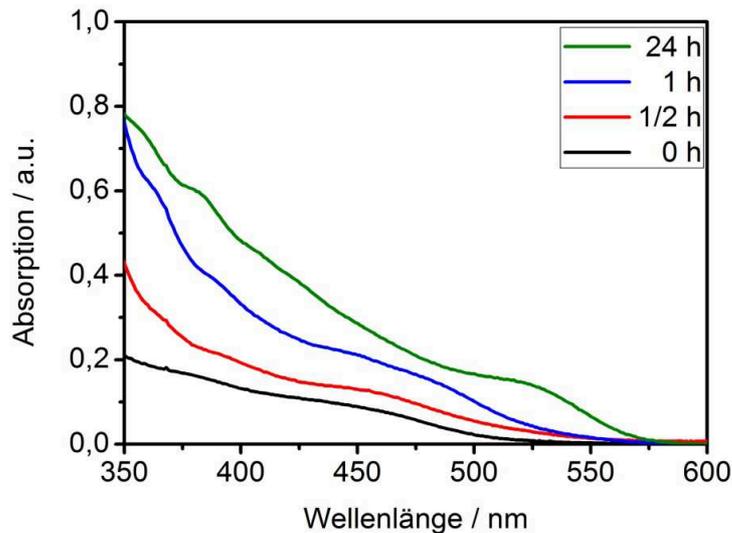


Abbildung 4.30: UV/Vis (Transmission) CdSe-NP (MPA, Route 2).

Nach dem Größenquantisierungseffekt ist bekannt, dass sich das Absorptionsverhalten der Nanopartikel mit zunehmender Partikelgröße ändert. Demnach zeigen die CdSe-NP, die mit TG stabilisiert und nur wenige Minuten gekocht wurden lediglich eine Absorption bis 430 nm. Die Partikel, die mit MPA als Stabilisator synthetisiert wurden, besitzen nach einem Tag Reaktionszeit Absorptionen über 550 nm. Die folgenden Abbildungen 4.28-30 zeigen das Absorptionsverhalten der CdSe-NP bei den unterschiedlichen Synthesebedingungen. Es ist bei allen Proben gut zu erkennen, besonders im Fall des TG, wie wichtig das Erhitzen der Lösung auf 100°C ist, da erst bei dieser Temperatur die Bildung der Nanopartikel beginnt. Zuvor existieren nur Präkursor der einzelnen Komponenten, die keine typische Absorption der Nanopartikel besitzen.

Für die Verwendung der CdSe-NP als Sensibilisator der QDSCs via SMD-Methode, müssen die Nanoverbände als Feststoff gewonnen werden, um sie anschließend in unterschiedlichen Verhältnissen mit der TiO₂ - Suspension zu vereinigen. Dieses Ausfällen der Partikel erfolgt durch Zusatz von Isopropanol. Um festzustellen, ob bei dem Fällungsvorgang mit Isopropanol auch die Nanopartikel isoliert werden, wurde der Niederschlag nach dem Abzentrifugieren im Exsikkator getrocknet. Der NP-Feststoff wurde anschließend in Wasser und dem verwendeten Stabilisator wieder gelöst und TEM-Bilder aufgenommen. Die Abbildung 4.31 zeigt, dass die CdSe-NP das Trocknen und das anschließende Lösen gut überstanden haben. Man erkennt Partikel in der Größenordnung von 2 bis 5 Nanometer.

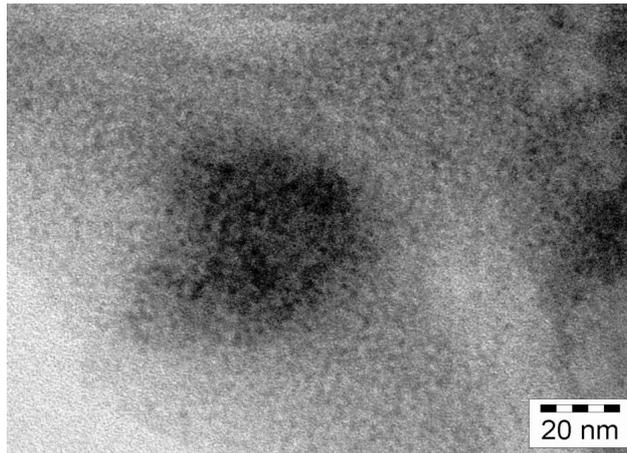


Abbildung 4.31: TEM CdSe-NP (erneut gelöst in H₂O).

Alternativ zum Aluminiumselenid als Quelle für die Entwicklung von Selenwasserstoff kann auch elementares Selen verwendet werden.⁽⁸⁸⁾ Hierfür wird im Spitzkolben statt Al₂Se₃ zunächst 109 mg (1,4 mmol) Se⁰-Pulver vorgelegt. Anschließend gibt man 123 mg (3,25 mmol) NaBH₄ in 12 ml H₂O gelöst hinzu. Es kommt zu der erwarteten Wasserstoffentwicklung und es entsteht NaHSe. Während eines schwachen Stickstoff-Stroms werden 10 ml H₂SO₄ (verd.) via Septum und Spritze hinzugefügt. Es entsteht Selenwasserstoff, der über eine Glasbrücke in die Cadmiumperchlorat/TGA-Lösung eingeleitet wird. Es wird eine klare gelbe Lösung sichtbar, die nach 24 Stunden Kochen unter Rückfluss eine orange Farbe annimmt. Diese Beobachtung ist ein wichtiger Hinweis auf die Bildung der CdSe-NP.

Des Weiteren wurde das Cadmiumsalz variiert und statt dem eingesetzten Perchlorat Cadmiumsulfat verwendet. Dazu werden 985 mg (2,35 mmol) CdSO₄ * 8/3 H₂O in 125 ml H₂O gelöst. Nun werden 0,5 ml 1-Thioglycerol (TG) unter Rühren zugegeben und der pH-Wert der Lösung mit vorsichtigem Zugeben von 1M NaOH zwischen 11,2 und 11,8 eingestellt. Die Lösung wird weiß-trüb. In einem weiteren Dreihalskolben werden 140 mg (0,46 mmol) Al₂Se₃ vorgelegt und mittels einer Glasbrücke mit dem Kolben verbunden, der die Cadmiumlösung beinhaltet. Beide Kolben werden nun 30 Minuten mit einem leichten Stickstoffstrom entlüftet. Anschließend werden 10 ml 0,5 M H₂SO₄ zum Al₂Se₃ zugegeben und mittels eines leichten Stickstoffstroms wird der entstehende Selenwasserstoff 20 Minuten in die Cadmiumlösung eingeleitet. Die Lösung wird gelb-trüb. Die Lösung wird 24 Stunden unter Reflux gekocht. Es zeigt sich vor und nach dem Erhitzen auf 100°C keine visuelle Veränderung. Der Ansatz wird abzentrifugiert. Man erhält einen weißen Niederschlag und eine klare gelbe Lösung. Um die Nanopartikel als Feststoff zu erhalten wird beim Ansatz mit Perchlorat Isopropanol zugefügt. Auch hier wurde dies ohne Erfolg versucht. Die Verwendung von Cadmiumsulfat ist somit für unsere Anwendung nicht geeignet.

Im Artikel unter Kapitel 6.1 ist das Absorptionsverhalten der Quantenpunkte auf der TiO_2 - Oberfläche gezeigt, die mit TGA stabilisiert wurden. Die Synthese der CdSe-NP mit TG als Stabilisator zeigt ähnliche Ergebnisse (Abbildung 4.32). Bei diesen Spektren ist die Absorption von reinem TiO_2 schon abgezogen. Keine Platte gleicht einer anderen hundertprozentig und der Nullpunkt ist bei 800 nm gesetzt, um die Chance zu haben, die unterschiedlichen Platten miteinander vergleichen zu können. Die Absorptionen zeigen daher zum Teil negative Werte.

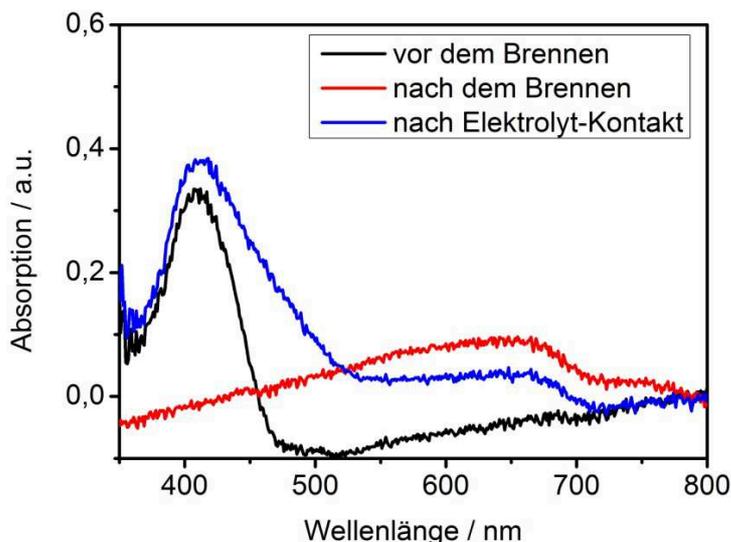


Abbildung 4.32: UV/Vis (Reflexion) CdSe-NP (TG).

Vor dem Brennen bei 450°C ist die typische Absorption der CdSe-NP (TG) bis 480 nm erkennbar. Das Sintern bei 450°C führt dazu, dass die CdSe-NP auf der Oberfläche aggregieren und weiter an Größe gewinnen. Rein optisch ist dies durch den Farbwechsel von gelb nach violett und der auftretenden Bande um 700 nm in Absorptionsspektrum zu verfolgen. Der Kontakt mit dem $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ Elektrolyten führt zwar zum Auftreten der typischen CdS-Bande, aber die Bande bei 700 nm ist weiterhin zu erkennen. Möglicherweise sind beim Brennen CdSe/CdS Core-Shell Partikel entstanden, die für die bessere Brennstabilität im Vergleich zur Se^0 -Methode verantwortlich sind.

Die UV/Vis-Spektroskopie der CdSe-NP, die mit MPA stabilisiert wurden, scheint besonders viel versprechend zu sein (Abbildung 4.33). Vor dem Brennen zeigen die Platten eine rote Färbung, was sich im Reflexionsspektrum mit einer Absorption bis 580 nm zeigen lässt. Nach dem Brennen ändern die Platten ihre Farbe zu violett. Diese Absorption bis 750 nm bleibt auch nach dem Kontakt des $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ Elektrolyten bestehen. Anhand dieser Reflexionsspektren kann davon ausgegangen werden, dass nur ein sehr geringer Anteil des Selen mit dem Schwefel des Elektrolyten austauscht. Dennoch zeigten die IPCE-Messungen nur Werte von 6 - 9 % im Bereich 500 bis 800 nm (Kapitel 6.1). Die größeren aggregierten Core-Shell Partikel bilden vermutlich eine isolierende Schicht auf der

Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

Platte. Lediglich kleine CdS-Nanopartikel, die beim Elektrolytkontakt entstanden sind, zeigen eine Effizienz von fast 40 % bei 410 nm.

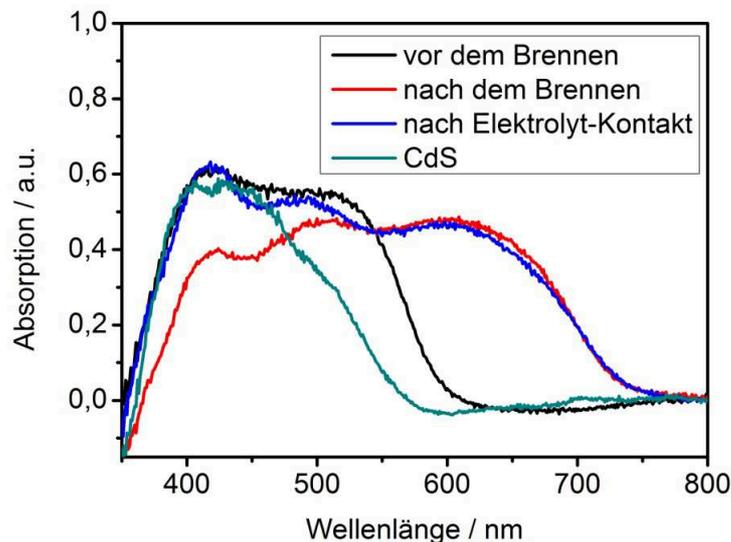


Abbildung 4.33: UV/Vis (Reflexion) CdSe-NP (MPA).

Mittels der EDX-Analyse sollen die Ergebnisse der Absorptionen der CdSe-Nanoverbände auf der TiO₂-Oberfläche weiter vertieft werden. Es wurde die elementare Zusammensetzung der Probenoberflächen nach dem Sintervorgang unter Luft, in einer Sauerstoff- und in einer Stickstoffatmosphäre näher untersucht.

Tabelle 4.6: EDX TiO₂ / CdSe-NP (*Route 2*)-Platte (nach Brennen unter Luft).

	O	Si	S	Ti	Se	Cd	Summe
Durchschnitt / %	71,56	0,51	0,64	24,58	0,21	2,51	100,00
Standardabweichung	0,32	0,03	0,02	0,34	0,02	0,02	-

Die Ergebnisse des Brennens unter Luft zeigen, dass die Platte, im Gegensatz zu den Platten aus der Se⁰-Methode (*Route 1*), nach dem Brennen sowohl Selen als auch Schwefel enthalten. In diesem Fall wurde das Selen noch nicht komplett zu Selendioxid oxidiert. Der Anteil an Selen ist jedoch geringer als der Anteil an Schwefel. Da die Platten aber noch keinen Kontakt mit dem Sulfid/Sulfat Elektrolyten hatten, ist zu vermuten, dass der Schwefelanteil von H₂S-Spuren in der Luft oder von Resten des Thiol-Stabilisators stammt, die mit den CdSe-NP Core-Shell Strukturen gebildet haben könnten.

Um nun den Einfluss der Brennatmosphäre genauer zu untersuchen, wurde jeweils eine TiO_2/CdSe -Platte unter einer reinen Sauerstoff- und einer reinen Stickstoffumgebung gebrannt.

Bei der Probe, die nun unter Sauerstoff gebrannt wurde, ist kein Selen mehr detektierbar. Es wurde vollständig zu Selendioxid oxidiert und vollständig absublimiert. Der Anteil von Schwefel ist nahezu konstant zum Wert, den man nach dem Brennen unter Luft erhält. Dies spricht dafür, dass der Schwefel aus den Resten des Stabilisators stammt.

Tabelle 4.7: EDX $\text{TiO}_2 / \text{CdSe-NP}$ (Route 2)-Platte (nach dem O_2 -Brennen).

	O	Si	S	Ti	Se	Cd	Summe
Durchschnitt / %	72,38	0,51	0,84	23,79	0,01	2,47	100,00
Standardabweichung	0,16	0,03	0,03	0,24	0,02	0,13	-

Die unter Stickstoff gebrannte Platte unterscheidet sich optisch deutlich von der unter Luft gebrannten Probe durch ihre graue Farbe und das Auftreten von schwarzen Körnchen auf der Oberfläche. Bei einer genaueren Betrachtung dieser schwarzen Stellen zeigte sich, dass diese Stellen einen hohen Anteil an Cadmium und Selen aufweisen. Das Selen wird hier nicht zu Selendioxid oxidiert und bleibt nach dem Brennen in der Probe vorhanden. Die schwarze Farbe spricht dafür, dass das Selen nun in elementarer Form auftritt. Es ist somit von der Oxidationsstufe -2 zu 0 oxidiert worden.

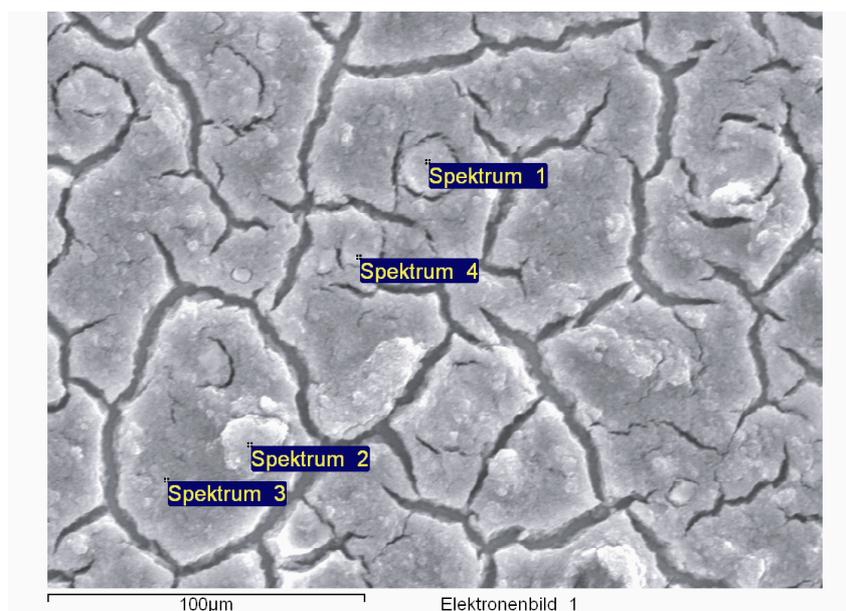


Abbildung 4.34: SEM $\text{TiO}_2/\text{CdSe-NP}$ (Route 2)-Platte (nach dem N_2 -Brennen).

Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

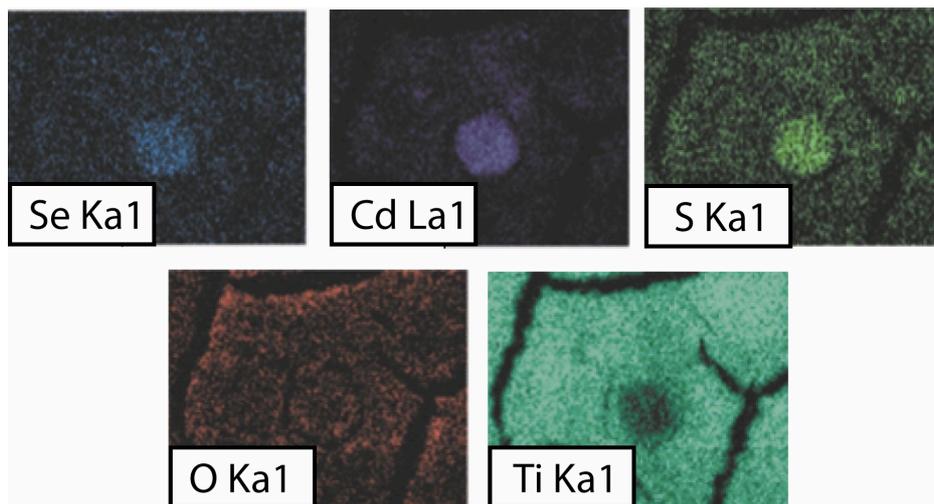


Abbildung 4.35: EDX-Mapping $\text{TiO}_2/\text{CdSe-NP}$ (*Route 2*)-Platte (nach dem N_2 -Brennen).

Tabelle 4.8: EDX $\text{TiO}_2/\text{CdSe-NP}$ (*Route 2*)-Platte (nach dem N_2 -Brennen).

	O	Si	S	Ti	Se	Cd	Sn	Summe
Durchschnitt / %	70,84	0,84	2,80	16,43	2,93	5,82	0,34	100,00
Standardabweichung	0,57	0,10	1,86	8,01	1,37	4,54	0,30	-

Um die genaue Verteilung und Mengen der einzelnen Elemente auf der Oberfläche zu analysieren, wurde an dieser in reinem Stickstoff gebrannten Probe ein EDX-Mapping durchgeführt (Abbildung 4.35). Auch hierbei wird deutlich, dass der größte Anteil des eingelagerten CdSe in Form größerer Ansammlungen im TiO_2 eingelagert ist und nur ein kleiner Anteil fein verteilt vorliegt. Des Weiteren zeigt die Methode, dass sich Cadmium, Selen und Schwefel immer an derselben Stelle ansammeln. Es liegt also eine Mischung von CdS und CdSe vor. Diese Erkenntnis stützt die These, dass beim Brennen Core-Shell Partikel entstanden sein könnten, die für die bessere Brennstabilität im Vergleich zur Se^0 -Methode verantwortlich sind. Beim Brennen unter Stickstoff wird jedoch das elementare Selen überwiegen, wodurch die CdSe/CdS Core-Shell Partikel einen kleinen Anteil einnehmen. Für die Präparation der QDSCs ist demnach das Brennen unter Luftbedingungen am vielversprechendsten.

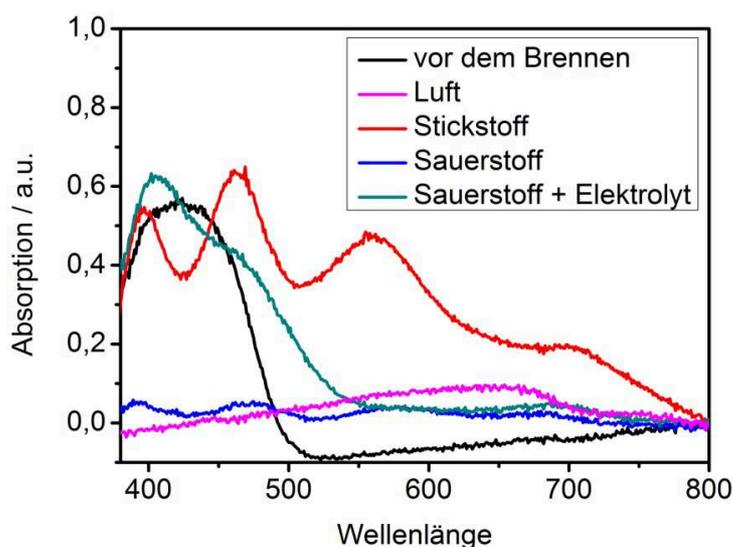


Abbildung 4.36: UV/Vis (Reflexion) CdSe (TG) (verschiedenen Brenn-Atmosphären).

Diese Ergebnisse wurden nun auch spektroskopisch weiter betrachtet. Die Abbildung 4.36 zeigt das Absorptionsverhalten von CdSe (TG) auf der TiO_2 -Oberfläche während der unterschiedlichen Präparationsstufen in verschiedenen Brennatmosphären.

Auf dem ersten Blick erkennt man sofort, dass sich die Spektren nach dem Brennen unter Stickstoff und Sauerstoff stark unterscheiden. Die schwarzen Platten nach dem Brennen unter Stickstoff zeigen vier charakteristische Maxima. Die EDX-Analyse hat eindeutig gezeigt, dass weiterhin Selen auf der Platte zu finden ist. Es ist davon auszugehen, dass diese Banden dem Selen zuzuordnen sind. Da elementares Selen eine schwarz-graue Farbe besitzt und die Platte ebenfalls diese Farbe hat, ist davon auszugehen, dass bei dem Brennen unter Stickstoff durch thermischen Zerfall Se^0 gebildet wird. Es ist zu vermuten, dass die reproduzierbare Wellenbewegung des Spektrums auf Lichtreflexe des elementaren, metallischen Selen zurückzuführen ist.

Nach dem Brennen unter Sauerstoff ist ein ausgeprägter wellenförmiger Verlauf des Spektrums nicht zu erkennen. Die Platte ist wie schon erwähnt nicht schwarz sondern weiß. Dies stärkt die Annahme, dass unter Sauerstoff die Se^{2-} -Ionen nicht nur bis Se^0 sondern bis Se^{4+} oxidiert werden. Somit existieren in diesen Platten SeO_2 und Cd^{2+} -Ionen, wobei das SeO_2 während des Brennvorganges sublimiert. Die weiße Farbe stammt daher vom reinen Titandioxid ab. Versetzt man diese Platte nun mit dem $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Elektrolyten gehen diese Cd^{2+} -Ionen mit den S^{2-} die gelbe Verbindung CdS ein. Die Platten haben somit nach dem Elektrolyt-Kontakt eine gelbe Farbe. Dieser Mechanismus wird auch für die CdSe-Platten angenommen, deren CdSe-Nanopartikel nach der Methode mit Se^0 hergestellt wurden.

Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

Um einen weiteren Beweis für das elementare Se nach dem Stickstoff-Brennen zu erhalten, wurde eine CdSe-Platte, die zunächst unter Stickstoff gebrannt wurde, unter Sauerstoff ein zweites Mal gebrannt. Die zuvor schwarze Platte war nun nach dem Brennen weiß (Abbildung 4.37).

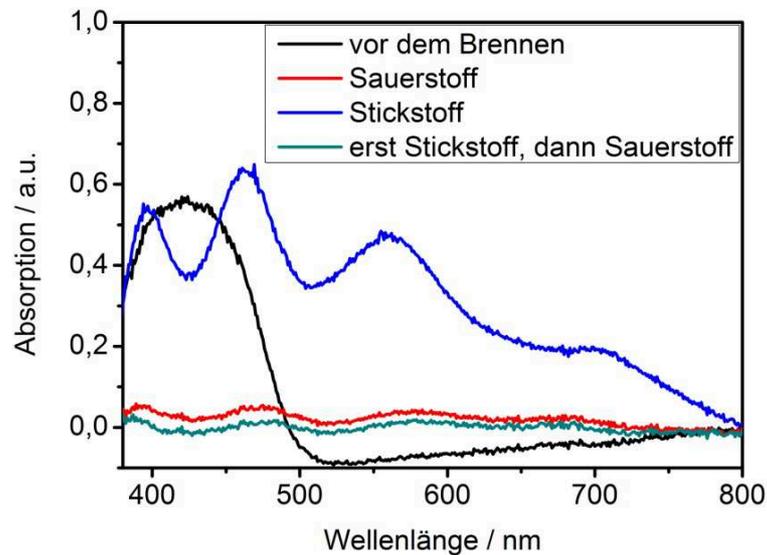


Abbildung 4.37: UV,Vis (Reflexion) CdSe-NP (TG) – erst Stickstoff, dann Sauerstoff.

Die Ergebnisse wurden mit CdSe-NCs erzielt, die mit Thioglycerol als Stabilisator hergestellt wurden. Alle Untersuchungen wurden auch mit Thioglycerolsäure (TGA) als NP-Stabilisator durchgeführt. Es zeichneten sich die gleichen Ergebnisse wie beim TG ab.

Im nächsten Schritt wurde versucht von diesen Platten IPCE-Spektren aufzunehmen. Bei der CdSe/TiO₂ Platte, die unter Stickstoff gebrannt wurde, beobachtet man zunächst einen recht hohen Stromwert, der unabhängig von eingestrahlt Licht, mit der Zeit langsam abnimmt (etwa um die Hälfte innerhalb einer Stunde). Es handelt sich hierbei um einen elektrochemischen Prozess, der unabhängig vom Licht erfolgt. Bei den Platten, die im reinen Sauerstoff gebrannt wurden, zeigte sich nach dem Elektrolyt-Kontakt (Sulfid/Sulfat) die bekannte gelbe Verfärbung. Das IPCE-Spektrum zeigt den typischen CdS Verlauf.

Neben der Brennatmosphäre soll nun auf den Einfluss der Brenntemperatur während der Probenpräparation näher eingegangen werden. Aus diesem Grund wurden die Platten (CdSe (TGA)/TiO₂) bei unterschiedlichen Temperaturen gebrannt (200, 300, 450°C). Die Abbildung 4.38 zeigt die Absorptionsspektren der Platten, die in Reflexion gemessen wurden. Die Absorption von reinen TiO₂-NP ist wie gewohnt bereits subtrahiert.

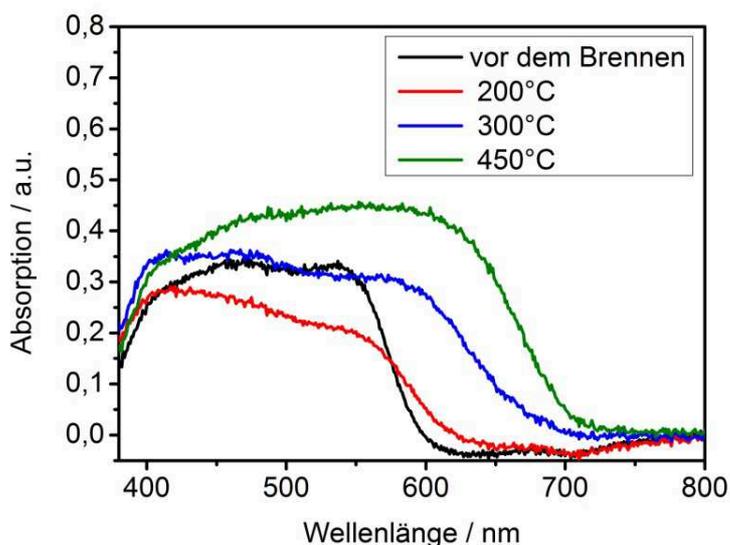


Abbildung 4.38: UV/Vis (Reflexion) CdSe-NP (TGA) (verschiedene Brenntemperatur (30 Minuten)).

Vor dem Brennvorgang ist eine intensive Bande bis 600 nm zu erkennen. Je höher die Brenntemperatur liegt, desto breiter wird die Absorptionsbande, die im Fall der 450°C bis über 700 nm reicht. Ebenfalls ist mit zunehmender Temperatur die Intensität der Absorption höher. Dies ist auf die Zunahme der Konzentration an größeren CdSe-Nanoverbänden bei dieser Temperatur zurückzuführen. Weitere Untersuchungen zeigten, dass bei einem weiteren Temperaturanstieg keine relevanten Veränderungen im Vergleich zum Brennen bei 450°C festzustellen waren.

Mit den Platten, die bei 200°C und 300°C gebrannt wurden, war keine Aufnahme von IPCE-Kurven möglich. Die CdSe/TiO₂ Schicht wird vom flüssigen Elektrolyten entfernt. Bei der CdSe/TiO₂-Platte, die bei 450°C gesintert wurde, bleibt die Schicht erhalten und IPCE-Messungen konnten durchgeführt werden (Kapitel 6.1).

Ein weiterer wichtiger Faktor bei der Plattenpräparation spielt die Zeit, bei der die Proben gesintert werden. Es wurden CdSe(TGA)/TiO₂ Platten bei 450°C sowohl eine kurze (30 Minuten) als auch lange Zeit (drei Tage) gebrannt. Die Abbildung 4.39 zeigt die Spektren dieser Platten nach dem Brennen bei 450°C.

Nach 30 Minuten Brennen zeigt sich die bekannte Absorptionsbande der Nanoverbände bis 700 nm, die durch die Aggregation der Partikel auf der TiO₂-Oberfläche zurückzuführen ist. Nach drei Tagen Sintern bei 450°C ist diese Bande vollständig verschwunden. Die Platte zeigt eine weiße Schicht. Nach dem Kontakt mit dem Sulfid/Sulfat-Elektrolyten tritt die typische Absorption für CdS-NP auf. Es zeigt sich somit, dass auch die CdSe-NP, die nach *Route 2* synthetisiert wurden, nach längerer Brenndauer ein ähnliches Charakteristikum aufweisen wie die Partikel aus *Route 1*.

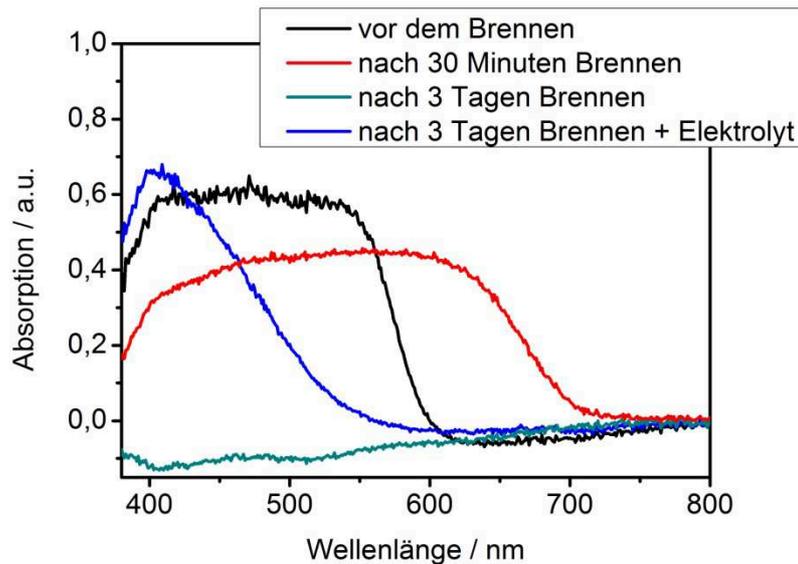


Abbildung 4.39: UV/Vis (Reflexion) CdSe-NP (TGA) (verschiedene Brenndauer (bei 450°C)).

Es ist zusammenfassend festzustellen, dass ein Brennen unter Luft bei 450°C für 30 Minuten für TiO₂/CdSe Proben, hergestellt nach *Route 2*, den vielversprechendsten Ansatz bieten.

Es ist bekannt, dass TiO₂ eine große oxidative Wirkung hat.⁽⁸⁹⁾ Die möglichen Photooxidationen könnten sich negativ auf die Nanopartikel und die Effizienz der QDSCs auswirken. Um diese Beeinträchtigungen seitens des Titandioxids auszuschließen, wurden CdSe/TiO₂ – Platten, die mit dem Elektrolyten benetzt wurden, mit einer Quecksilber-Lampe bestrahlt. Der Bereich kleiner als 400 nm, in dem die Absorption des Titandioxids liegt, wurde mit Hilfe eines Filters ausgeblendet. In verschiedenen Zeitintervallen wurden nun UV/Vis-Spektren in Reflexion gemessen. Die verwendeten Nanopartikel stammen sowohl aus der Synthese mit elementarem Selen (Abbildung 4.40) als auch aus der Synthese mit H₂Se (Abbildung 4.41).

Die Spektren zeigen deutlich, dass die Intensität der Absorption der Proben mit der Strahlungszeit kontinuierlich abnimmt. Dies ist sowohl bei CdSe-NP nach *Route 1* als auch nach *Route 2* zu beobachten. Es ist davon auszugehen, dass mit der Bestrahlung der Schwefel mit Luftsauerstoff eine Bindung eingeht und auf diesem Weg die Probe verlässt. Die Tatsache, dass nach einem erneuten Elektrolytkontakt die Absorption schlagartig wieder zunimmt, ist ein weiterer Anhaltspunkt für diese Erklärung. Es müssen somit Cadmiumionen in der Probe vorhanden sein, die mit dem Sulfid-Anionen des Elektrolyten CdS bilden. Dem TiO₂ ist somit keine große Bedeutung an der Abnahme der Absorption und den resultierenden Effizienzen der Solarzellen zuzuordnen.

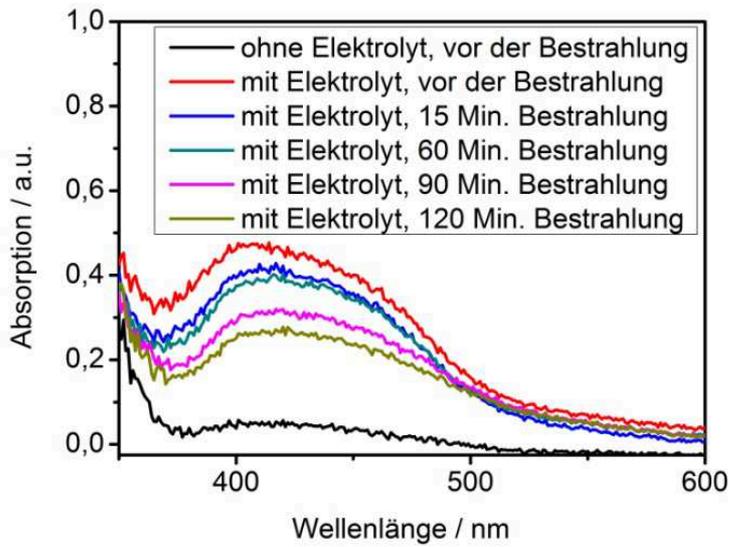


Abbildung 4.40: UV/Vis (Reflexion) CdSe-NP (*Route 1*) + Elektrolyt (Hg-Lampe ($\lambda >400$ nm)).

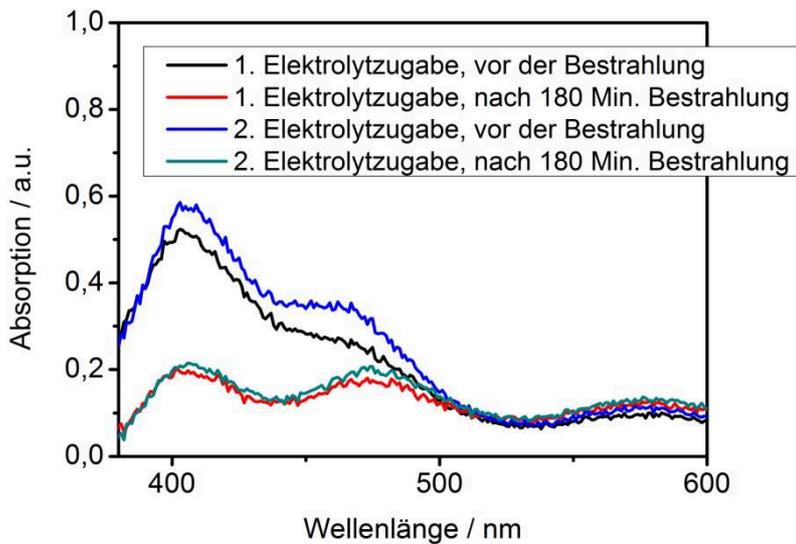


Abbildung 4.41: UV/Vis (Reflexion) CdSe-NP (*Route 2, TGA*) + Elektrolyt (Hg-Lampe ($\lambda >400$ nm)).

Während des Bestrahlungsexperimentes wurde beobachtet, dass die Platte warm wurde. Um einer thermische Zersetzung auszuschließen, wurden einige weitere Messungen durchgeführt. Eine gebrannte CdSe (TGA)/TiO₂ – Platte wurde mit und ohne Sulfid/Sulfat-Elektrolyt über Nacht bei 80°C im Trockenschrank aufbewahrt. Es wurden sowohl vor als auch nach der Erwärmung Absorptionsspektren der Platten in Reflexion gemessen (Abbildung 4.42).

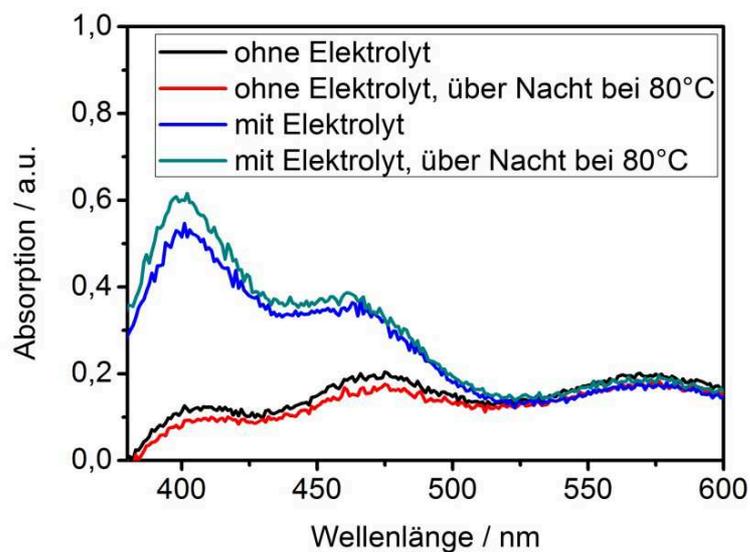


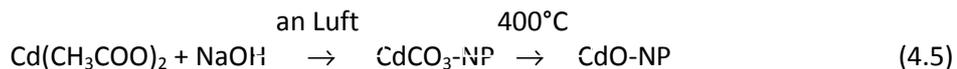
Abbildung 4.42: UV/Vis (Reflexion) CdSe –NP (Route 2, TGA) + Elektrolyt (Thermo-Versuche).

Sowohl die Proben mit Elektrolyt-Kontakt als auch die ohne Sulfid/Sulfat Behandlung zeigen vor und nach der Erwärmung von 80°C fast gleiche Intensitäten der Absorption. Im Fall der mit Elektrolyt behandelten TiO₂/CdSe Probe ist das Lösemittel Wasser zwar vollständig verdampft, aber die Quantität der Nanoverbände bleibt nach dem Erwärmen in Dunkelheit stabil. Die entstehende Wärme hat demnach keinen Einfluss auf die Nanoverbände selbst. Sie ist jedoch bei der Leistungsfähigkeit der QD-Solarzelle vom Nachteil, da für einen optimalen Elektronenfluss ein flüssiger Elektrolyt vorliegen muss.

4.4.3 Cadmiumoxid

Bei den Brennversuchen in Sauerstoff und Luft besteht die Möglichkeit, dass Cadmiumoxid-Nanopartikel entstanden sind, die einen Einfluss auf die Probe und den Wirkungsgrad der QDSC haben könnten. Als Vergleich wurden separat CdO-NP synthetisiert.⁽⁹⁰⁾

50 ml einer 0,1 M Cd(CH₃COO)₂-Lösung (1,3326 g auf 50 ml C₂H₅OH) und einer 0,1 M NaOH-Lösung (0,4 g auf 100 ml C₂H₅OH) werden hergestellt. Nun wird die NaOH-Lösung zu der Cadmiumacetat-Lösung im Ultraschallbad zugetropft. Es entsteht eine weiße, trübe Suspension. Diese Probe wird am Rotationsverdampfer eingeeengt, so dass die Probe in einen Porzellantiegel umgefüllt werden konnte. Anschließend wird die Probe im Tiegel in den Trockenschrank gestellt (100°C) bis das Ethanol vollständig verdampft ist. Jetzt wird der Ansatz im Muffelofen bei 400°C für eine Stunde gebrannt. Nach dem Kalzinieren ist ein brauner Feststoff entstanden.



Die TEM-Analyse zeigt, dass bei dieser Synthese Nanopartikel in einer Größe von 1-2 nm entstanden sind (Inset in Abbildung 4.43).

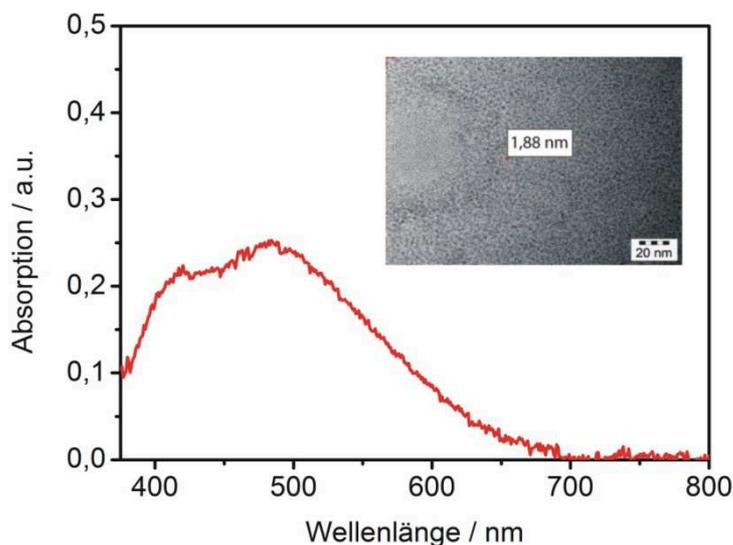


Abbildung 4.43: UV/Vis (Reflexion) und TEM CdO-NP.

Anschließend wurden wie gewöhnlich nach der SMD-Methode CdO/TiO₂-Platten im Volumenverhältnis von 1:1 präpariert. Schon vor dem Brennen werden die Platten leicht violett. Diese Farbe wird beim Brennen noch verstärkt. Von dieser Platte wurde das Absorptionsverhalten der Partikel auf der TiO₂-Oberfläche näher untersucht. Die Abbildung 4.43 zeigt das in Reflexion gemessene Absorptionsspektrum von CdO-NP. Wie die violette Farbe es schon vermuten ließ, erstreckt sich die Absorptionsbande dieser Platte bis 700 nm. Im Vergleich zu den mit CdSe Nanopartikeln präparierten Platten besitzen die CdO-NP daher eine ähnliche Absorptionbande nach dem Sinterprozess. Es besteht somit die Möglichkeit, dass während des Brennvorganges auf den CdSe/TiO₂ Proben CdO entstanden ist.

Interessant ist es nun die photovoltaischen Eigenschaften der TiO₂/CdO-QDSCs näher zu beobachten. Die photovoltaische Leistungsfähigkeit einer TiO₂/CdO-QDSC zeigt Abbildung 4.44. Das IPCE-Spektrum lässt deutlich erkennen, dass die wellenlängenabhängigen Effizienzen dieser QDSC recht gering sind. Die maximale Effizienz von 9 % stammt vom TiO₂ selbst. Die vom CdO resultierenden Effizienzen zeigen Werte von 2-3 %. Falls beim Brennen der TiO₂/CdSe Platten CdO-NP entstanden sind, liefern sie allenfalls nur einen geringen Beitrag zum Wirkungsgrad der Zelle. Es ist jedoch nicht

Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

auszuschließen, dass sich mögliche CdO-NP auf die Effizienzen der TiO₂/CdSe-QDSC negativ auswirken.

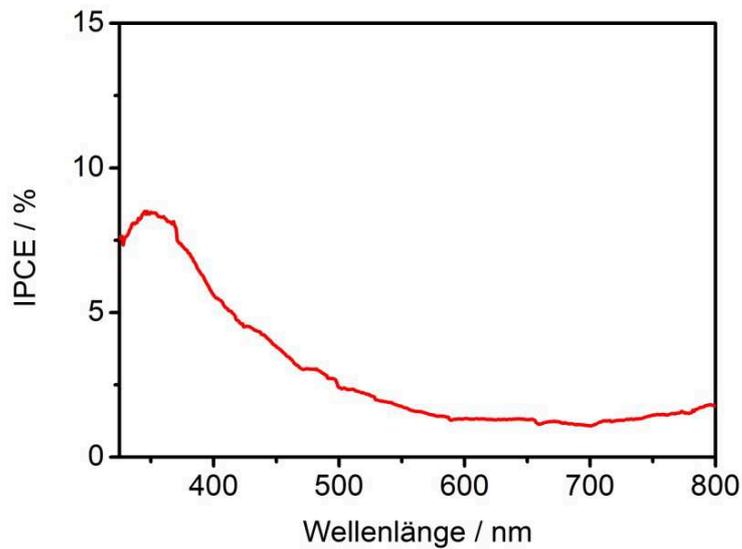


Abbildung 4.44: IPCE TiO₂/CdO-QDSC.

4.4.4 Cadmiumsulfoselenid

In der Veröffentlichung unter 6.1 wird deutlich, dass Nanoverbände des Typs CdS_xSe_y bei der Anwendung der SMD-Methode die besten Resultate liefern. Der Artikel geht lediglich auf CdS_xSe_y – Nanoverbände mit einem Verhältnis von 6:1, 12:1 und 18:1 (S:Se) näher ein. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch molare Verhältnisse von 1:1 bis 24:1 betrachtet. Die Untersuchungen, die zum Ergebnis führten, dass 20 mg des Nanopulvers mit dem molaren Verhältnis 6:1 in 0,5 ml der TiO₂-Suspension die besten QDSC-Effizienzen erzielen, sollen im folgenden Kapitel vorgestellt werden.

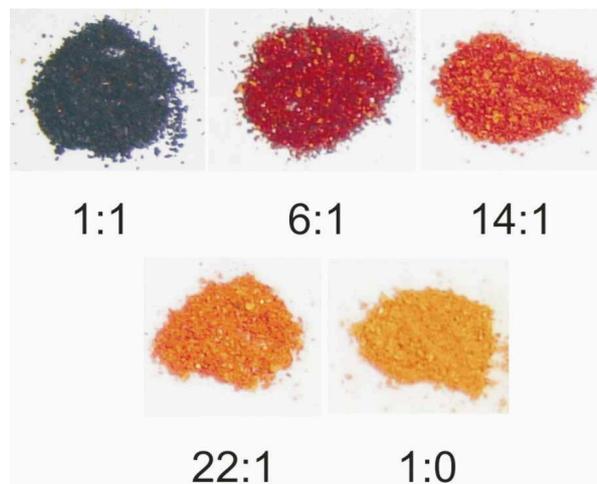


Abbildung 4.45: CdS_xSe_y-NP in verschiedenen molaren Verhältnissen.

Die Abbildung 4.45 und Tabelle 4.9 zeigen die Synthesansätze sowie deren Produkte der verschiedenen molaren Verhältnisse an Schwefel und Selen.

Tabelle 4.9: Mischungsverhältnisse der CdS_xSe_y -NP.

Molares Verhältnis CdS:Se ⁰	Einwaage CdS [mg]	Einwaage Se ⁰ [mg]	Farbe der NP
1:1	7,32	4,00	schwarz
2:1	14,64	4,00	schwarz
4:1	29,28	4,00	schwarz-rot
6:1	43,91	4,00	purpurrot
8:1	58,55	4,00	purpurrot
10:1	73,19	4,00	rot
12:1	87,83	4,00	rot-orange
14:1	102,47	4,00	rot-orange
16:1	117,11	4,00	orange
18:1	131,74	4,00	orange
20:1	146,38	4,00	orange-gelb
22:1	161,02	4,00	orange-gelb
24:1	175,66	4,00	dunkel-gelb

Wie im Artikel (Kapitel 6.1) erwähnt wird, sind die CdS_xSe_y -Nanoverbände jedoch sehr schlecht in den gängigen Lösemitteln löslich. Im Fall der Plattenpräparation mittels der SMD-Methode spielt diese Eigenschaft weniger eine Rolle, was für den großen Vorteil dieser Methode gegenüber den anderen gängigen Methoden wie der Linker-Methode spricht. Während der Plattenpräparation via SMD war gut zu beobachten, dass eine homogene Suspension aus TiO_2 und CdS_xSe_y erzielt werden konnte. Diese Eigenschaft konnte sich bei den TEM (+ EDX) und UV/Vis Absorptionsuntersuchungen (Transmission) zu Nutze gemacht werden, da diese Verfahren eine Lösung der Partikel verlangen. Die CdS_xSe_y Nanoverbände können in Lösung gebracht werden, indem sie mit TiO_2 -Nanopartikeln aus der Sol-Gel-Methode zusammengeführt wurden. Ein großer Vorteil dieser TiO_2 -Partikel ist ihre transparente, farblose Erscheinung. Die CdS_xSe_y -Nanoverbände lagern sich nun an die TiO_2 -Partikel und die Lösung erscheint in der Farbe des CdS_xSe_y . Die Tabelle 4.10 zeigt das entsprechende TEM-Bild eines $\text{CdS}_{12}\text{Se}_1$ -Nanoverbundes und die entsprechenden EDX-Analyse. Die EDX-Analyse zeigt, dass es sich um einen Nanoverbund handelt, bei dem die Elemente Cadmium, Schwefel und Selen eindeutig nachzuweisen sind.

Tabelle 4.10: TEM und EDX Cd₆Se₁-NP.

	C	O	S	Se	Cd	Summe
Durchschnitt / %	31,05	6,16	26,36	6,49	29,94	100,00
Standardabweichung	0,21	0,09	0,16	0,11	0,19	-

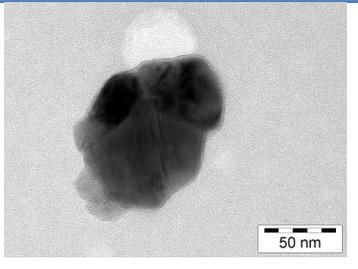
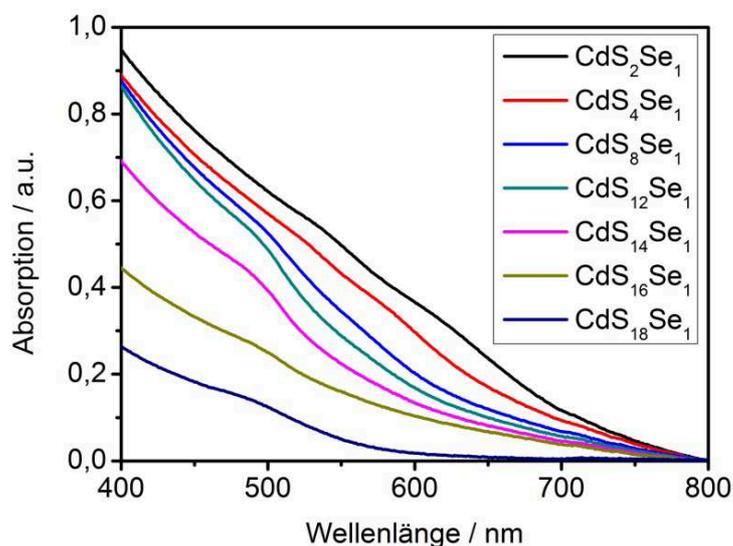



Abbildung 4.46: UV/Vis (Transmission) Cd_xSe_y-Nanoverbänden.

Es wurden UV/Vis-Spektren in Transmission der verschiedenen molaren Verhältnisse aufgenommen (Abbildung 4.46). Um eine optimal intensiv gefärbte Lösung zu erhalten, wurden die Proben eine Woche stark gerührt. Die Proben bestanden aus 7 mg des CdS_xSe_y und 4 ml der TiO₂-NP-Lösung nach der Sol-Gel-Methode. Die Proben waren zwar nach einer Woche stabil gefärbt, aber trüb. Aufgrund der Trübung kommt es zu Streueffekten, dennoch ist der erwartete Trend der verschiedenen Anteile an Selen und Schwefel gut zu erkennen. Da die Absorption von CdS sich lediglich bis 500 nm erstreckt, verlagert sich die Bande der CdS_xSe_y –Nanoverbände zu kleineren Wellenlängen je höher der molare Anteil an Schwefel vorliegt. Diese Ergebnisse stehen im Einklang zu CdSSe-Nanoverbänden, die in einer wässrigen Synthese mit Thiolstabilisatoren bei Temperaturen um die 100°C entstanden sind.⁽⁹¹⁾

Der große Vorteil der SMD-Methode ist die genaue Einstellung des Verhältnisses zwischen den TiO_2 -NP und den Halbleiter-Quantenpunkten. Um QDSCs mit den maximal zu erreichenden Effizienzen zu erhalten, wurden verschiedene Mengen an CdS_xSe_y -Nanopulver (10, 20, 40 und 80 mg) mit 0,5 ml der TiO_2 -Suspension vermengt und Platten präpariert. Aus den Ergebnissen der $\text{TiO}_2/\text{CdS}_x\text{Se}_y$ -QDSCs wird deutlich, dass die Mengen an QDs die Effizienzen der Zellen beachtlich beeinflussen (Abbildung 4.47).

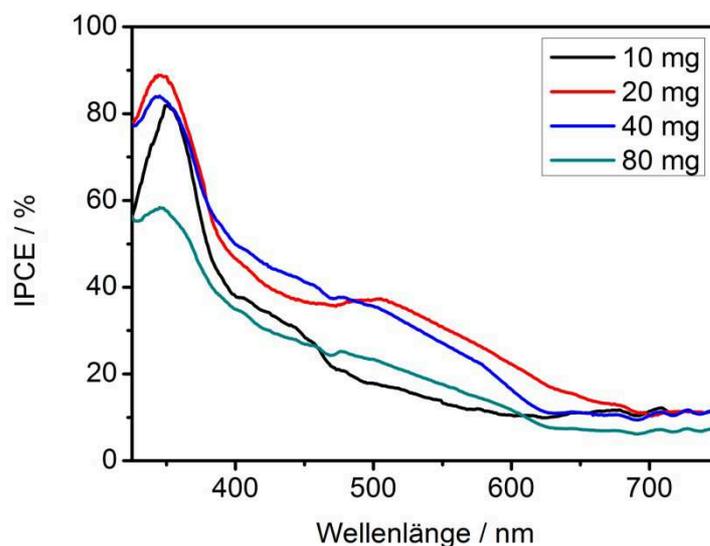


Abbildung 4.47: IPCE $\text{TiO}_2/\text{CdS}_x\text{Se}_y$ -QDSCs (Mischverhältnisse TiO_2 :QDs).

Solarzellen mit 20 und 40 mg Nanopulver zeigen ähnlich gute Effizienzen, wobei 20 mg bis 700 nm IPCE-Werte über 15 % zeigt. Ein höherer Anteil (80 mg) und ein geringerer Anteil (10 mg) an CdS_xSe_y wirken sich negativ auf die Effizienzen der Solarzellen aus. Ein zu hoher Anteil an CdS_xSe_y -NCs führt wie im Fall der CdSe -NP zu einer isolierenden Schicht der CdS_xSe_y -Partikel auf der TiO_2 -Oberfläche. Ebenfalls wurde es schwieriger bei einem höheren Anteil an CdS_xSe_y homogene Schichten mit der TiO_2 -Suspension zu erzielen. Ist der Anteil hingegen zu gering, ist die Anzahl der absorbierten Photonen zu niedrig, um einen möglichst hohen Photostrom zu erzielen.

Im folgenden Abschnitt soll gezeigt werden, wie sich der eingesetzte Elektrolyt auf die Effizienzen der verschiedenen molaren Verhältnisse an Selen und Schwefel auswirkt. Aus diesem Grund wurden $\text{TiO}_2/\text{CdS}_x\text{Se}_y$ -QDSCs mit den molaren Verhältnissen 1:0, 6:1, 12:1 und 18:1 (S:Se) sowohl mit dem Sulfid/Sulfat-Elektrolyten als auch mit der aktiven Spezies Iodid/Triiodid vermessen. Die Ergebnisse zeigen die Abbildungen 4.48 und 4.49.

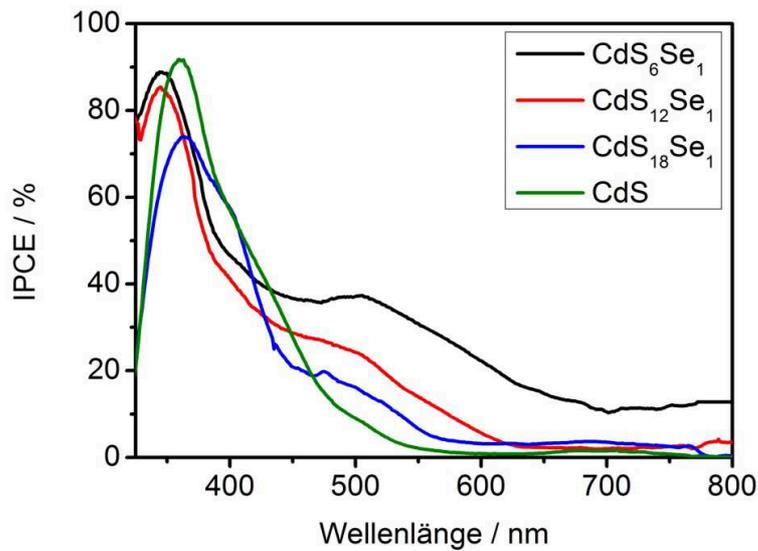


Abbildung 4.48: IPCE TiO₂/CdS_xSe₁-QDSCs (Sulfid/Sulfat-Elektrolyt).

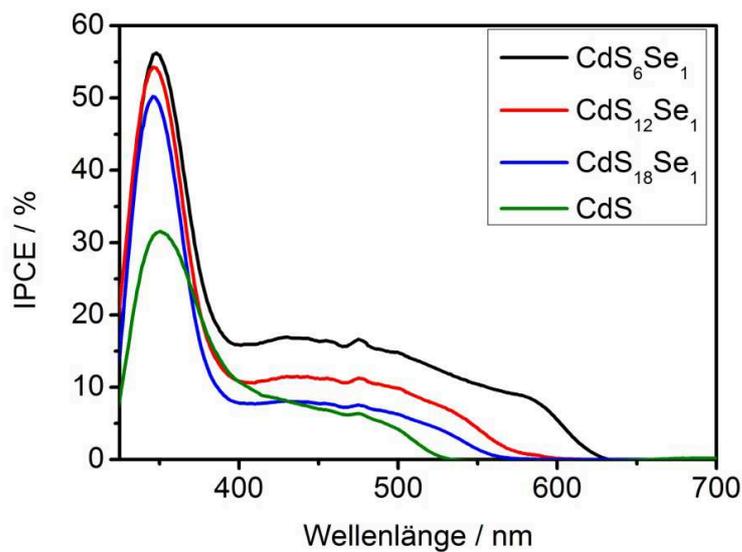


Abbildung 4.49: IPCE TiO₂/CdS_xSe₁-QDSCs (Iodid/Triiodid-Elektrolyt).

Der Artikel in Kapitel 6.1 zeigt, dass das molare Verhältnis 6:1 (S:Se) im spektralen Bereich von 450 bis 800 nm die besten Effizienzen zeigt. Bei der Verwendung des Sulfid/Sulfat-Elektrolyten liegt das Maximum der QDs mit 40 % bei 510 nm. Je höher der Schwefelanteil der Partikel ist, desto mehr verschieben sich die besten Effizienzen dieser Nanoverbände zu kleineren Wellenlängen. Der Spektrenverlauf ähnelt immer mehr beim IPCE-Spektrum von reinem Cadmiumsulfid. Schon bei einem Verhältnis von 18:1 ist die typische Schulter der CdS-Bande bei 410 nm sichtbar.

Die IPCE-Spektren der Proben mit Iodid/Triiodid als Elektrolyt zeigen den ähnlichen Trend wie im Fall des Sulfid/Sulfat Elektrolyten. Es gibt jedoch zwei interessante Unterschiede im Vergleich der beiden verwendeten Elektrolyte. Die IPCE-Werte der Solarzellen mit Iodid/Triiodid erreichen nur 19 % statt 40 %. Außerdem sind im Bereich über 630 nm bei allen vier Proben keine Effizienzen erkennbar. Ein Grund für diese Ergebnisse könnte an der unterschiedlichen Lage der Redox-Potentiale der Elektrolyte liegen. Es besteht eine Differenz von über 1 V (Sulfid/Sulfat -0,44 V, Iodid/Triiodid +0,54 V). Aufgrund des Größenquantisierungseffekts sind die energetischen Lagen des Leitungs- und Valenzbandes der Nanopartikel von ihrer Größe abhängig. Im Fall des Sulfid/Sulfat Elektrolyten ist der Abstand zwischen Redoxpotential und Valenzbandkante so groß, dass die Elektronen nahezu alle Valenzbänder der Nanoverbände auffüllen können. Das führt zu einem effizienten Ladungstransport im System mit hohen Wirkungsgraden. Beim Iodid/Triiodid Elektrolyten liegt das Redoxpotential nahe der Valenzbandkante der Halbleiter-Quantenpunkte. Die Elektronen des Elektrolyten können daher die Valenzbänder größerer Partikel, die entsprechend dem Quantisierungseffekt eine kleinere Bandlücke besitzen, nicht erreichen. Der Elektronenfluss der QDSCs ist somit gestört und führt zu niedrigeren Effizienzen im Vergleich zum Sulfid/Sulfat-Elektrolyten.

Die unterschiedlichen Effizienzen bei der Verwendung eines Sulfid/Sulfat- Elektrolyten oder einer Iodid/Triiodid-Spezies sind auch im Fall einer TiO_2/CdS -QDSC, die mit der „Chemical Bath Deposition“-Methode präpariert wurde, zu beobachten.⁽⁴⁸⁾ Bei der Verwendung des Iodid/Triiodid Elektrolyten kommt es während der Messung zur Zersetzung der CdS-NP. Bei einer Wellenlänge von 420 nm, die charakteristisch für die Absorption von CdS-NP ist, liegt der IPCE-Wert beim Sulfid/Sulfat Elektrolyten bei etwa 80 %, wogegen beim Einsatz des Iodid/Triiodid-Elektrolyten ein Wert von 40 % erzielt wird.

4.4.4.1 $\text{ZnO}/\text{CdS}_x\text{Se}_y$ -QDSC

Neben der Sensibilisierung auf TiO_2 wurden auch $\text{ZnO}/\text{CdS}_x\text{Se}_y$ -QDSCs präpariert. Die Abbildung 4.50 zeigt sowohl das IPCE-Spektrum der $\text{ZnO}/\text{CdS}_{12}\text{Se}_1$ -QDSC als auch zum Vergleich die Ergebnisse mit TiO_2 als Halbleitermaterial. Es wurde der Sulfid/Sulfat-Elektrolyt verwendet. Wie in der Literatur im Falle ZnO/CdS -QDSC (chemische Deposition) publiziert (max. IPCE-Wert von 15% bei 410 nm)⁽⁹²⁾, sind die Effizienzen der $\text{ZnO}/\text{CdS}_{12}\text{Se}_1$ -QDSC niedriger als die der TiO_2 -QDSCs. Statt den erzielten 30 % bei 500 nm sind im Fall der $\text{ZnO}/\text{CdS}_{12}\text{Se}_1$ -QDSC IPCE-Werte um die 10 % erreicht worden.

Die Größe der Bandlücke und die Lage der Leitungsbandkante von ZnO sind dem TiO_2 sehr ähnlich. Die Absorption von ZnO-NP reicht je nach Partikelgröße bis 380 nm.⁽⁹²⁾ ZnO hat eine höhere

Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

Elektronenmobilität als TiO_2 , was den Elektronentransport begünstigen sollte. Jedoch ist die chemische Stabilität von ZnO ziemlich schlecht im Vergleich zum TiO_2 . ZnO ist unter sauren und basischen Bedingungen löslich.⁽⁹³⁾ Die resultierenden Zn^{2+} -Ionen können im Fall der DSSC eine Reaktion mit dem Farbstoff eingehen, wodurch sich der Farbstoff auf der Platte abscheidet.⁽⁹⁴⁾ Bei den QDSCs sind ebenfalls Reaktionen mit den Quantenpunkten oder Elektrolyten zu erwarten. Die Folge sind geringere Effizienzen der Solarzellen im Vergleich zu DSSC/QDSCs, die mit TiO_2 präpariert wurden.

Diese Resultate zeigen sehr deutlich, dass bei der Präparation von DCCSs und QDSCs das Halbleiter-Material Titandioxid verwendet werden sollte, um die maximal möglichen Effizienzen der Zellen zu erzielen.

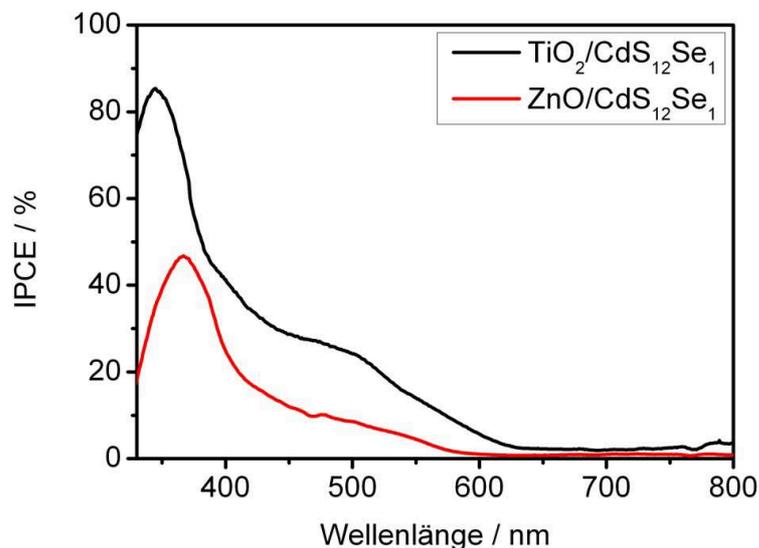


Abbildung 4.50: IPCE Vergleich $\text{TiO}_2/\text{CdS}_{12}\text{Se}_1$ mit $\text{ZnO}/\text{CdS}_{12}\text{Se}_1$ -QDSCs.

4.4.4.2 Doppelschichten (SILAR)

Das Ziel dieser Untersuchungsreihe war es, die mit Cadmiumsulfoseleniden nach der SMD-Methode präparierten Platten mittels einer zweiten Schicht aus verschiedenen Nanopartikeln vor dem Elektrolyten zu schützen und auf diesem Weg die Effizienzen der QDSCs zu erhöhen.

4.4.4.2.1 $\text{TiO}_2/\text{CdS}_6\text{Se}_1/\text{CdS}$ -QDSC

Mittels der SILAR-Methode wurde in ersten Experimenten eine Schicht aus Cadmiumsulfid-NP sowohl als Referenz auf eine reine TiO_2 -Oberfläche als auch auf eine mit CdS_6Se_1 – Nanoverbänden präparierte TiO_2 -Platte adsorbiert. Die Abbildung 4.51 zeigt die IPCE-Spektren (mit Sulfid/Sulfat-Elektrolyt) dieser QDSCs.

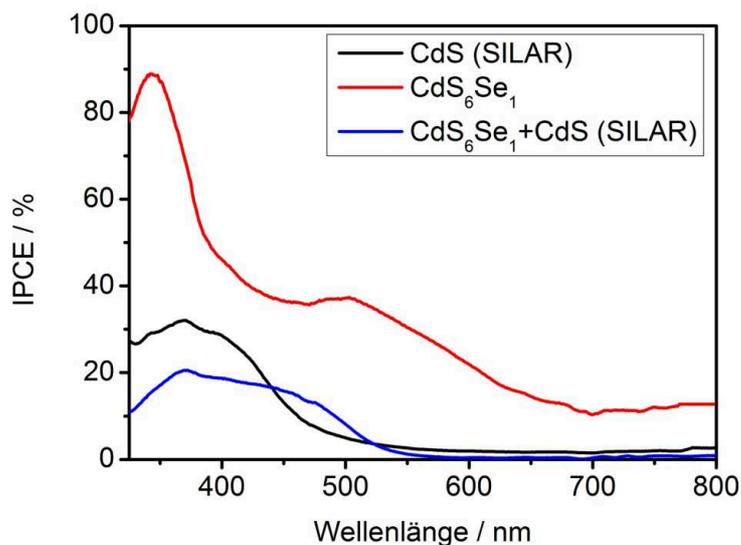


Abbildung 4.51: IPCE $\text{TiO}_2/\text{CdS}_6\text{Se}_1$ -QDSCs + CdS Schutzschicht (SILAR).

Es ist bekannt, dass die charakteristische Bande der CdS_6Se_1 -Nanoverbände bei 525 nm erscheint. Infolge der SILAR-Beschichtung mit CdS-NP, die eine typische Absorption unter 500 nm zeigt, tritt diese Bande bei 525 nm nicht auf. Bei der Beschichtung von CdS_6Se_1 mit CdS ist der Verlauf der CdS-NP zu beobachten, der aufgrund der CdS_6Se_1 -Nanoverbände, die vom CdS nicht ausreichend abgeschirmt wurden, um einige Nanometer bathochrom verschoben ist. Die Effizienzen der $\text{TiO}_2/\text{CdS}_6\text{Se}_1/\text{CdS}$ -Platte liegen im gesamten Bereich des Sonnenlichtes weit unterhalb der Effizienzen der $\text{TiO}_2/\text{CdS}_6\text{Se}_1$ -QDSC. Es ist zu vermuten, dass die Kante des Valenzbandes der CdS-NP energetisch unterhalb der der CdS_6Se_1 -Nanoverbände liegt. Demzufolge können die Löcher im Valenzband der CdS_6Se_1 nicht regeneriert werden, was sich in den schlechteren Effizienzen der $\text{TiO}_2/\text{CdS}_6\text{Se}_1/\text{CdS}$ -QDSC widerspiegelt. Die exakten Lagen der Bandkanten der CdS_6Se_1 Nanoverbände konnten mittels Zyklovoltammetrie experimentell nicht bestimmt werden.

4.4.4.2.2 $\text{TiO}_2/\text{CdS}_6\text{Se}_1/\text{ZnS}$ -QDSC

Das IPCE-Spektrum von reinem ZnS ähnelt sehr dem reinen TiO_2 , wobei sich die ZnS-Bande bis 450 nm erstreckt. Die charakteristische Bande des CdS_6Se_1 ist auch nach der SILAR-Beschichtung mit ZnS-NP gut zu erkennen, jedoch sind die Effizienzen weitaus niedriger. Bei der Wellenlänge 525 nm ist im Fall von $\text{TiO}_2/\text{CdS}_6\text{Se}_1$ eine Effizienz von 40 % zu beobachten, während sie im Fall der $\text{TiO}_2/\text{CdS}_6\text{Se}_1/\text{ZnS}$ – QDSC bei etwa 15 % stagniert. Es ist zu auch in diesem Fall zu vermuten, dass die Bandkanten der CdS_6Se_1 -Nanoverbände und ZnS-NP energetisch ungünstig zueinander liegen.

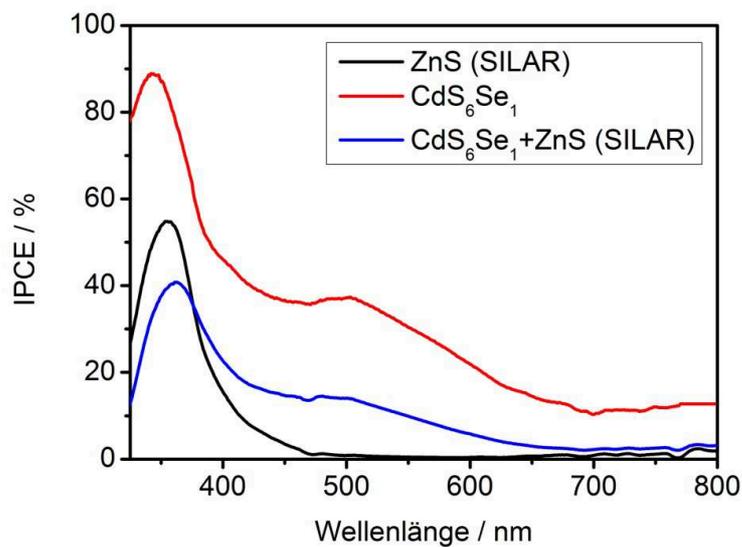


Abbildung 4.52: IPCE $\text{TiO}_2/\text{CdS}_6\text{Se}_1$ -QDSCs + ZnS – Schutzschicht (SILAR).

4.4.4.2.3 $\text{TiO}_2/\text{CdS}_6\text{Se}_1/\text{CdTe}$ -QDSC

Die Anwendung der SILAR-Methode im Fall des CdTe erwies sich als äußerst schwierig. Zunächst wurde eine Präparation der Platten mittels des Tellurwasserstoffes durchgeführt. Bei der Verwendung von 150 mg (0,43 mmol) Al_2Te_3 mit 1 ml H_2SO_4 (verd.) sind die Platten im $\text{N}_2/\text{H}_2\text{Te}$ -Strom binnen fünf Sekunden schwarz. Die Konzentration ist zu hoch um die empfindlichen Nanopartikel zu synthetisieren. Es entsteht stattdessen CdTe in Bulk-Form. Daher wurde im nächsten Schritt die Konzentration der Edukte drastisch reduziert. Die $\text{TiO}_2/\text{CdS}_6\text{Se}_1$ -Platte werden anstatt fünf Minuten nur 10 Sekunden in die $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung (0,1mM) gestellt und für Herstellung des Tellurwasserstoffs werden 10 mg (0,02 mmol) Al_2Te_3 und vier Tropfen H_2SO_4 (verd.) eingesetzt. Bei diesem Ansatz zeigt die $\text{TiO}_2/\text{CdS}_6\text{Se}_1$ -Platte eine graue Schicht, die wiederum für CdTe in Bulk-Form bei geringerer Konzentration spricht.

Von diesen Ergebnissen ausgehend wurde versucht, die Synthese der CdTe-Nanopartikel mit Hilfe von Thiolstabilisatoren zu unterstützen. Aus diesem Grund wurde eine mit Cd^{2+} präparierte $\text{TiO}_2/\text{CdS}_6\text{Se}_1$ -Platte für fünf Minuten in eine Thioglycerol (TG) / Methanol-Lösung (1ml TG auf 50 ml Methanol) gestellt, anschließend mit Methanol abgespült und an der Luft getrocknet. Auch bei diesem Ansatz zeigt die Reaktion mit Tellurwasserstoff (geringe Konzentration) eine graue Schicht auf der Platte. Dieser Versuch wurde mit dem Thiolstabilisator Thioglycerolsäure (TGA) wiederholt. Es zeigen sich die gleichen Ergebnisse wie beim Einsatz von TG.

Dennoch wurden die photovoltaischen Eigenschaften mittels IPCE der $\text{TiO}_2/\text{CdS}_6\text{Se}_1/\text{CdTe}$ näher untersucht. Wie erwartet wird die Effizienz der CdS_6Se_1 -Nanoverbände durch das CdTe in Bulk-Form zum größten Teil unterdrückt. Es ist lediglich neben der Effizienz des reinen TiO_2 im Bereich von 400 bis 460 nm eine geringe Effizienz (bis 8 %) zu erkennen. Die photovoltaische Leistungsfähigkeit dieser Platte verhält sich analog einer reinen TiO_2/CdTe -QDSC (Kapitel 4.2.3).

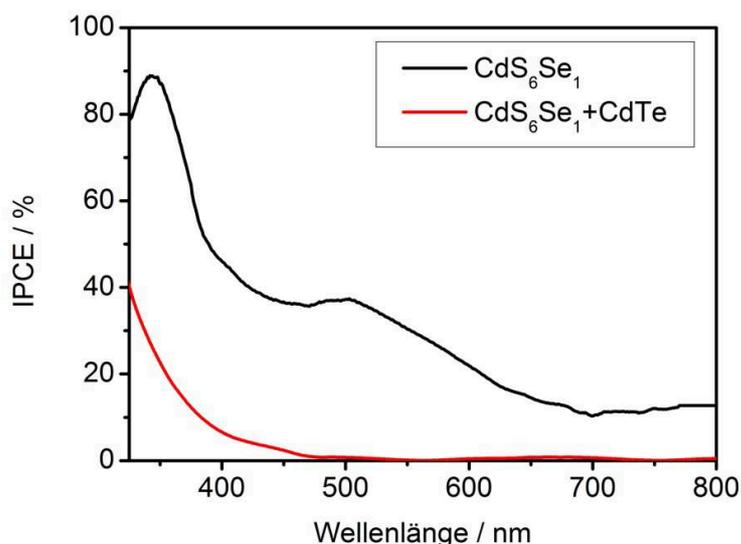


Abbildung 4.53: IPCE $\text{TiO}_2/\text{CdS}_6\text{Se}_1$ -QDSCs + CdTe - Schutzschicht (SILAR).

Bei der wässrigen Präparationsmethode war ein molares Verhältnis von 1:2 ($\text{Te}:\text{NaBH}_4$) am vielversprechendsten. Die Lösung hatte sich zu dunkel-violett verfärbt, dass als ein Indiz für Tellurid-Anionen angesehen werden kann. Eine $\text{TiO}_2/\text{CdS}_6\text{Se}_1$ - Platte wurde daraufhin zunächst wie gewohnt in die Cd^{2+} -Lösung und nach dem Trocknen in die Te^{2-} -Lösung gestellt. Es ist eine orange Verfärbung der Platte zu beobachten, die jedoch nach kurzer Zeit (etwa fünf Minuten) wieder verschwindet und die Platte in ihrer ursprünglichen Beschaffenheit zurücklässt. Eine Aufnahme eines IPCE-Spektrums war in dieser Zeit nicht möglich.

4.4.4.2.4 TiO₂/CdS₆Se₁/CdSe-QDSC

Im Fall des Selen ist die Anwendung der SILAR-Methode mit gasförmigem Selenwasserstoff weitaus einfacher. Zunächst wird die TiO₂/CdS₆Se₁-Platte fünf Minuten in eine Lösung aus TGA und Methanol (1 ml TGA auf 50 ml Methanol) gestellt, mit reinem Methanol abgespült und an der Luft getrocknet. Die Platte wird eine weitere Minute in eine 0,1 mM Cd(NO₃)₂/Methanol-Lösung positioniert und nach dem Abspülen mit Methanol sowie Trocknen wurde über die Platte ein leichter N₂/H₂Se - Strom (10 mg Al₂Se₃ (0,03 mmol) mit 4 Tropfen H₂SO₄) geleitet. Die Platte ändert ihre Farbe von violett-rot zu orange-gelb. Diese Färbung ist den CdSe-Nanopartikeln zuzusprechen. Die Absorption-Untersuchungen der TiO₂/CdS₆Se₁/CdSe -Platte in Reflexion zeigen, dass nach dem Elektrolyt-Kontakt keine Veränderung des Spektrums auszumachen ist. Bei der anschließenden photovoltaischen Analyse der Platte ist somit von CdS₆Se₁ und CdSe auszugehen. Es ist auch in diesem Fall eine Abnahme der Effizienz auszumachen. Es fällt besonders auf, dass die für CdS₆Se₁ charakteristische Bande bei 525 nm verschwindet. Es tritt nun eine Bande im Bereich 450 nm auf, die typisch für kleine CdSe-NP ist. Im Gegensatz zu den anderen drei Schichten (CdS, ZnS, CdTe) ist im spektralen Bereich 600 bis 800 nm eine Effizienz weiterhin vorhanden (ca. 10 %).

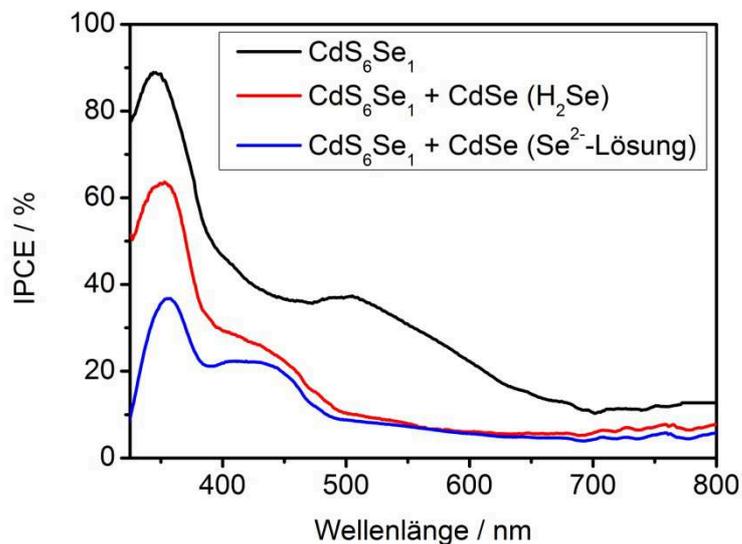


Abbildung 4.54: IPCE TiO₂/CdS₆Se₁-QDSCs + CdSe - Schutzschicht (SILAR).

Die Durchführung der wässrigen Präparationsmethode ist in der Literatur bekannt.⁽⁵²⁾ Ein molares Verhältnis von 1:2 (Se:NaBH₄) wurde angewendet. Die Lösung hatte sich zu rot verfärbt, was als ein Indiz für Selenid-Anionen angesehen werden kann. Eine TiO₂/CdS₆Se₁ -Platte wurde daraufhin zunächst wie gewohnt in die Cd²⁺-Lösung und nach dem Trocknen in die Se²⁻-Lösung gestellt. Es ist zwar eine orange Verfärbung der Platte zu beobachten, die auch im Absorptionsspektrum in

Reflexion eindeutig zu dokumentieren ist. Das IPCE-Spektrum dieser QDSC zeigt ein ähnliches Verhalten wie im Fall der Plattenpräparation mit H_2Se (Abbildung 4.54). Die Effizienz der Solarzelle stammt zum großen Teil von den CdSe-NP, die eine intensive Absorption im Spektralbereich unter 500 nm besitzen.

Zusammenfassend ist bei allen Doppelschicht-Experimenten festzustellen, dass die zweite Schicht, also die die mittels der SILAR Methode präpariert wurde, bei den photovoltaischen Ergebnissen dominiert. Die CdS_6Se_1 -Nanoverbände werden zum großen Teil abgeschirmt und tragen nur noch einen geringen Beitrag für die Photostromgewinnung bei.

4.4.4.3 Alternative Elektrolyte

Neben den üblich eingesetzten Elektrolyten wie Sulfid/Sulfat und Iodid/Triiodid sollen an dieser Stelle zwei weitere Vertreter genannt werden. Sowohl im Fall des Europiums als auch beim selbst synthetisierten Kobalt-Komplex wurde erwartet, dass der Elektrolyt keine Reaktion mit den Nanopartikeln auf der TiO_2 -Oberfläche eingeht und gleichzeitig eine vergleichbar gute oder bessere photovoltaische Leistungsfähigkeit zeigt.

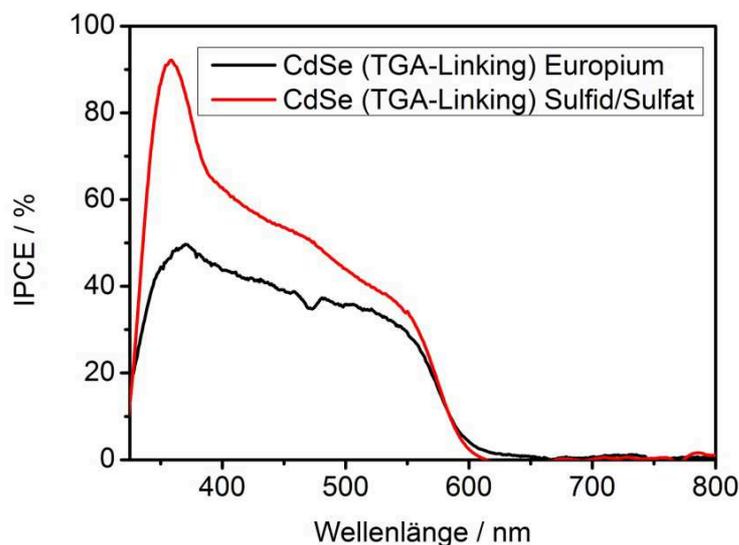


Abbildung 4.55: IPCE TiO_2/CdSe (TGA-Linking) -QDSCs (Sulfid/Sulfat - Europium).

Bei dem eingesetzten Europium-Elektrolyten handelt es sich um die aktive Redox-Spezies $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$. Um zu zeigen, dass photovoltaische Messungen mit dem Elektrolyten funktionieren, wurde von einer TiO_2/CdSe -Platte, die mittels der bekannten Linking-Methode (TGA als Stabilisator und Linker-

Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

Molekül) präparierte wurde, sowohl mit dem üblichen $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Elektrolyten als auch dem Europium-Elektrolyten IPCE-Spektren aufgenommen (Abbildung 4.55).

Im Fall des Sulfid/Sulfat-Elektrolyten ist der in der Literatur bekannte Verlauf des IPCE-Spektrums gut zu erkennen. Im Wellenlängen-Bereich von 400-600 nm treten gute Effizienzen von 40 bis 60 % auf, die eindeutig den CdSe-Nanopartikeln zuzuordnen sind. Das IPCE-Spektrum einer TiO_2/CdSe (TGA)-QDSC mit dem Europium-Elektrolyten zeigt im spektralen Bereich von 500 bis 600 nm ähnliche Ergebnisse. Die Redoxpotentiale der Elektrolyte ($\text{S}^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$: -0,44 V, $\text{Eu}^{2+/3+}$: -0,34 V) liegen in der gleichen Größenordnung. Es sind somit auch ähnliche Ergebnisse zu erwarten. Bei 400 nm sind die Unterschiede schon größer. Hier ist zwar eine Effizienz um die 50 % sichtbar, die bei der Verwendung des Sulfid/Sulfat-Elektrolyten um einiges größer ist. Es ist anzunehmen, dass beim Elektrolyt-Kontakt im Fall des Sulfid/Sulfat eine Reaktion unter Bildung von CdS stattgefunden haben könnte.

Es konnte gezeigt werden, dass der Einsatz der Europium-Spezies einen guten photovoltaischen Effekt liefert. Der Elektrolyt soll nun auf seine Eigenschaften im Kontakt zu CdS_6Se_1 Nanoverbänden untersucht werden. Die folgende Abbildung 4.56 zeigt den Vergleich der IPCE-Spektren, die mit einer $\text{TiO}_2/\text{CdS}_6\text{Se}_1$ -QDSC beim Gebrauch des Sulfid/Sulfat und des Europium Elektrolyten erzielt wurden.

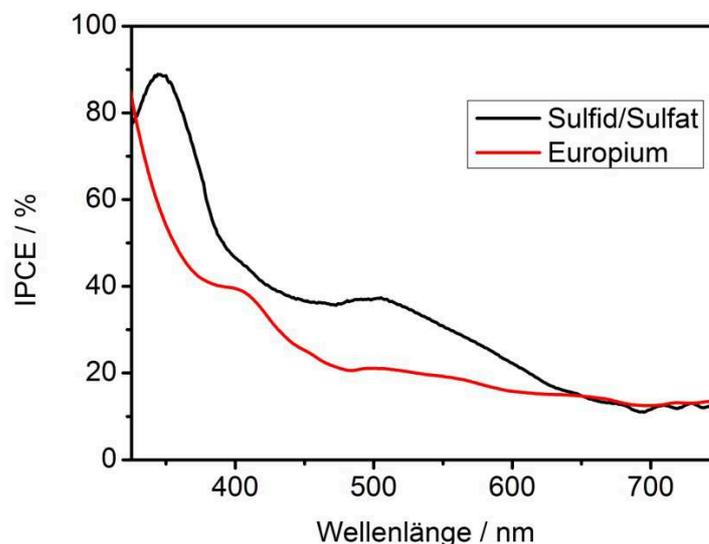


Abbildung 4.56: IPCE $\text{TiO}_2/\text{CdS}_6\text{Se}_1$ -QDSCs (Sulfid/Sulfat - Europium).

Auch hier zeigt der Einsatz des Europium-Salzes geringere Effizienzen als im vergleichbaren Fall mit dem Sulfid/Sulfat Elektrolyten. Im interessanten Bereich von 650 bis 800 nm sind die Effizienzen nahezu identisch. Die Bande bei 525 nm des CdS_6Se_1 sind nur bei der Verwendung des Sulfid/Sulfat-Elektrolyten ausgeprägt. Dagegen zeigt der Kurvenverlauf des Europium-Elektrolyten eine deutlich

Bande bei 400 bis 450 nm. In diesem Bereich liegt die Absorption von CdS-Nanopartikeln. CdS-Nanopartikel werden bei der Synthese der Cadmiumsulfoselenide als Edukt verwendet. Es ist daher zu vermuten, dass nicht umgesetztes CdS für diese Effizienz verantwortlich ist. Desweiteren besteht weiterhin die Möglichkeit, dass sich beim Kontakt mit dem Sulfid/Sulfat-Elektrolyten CdS-NP entstehen.

Im Folgenden soll die photovoltaische Leistungsfähigkeit des selbst-synthetisierten Kobalt-Komplexes $[\text{Co}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_{2/3}$ ermittelt werden. Diese Synthese des Elektrolyten ist in Kapitel 4.3 gezeigt. In der Literatur ist bekannt, dass QDSCs aus CdSe-NP, die mit der SILAR-Methode sensibilisiert wurden, mit dem Kobalt-Komplex betrieben werden können.⁽⁵²⁾ Es wurde nun versucht die Effizienzen von QDSCs zu bestimmen, die mittels der SMD-Methode präpariert wurden. Die folgende Abbildung 4.57 zeigt IPCE-Spektren von TiO_2/CdS , $\text{TiO}_2/\text{CdS}_6\text{Se}_1$ und TiO_2/PbS -QDSCs mit der aktiven Redoxspezies $[\text{Co}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_{2/3}$.

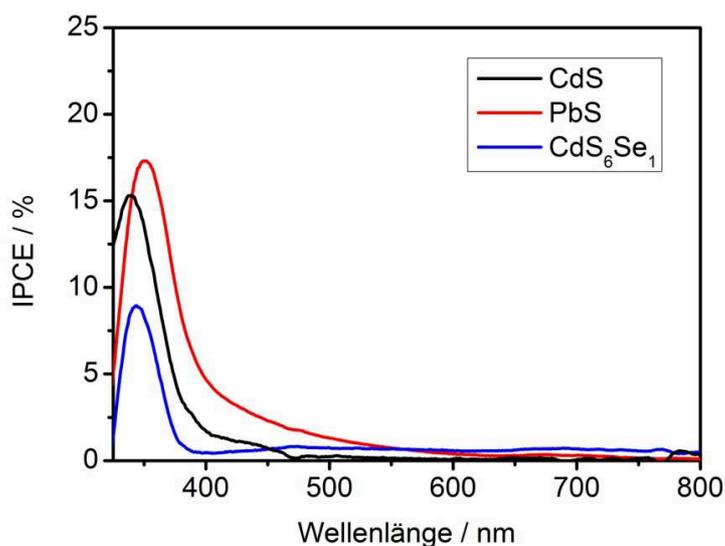


Abbildung 4.57: IPCE $\text{TiO}_2/\text{CdS}_6\text{Se}_1$ -QDSCs (Co-Komplex).

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind nicht zufrieden stellend. Bei allen drei gezeigten QDSCs sind die Effizienzen um einiges niedriger als bei den anderen verwendeten Redoxsystemen. Es ist verwunderlich, dass selbst die TiO_2/PbS Zelle nach SILAR geringere Effizienzen zeigt als in der Literatur bekannt sind.⁽⁹⁵⁾ Nach der ESI-Analyse und den zykovoltammetrischen Untersuchungen des $[\text{Co}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_{2/3}$ -Komplexes ist jedoch davon auszugehen, dass die Synthese des Komplexes erfolgreich stattgefunden hat.

4.4.4.4 Langzeit-Messungen

Neben dem Streben nach einem hohen Wirkungsgrad der Solarzellen ist auch die Langzeitstabilität der Zelle von zentraler Bedeutung. Aus diesem Grund wurden Langzeit-Untersuchungen unter sonnenähnlichen Bedingungen (100 mW/cm^2 (1 Sonne), AM 1.5 Spektrum) an $\text{TiO}_2/\text{CdS}_6\text{Se}_1$ -QDSCs durchgeführt. Zunächst wurde die Solarzelle mit dem üblichen $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ – Elektrolyten präpariert und jede 10 Sekunden der Photostrom detektiert. Man erkennt schnell, dass binnen weniger Sekunden der Strom um mehr als die Hälfte seines Anfangswertes einbricht. Mit bloßem Auge erkennt man bei näherer Betrachtung, dass sich die bestrahlte Fläche der Zelle leicht gelb verfärbt. Es ist anzunehmen, dass es sich hier um ausgefallenen elementaren Schwefel handelt. Obwohl die IPC-Effizienzen der $\text{TiO}_2/\text{CdS}_6\text{Se}_1$ -QDSC um die Hälfte niedriger liegen ist das Resultat der Langzeit-Stabilität der Zelle mit Iodid/Triiodid als Elektrolyt besser als im Fall des Sulfid/Sulfat-Elektrolyten. Ein Grund für dieses Verhalten könnten die unterschiedlichen Bestrahlungsintensitäten sein. Während bei der Aufnahme der UI-Kennlinie eine Intensität von 100 mW/cm^2 vorliegt, unterzieht sich die Platte bei der IPCE-Messung einer Bestrahlung von weniger als $50 \mu\text{W/cm}^2$. Der Photostrom der mit Iodid/Triiodid betriebenen Zelle nimmt kontinuierlich mit der Zeit ab, jedoch nicht so schnell wie im Fall des Sulfid/Sulfat-Elektrolyten. In den ersten Minuten ist der Strom sogar so stabil (Inset in Abbildung 4.58), dass UI-Kennlinien mit anschließender Berechnung der Füllfaktoren und Gesamteffizienzen möglich ist (Kapitel 6.1).

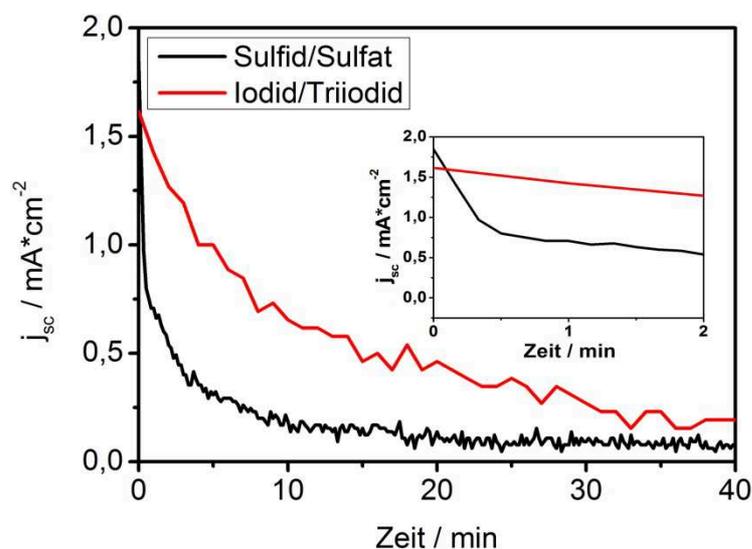


Abbildung 4.58: $\text{TiO}_2/\text{CdS}_6\text{Se}_1$ -QDSC - Langzeitmessung (1 Sonne).

Nach etwa 60 Minuten ist nur noch ein sehr geringer Photostrom messbar ($0,2 \text{ mA/cm}^2$.) Hierfür sind jedoch die CdS_6Se_1 selbst verantwortlich, da sie die hohe Lichtintensität von einer Sonne nur bedingt

überstehen. Nach der Messung fällt schnell die ausgebleichene Bestrahlungsfläche auf. Nicht nur im Fall der CdS_xSe_y -Nanoverbänden tritt dieses Problem auf. QDSCs, die mit Indiumarsenid-Nanopartikeln sensibilisiert wurden (direkte Adsorption), zeigen bei einer Bestrahlungsintensität von einer Sonne fünf bis sechs Mal schlechtere Effizienzen als bei einer Intensität von 10 mW/cm^2 sprich 10 % einer Sonne. Es ist auch bei dem InAs-NP anzunehmen, dass sie sich während der Bestrahlung bei einer Sonne schnell zusetzen.⁽¹⁹⁾ Es ist somit von großem Interesse zu erfahren, wie stabil die $\text{TiO}_2/\text{CdS}_6\text{Se}_1$ -QDSCs bei einer geringeren Bestrahlungsintensität (10 mW/cm^2) sind. Das Bestrahlungsexperiment fand in einer speziellen Lichtbox statt. Als Sonnenlichtsimulation diente eine spezielle Lampe (*Tridonic acto, True Ligth/18W*). Das dazugehörige Spektrum der Lampe zeigt Abbildung 4.59:

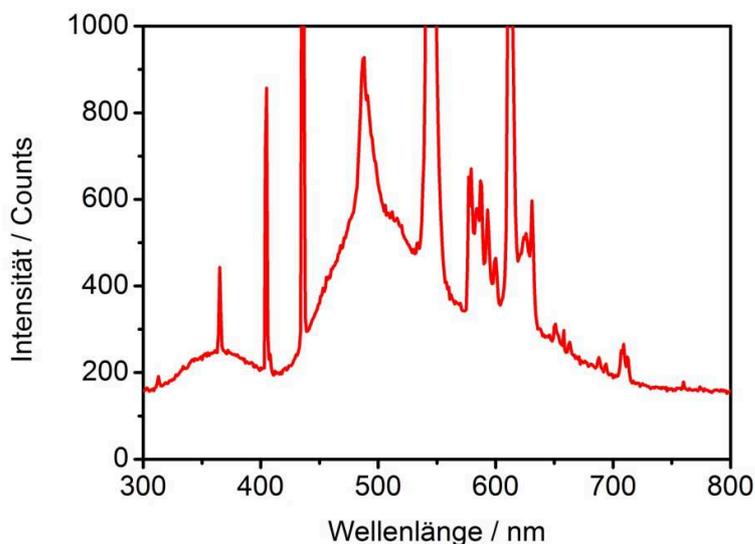


Abbildung 4.59: Spektrum der Sonnensimulation in der Lichtbox.

Neben einzelnen signifikanten Übergängen entspricht das Spektrum gut dem natürlichen Sonnenspektrum. In einem ersten Versuch wurde die Langzeitstabilität einer gewöhnlichen $\text{TiO}_2/\text{CdS}_6\text{Se}_1$ -QDSC mit $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ als Elektrolyt gemessen. Es zeigte sich, dass nach etwa 90 Minuten der Photostrom einbrach. Bei der näheren Betrachtung der Solarzelle wurde deutlich, dass die $\text{TiO}_2/\text{CdS}_6\text{Se}_1$ -Schicht zwar keine ausgebleichten Stellen besaß, aber durch die Wärmentwicklung während der Messung der Elektrolyt vollständig verdampft war. Infolgedessen wurde die Solarzelle in eine Wanne gestellt, die mit dem Elektrolyten füllt war. Durch die auftretenden Kapillarkräfte konnte nun während der Messung kontinuierlich Elektrolyt in die Zelle gelangen. Diese führte zu einer deutlich verbesserten Langlebigkeit der Zelle. Erst nach etwa 12 Stunden brach infolge der ausgetrockneten Wanne der Photostrom ein. Es muss somit gewährleistet werden, dass die Wanne ständig mit Elektrolyt gefüllt ist. Die Verwendung einer Pumpe führte

Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

schließlich zum Ziel. Die Pumpe versorgte die Wanne ständig mit dem flüssigen Elektrolyt aus einem externen Vorratsbehälter. Der überschüssige Elektrolyt gelangte über eine Rinne zurück ins Vorratsgefäß. Das folgende Bild 4.60 zeigt diesen speziellen Aufbau.

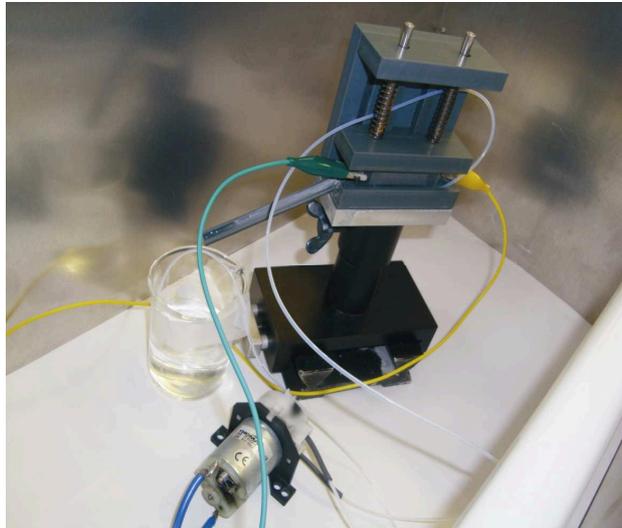


Abbildung 4.60: Aufbau der Langzeitmessung.

Mit Hilfe dieser Pumpe und der Elektrolytwanne, konnte die Langlebigkeit der Zelle auf gute 35 Stunden verlängert werden. Selbst danach war noch für weitere Stunden ein niedriger Photostrom messbar.

Die Abbildung 4.61 dokumentiert zusammenfassend die Ergebnisse der einzelnen Langzeitmessungen der $\text{TiO}_2/\text{CdS}_6\text{Se}_1$ -QDSC bei einer Bestrahlungsintensität von $10 \text{ mW}/\text{cm}^2$.

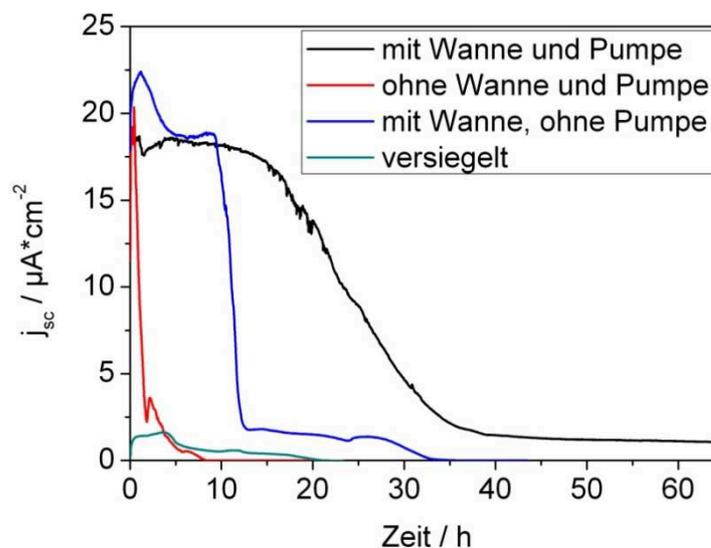


Abbildung 4.61: $\text{TiO}_2 / \text{CdS}_6\text{Se}_1$ -QDSC Langzeitmessung (10 % Sonne).

Der Gedanke, die Zelle zu versiegeln und so das Verdampfen des Elektrolyten zu verhindern, liegt nicht fern. Eine gewöhnliche $\text{TiO}_2/\text{CdS}_6\text{Se}_1$ -QDSC wurde mit der Platin-Gegenelektrode und dem $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Elektrolyt versiegelt. Als Versiegelungsmaterial diente *Meltronix*[®], eine spezielle Thermofolie der Firma *Solaronix*. Es zeigte sich schnell, dass der erzielte Photostrom weit unter den Werten der anderen Messungen lag. Statt $25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ lag die Stromdichte lediglich bei $2,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Für den Betrieb einer Solarzelle ist ein Elektrolyt nötig, der sowohl als Elektronendonator als auch -akzeptor fungiert. Das Natriumsulfid ist in diesem Fall der Elektronendonator. Als Elektronenakzeptor dienen vermutlich verschiedene Sulfoxo-Verbindungen, die während der Messung gebildet werden. Im Gegensatz zu den anderen Langzeituntersuchungen, hat der Elektrolyt bei der Versiegelung keinen Kontakt zum Luftsauerstoff und kann so die nötigen Sulfoxo-Verbindungen nicht zur Verfügung stellen. Der Elektrolyt kann sich daher nicht selbst regenerieren. Der Transport der Elektronen von der Kathode zur Anode ist somit nicht mehr gewährleistet und die Solarzelle ist nicht in der Lage, einen Photostrom zu liefern.

4.4.5 Cadmiumtellurid

Wie im Fall der CdSe-NP existieren auch unterschiedliche Wege, CdTe-Nanopartikel zu synthetisieren. In diesem Kapitel sollen einige dieser Synthesen präsentiert und die Anwendung der Nanopartikel bei der Herstellung von QDCSs mittels der SMD-Methode gezeigt werden.

4.4.5.1 Te^0 -Methoden

Im ersten Schritt einer möglichen CdTe-NP Synthese werden 76 mg (2 mmol) NaBH_4 in 3 ml H_2O gelöst. Nun werden 128 mg (1 mmol) elementares Tellur zugegeben. Dieser Ansatz wird 8 Stunden auf Eis gerührt, wobei eine H_2 -Entwicklung zu erkennen ist. Die entstandene graue Suspension wird bei Raumtemperatur weitere 8 Stunden gerührt. Man erhält auf diesem Weg eine violette Lösung (Te^{2-} -Ionen). Der Ansatz wird mit 7 ml H_2O auf ein Gesamtvolumen von 10 ml aufgefüllt (Lösung A).

In einem weiteren Ansatz werden 616 mg $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$ in 10 ml H_2O (80 mM) und 309 mg Na_3NTA in 10 ml H_2O (120 mM) vereinigt und etwa eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt (Lösung B).

Abschließend werden Lösung A und B vereinigt und bei Raumtemperatur gerührt. Man erhält eine schwarze Suspension. In der Literatur ist bekannt, dass CdTe-NP ähnlich wie CdSe-NP farbige Quantenpunkte sind, die Farbtöne von gelb über rot bis violett erzielen können.⁽⁹⁶⁾ Daher handelt es

Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

sich vermutlich nicht um Nanopartikel sondern um CdTe in Bulk-Größe oder um ausgefallenes elementares Tellur. Da bei der Synthese ohne Schutzgas gearbeitet wurde und die Te^{2-} -Ionen vermutlich sehr empfindlich auf Sauerstoff reagieren, wurde die Synthese unter Argon-Atmosphäre wiederholt.

Hierbei werden 102 mg (0.8 mmol) Tellur-Pulver unter Argon-Atmosphäre in 8 ml H_2O suspendiert. Dieser Ansatz wird unter Rückfluss und Rühren unter Argon bei 80°C 30 Minuten gekocht. Nun werden 81.7 mg (2.16 mmol) NaBH_4 in 2 ml H_2O gelöst zugegeben und bei Raumtemperatur weitergerührt. Es tritt eine Wasserstoff-Entwicklung auf und die Lösung färbte sich violett, was auf die Anwesenheit von Te^{2-} -Ionen schließen lässt (Lösung C).

Analog wird in einem weiteren Ansatz 616 mg $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$ in 10 ml H_2O (80 mM) und 309 mg Na_3NTA in 10 ml H_2O (120 mM) vereinigt und etwa 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung gut mit Argon gespült (Lösung D).

Beide Lösungen C und D werden vereinigt und bei Raumtemperatur gerührt. Man erhält auch auf diesem Weg eine schwarze Suspension.

Der Syntheseweg mit NTA als Stabilisator, der im Fall der CdSe-NP erfolgreich war, ist also für die Synthese von CdTe-NP nicht anwendbar. Als Alternative bieten sich Thiole als Stabilisatoren an, wie z.B. 3-Mercaptopropionsäure (MPA).

102 mg (0,8 mmol) elementares Tellur werden in 8 ml H_2O unter Argon-Atmosphäre bei 80°C für 30 Minuten erhitzt. Nun werden 81,7 mg (2,16 mmol) NaBH_4 in 2 ml H_2O gelöst zugegeben und bei Raumtemperatur weitergerührt. Beide Lösungen werden jeweils mit verd. NaOH auf einen pH-Wert von 10 gebracht. Es tritt eine Wasserstoff-Entwicklung auf und die Lösung färbte sich violett, das auf die Anwesenheit von Te^{2-} -Ionen schließen lässt (Lösung E).

In einem weiteren Ansatz werden 616 mg $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$ in 10 ml H_2O (80 mM) und 0,21 ml 3-MPA in 10 ml H_2O (240 mM) vereinigt. Es entsteht eine trübe, weiße Suspension, bei der auch eine Ausflockung zu beobachten ist. Dies kann verhindert werden, indem die Suspension mit verd. NaOH auf einen pH-Wert von 10 gebracht wird (Lösung F).

Die Lösungen E und F werden vereinigt und bei Raumtemperatur gerührt. Es entsteht eine dunkelrote Suspension. Diese dunkelrote Suspension wurde abzentrifugiert. Die orange flüssige Phase zeigt eine Absorptionsbande, die sich über 600 nm erstreckt. Es handelt sich nun tatsächlich um CdTe-NP, was die Untersuchung mit dem Transmissionselektronenmikroskop eindeutig zeigte (Abbildung 4.62).

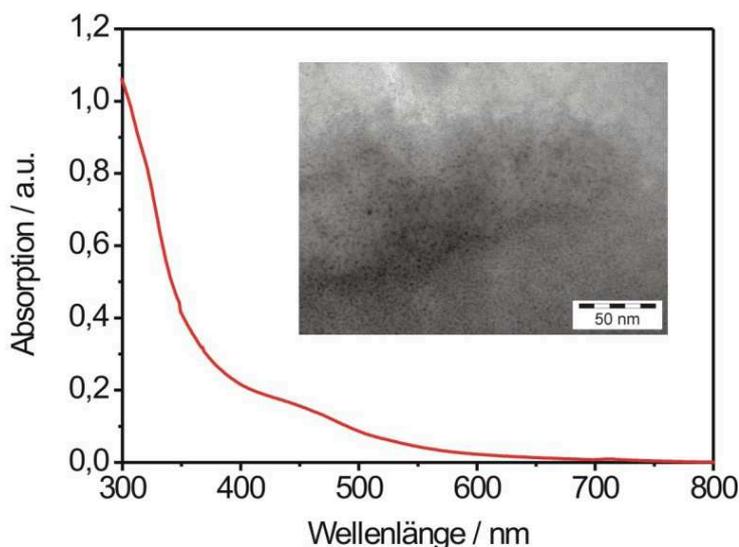


Abbildung 4.62: UV/Vis (Transmission) und TEM CdTe-NP (MPA, Te⁰-Methode).

Dieser Syntheseweg wurde analog mit 1-Thioglycerol als Stabilisator wiederholt. Nach dem Vereinigen der beiden Lösungen entstand eine schwarze, trübe Lösung. Dieser Ansatz wurde unter Rückfluss bei 100°C gekocht, wobei schlagartig eine klare, orange Lösung zu beobachten war. Nach etwa 8 Stunden Kochen färbte sich die Lösung rötlich. Die Abbildung 4.63 zeigt das Absorptionsverhalten der Partikel sowohl am Beginn des Kochvorganges als auch nach acht Stunden. Wie der Farbwechsel von orange nach rot vermuten lässt, verschiebt sich die Bande nach acht Stunden kochen um 20 nm weiter ins Rote. Die Partikelgröße nimmt folglich beim Erhitzen auf 100°C mit der Zeit zu.

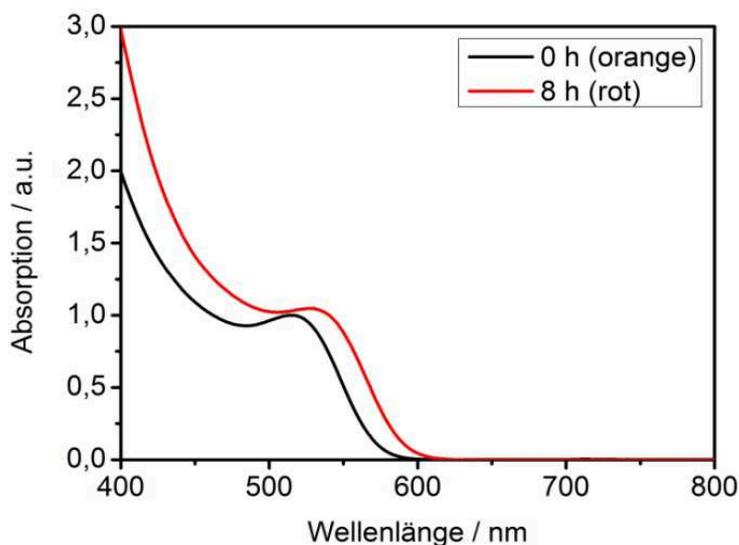


Abbildung 4.63: UV/Vis (Transmission) CdTe-NP (TG, Te⁰-Methode).

Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

Um Solarzellen unter dem Einsatz der SMD-Methode anzufertigen, müssen die CdTe-Nanopartikel als Feststoff isoliert werden. Dafür wurde der CdTe-NP-Lösung am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel Wasser entzogen. Leider entstand kein rot-oranger Niederschlag, sondern ein schwarzer Feststoff. Dieses lässt wiederum auf die Aggregation der Nanopartikel zu größeren CdTe-Teilchen schließen. Auch der Zusatz von Isopropanol zeigte hier keinen Erfolg. Es fiel kein Feststoff aus. Erst der Zusatz von MPA, d.h. eine Änderung der pH-Wertes führte zum Ausfallen eines roten Feststoffes. Dieser rote Feststoff wird nun im Volumenverhältnis von 1:1 mit der Titandioxid-Suspension vereinigt und auf üblichem Wege eine FTO-Platte präpariert. Die Platte wird bei 450°C gesintert. Das Absorptionsspektrum der CdTe-NP auf der TiO₂-Oberfläche vor und nach dem Sinterprozess als auch nach dem Elektrolyt-Kontakt zeigt die Abbildung 4.64.

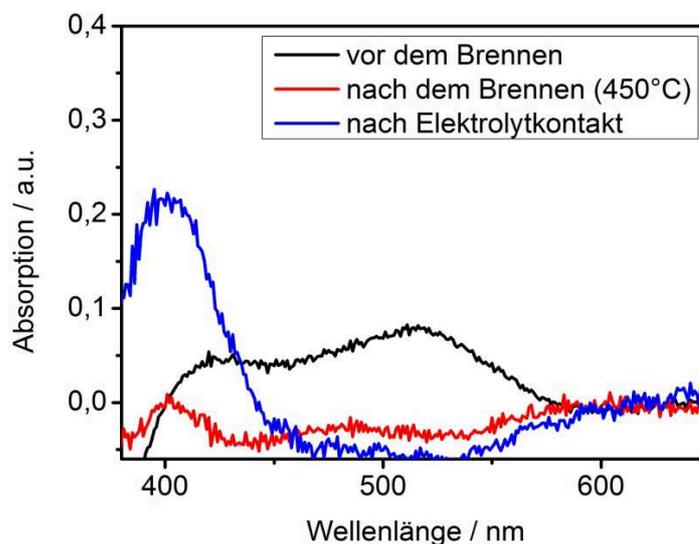


Abbildung 4.64: UV/Vis (Reflexion) CdTe-NP (TG, Te⁰-Methode).

Die typische Bande der CdTe-NP bei ~ 550 nm verschwindet nach dem Brennen. Nach dem Kontakt mit dem Elektrolyten bestehend aus Sulfid/Sulfat tritt die charakteristische Bande von CdS bei 400 – 450 nm in Erscheinung. An die Stelle der Tellurid-Anionen sind folglich Sulfid-Ionen getreten und bewirken die gelbe Färbung der Platten.

Als dritter bekannter Stabilisator wurde die Thioglycerinsäure TGA verwendet. Entsprechend der Synthese mit TG und MPA wurden die Cadmium- bzw. Tellur-haltigen Lösungen hergestellt. Mittels einer Spritze wird unter Rühren die Lösungen vereinigt und unter Rückfluss für einige Stunden bei 100°C gekocht. Zunächst ist eine rötliche Färbung der Lösung zu erkennen. Nach etwa einer Stunde ändert sich die Farbe zu grün-braun, die auch nach Stunden erhalten bleibt. Eine Erhöhung der Konzentration an TGA zeigt keine Veränderung. Es ist im Vergleich zum TG eine wesentliche

Rotverschiebung der Partikel im Absorptionsspektrum (bis ~ 650 nm) zu beobachten (Abbildung 4.65). Dies zeigt, dass analog zum CdSe bei der Synthese mit TGA als Stabilisator größere Partikel resultieren als bei der Stabilisierung mit TG.

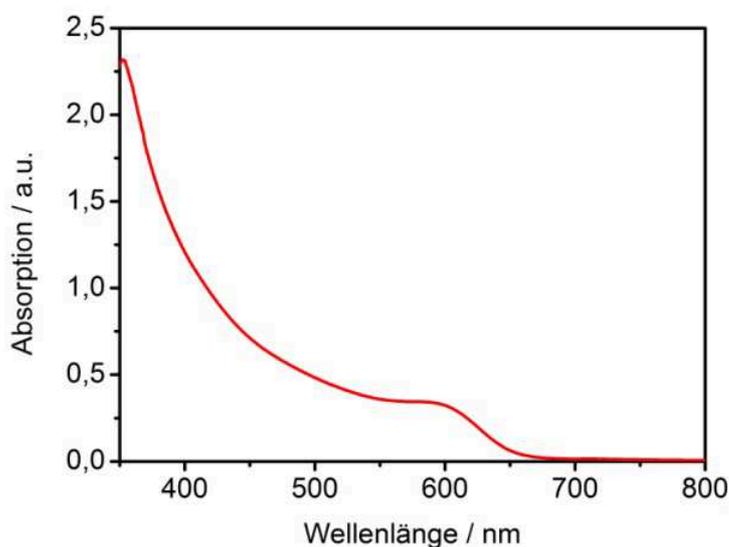


Abbildung 4.65: UV/Vis (Transmission) CdTe-NP (TGA, Te⁰-Methode).

Die Präparation von Solarzellen mit der SMD-Methode zeigt bei den mit TGA stabilisierten CdTe-NP ähnliche Resultate wie im Fall des TG. Auch hier überstehen die Partikel den Brennvorgang nicht und bei Elektrolyt-Kontakt kommt es ebenfalls zum Einbau von Sulfid-Ionen. Die entstandene CdS-Verbindung bestimmt die Leistungsfähigkeit der Solarzelle.

Die vorherigen Synthesen fanden alle im wässrigen Medium statt. Um die Eigenschaften der Synthese und der Partikel in einen organischen Lösemittel näher zu untersuchen werden 23,42 mg (0,18 mmol) Te⁰-Pulver in 8 ml C₂H₅OH unter Argon-Atmosphäre suspendiert und für 30 Minuten unter Rühren auf 80°C erhitzt. Anschließend wird mittels Septum und Spritze eine kalte Lösung (Raumtemperatur) von 18,6 mg (0,5 mmol) NaBH₄ in 3 ml C₂H₅OH zugegeben. Es entsteht eine braun-orange, klare Lösung. Ein Feststoff ist nicht mehr erkennbar (Lösung G).

316 mg (1,23 mmol) CdSO₄ * 8/3 H₂O werden in 65 ml C₂H₅OH gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. 0,8 ml (9,2 mmol) 1-Thioglycerol werden zugegeben. Es tritt eine weiße-trübe Suspension auf. Durch den Zusatz von NaOH (fest) geht die Suspension in eine klare, farblose Lösung über. Der pH-Wert beträgt 10,0. Diese Lösung wurde einige Minuten mit Argon gespült (Lösung H).

Mittels einer Spritze wird unter Rühren Lösung H zu Lösung G gegeben. Nach Zugabe von 5 ml der Lösung H färbt sich die Lösung dunkelrot. Nach einer kompletten Zugabe der Lösung H fällt ein

Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

schwarzer Feststoff (Tellur) in einer orangenen Lösung aus. Die vereinigten Lösungen werden unter Rückfluss 8 Stunden bei etwa 78°C gekocht, wobei keine Veränderung sichtbar wird. Die Abbildung 4.66 zeigt das UV/Vis Absorptionsspektrum dieser orangenen, klaren Lösung.

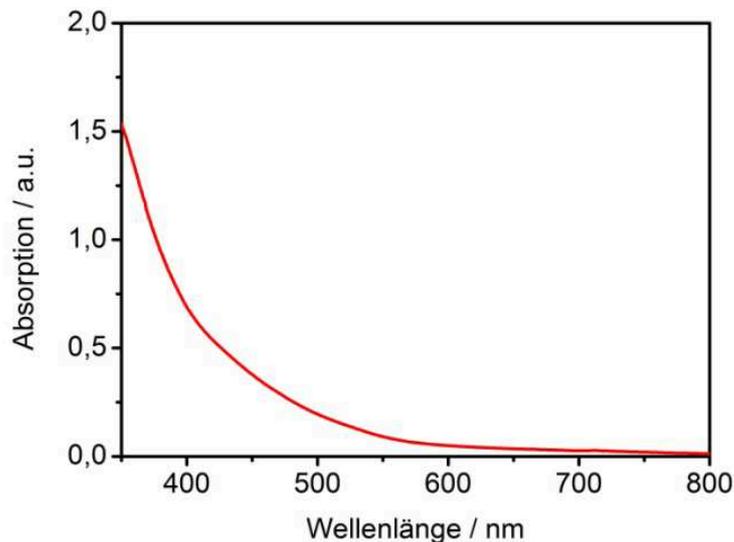


Abbildung 4.66: UV/Vis (Transmission) CdTe-NP (TG/Ethanol, Te^0 -Methode).

Um eine schnelle Aggregation der Nanopartikel zu vermeiden, wurden die Cd^{2+} -Ionen vor der Reaktion mit Te^{2-} -Ionen komplexiert, wodurch nur langsam Cadmium zur Reaktion abgegeben wird. Solch ein Komplex-Partner könnte Na_3NTA sein, das zuvor schon verwendet wurde.

23,4 mg (0,18 mmol) elementares Tellur werden mit 8 ml H_2O versetzt und im Argonstrom 30 Minuten bei 80°C gehalten (Lösung I). 316 mg $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$ (1,23 mmol) werden in 55 ml H_2O gelöst (Lösung J). 305 mg (8 mmol) Na_3NTA werden in 10 ml H_2O gelöst (Lösung K). Nun wird Lösung K zu Lösung J gegeben und die klare, farblose Lösung wird gerührt. Anschließend wird diese Lösung mit 0,8 ml (9,2 mmol) 1-TG versetzt und mit NaOH (verd.) auf pH 10-11 gebracht. Es kommt zu einer Trübung. Währenddessen wird zur Lösung I 18,6 mg (0,5 mmol) NaBH_4 , gelöst in 3 ml H_2O , via Septum und Spritze hinzu gegeben. Als diese Lösung eine violette Färbung zeigt (Anwesenheit der Te^{2-} -Ionen) wird die trübe $\text{Cd}^{2+}/\text{NTA}/\text{TG}$ -Lösung hinzugegeben. Der Ansatz wird unter Argon bei 100°C gekocht. Es entsteht eine hell-gelbe Lösung. Nach einem Tag ist die Lösung nahezu klar und ein schwarzer Feststoff ist ausgefallen (Te^0). Die Absorptionsspektren zeigen anschaulich diesen Reaktionsverlauf (Abbildung 4.67). Im Vergleich zu den Nanopartikeln, die ohne NTA hergestellt wurden (Abbildung 4.63), zeigt die Synthese mit NTA keinen Vorteil. Die Nanopartikel aggregieren mit der Zeit und fallen schließlich als Bulk aus.

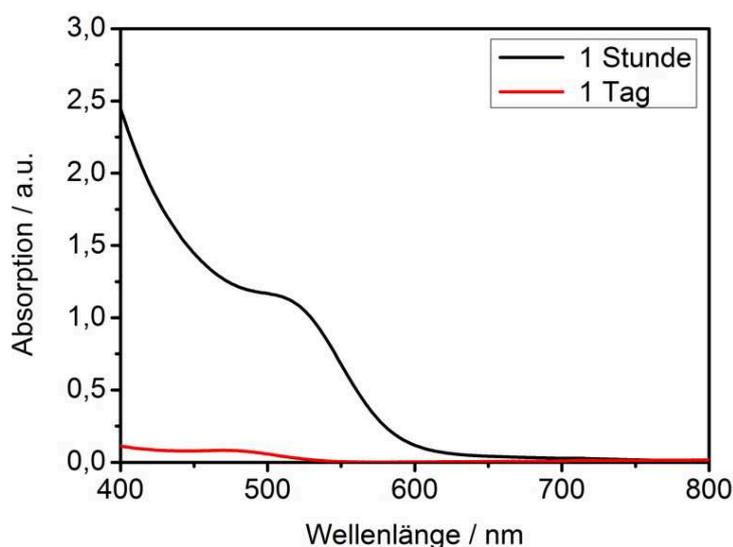


Abbildung 4.67: UV/Vis (Transmission) CdTe-NP (TG+NTA, Te⁰-Methode).

4.4.5.2 H₂Te-Methode

Es musste also auch im Fall der CdTe-NP nach einer anderen Synthese-Methode gesucht werden, bei der die QDs sowohl bei der Synthese selbst als auch bei der anschließenden Präparation von QDSCs mit der SMD-Methode stabilere Eigenschaften aufweisen. Das Augenmerk fiel auch hier auf QDs, die analog zum Selenwasserstoff mit Tellurwasserstoff synthetisiert wurden.

Im ersten Schritt bei dieser Synthese⁽⁸⁷⁾ werden 985 mg (2,35 mmol) Cd(ClO₄)₂ * 6 H₂O in 125 ml Wasser gelöst. Nun werden 5,7 mmol des Thiol-Stabilisators 1-Thioglycerol (TG) oder Thioglycolsäure (TGA) unter Rühren zugegeben und der pH-Wert der Lösung mit vorsichtigem Zugeben von 1M NaOH zwischen 11,2 und 11,8 eingestellt. In einem weiteren Dreihalskolben werden 200 mg (0,46 mmol) Al₂Te₃ vorgelegt und mittels einer Glasbrücke mit dem Kolben verbunden, in dem die Cadmiumlösung vorliegt. Beide Kolben werden nun 30 Minuten mit einem leichten Stickstoffstrom entlüftet. Anschließend werden 10 -20 ml 0,5 M H₂SO₄ zum Al₂Te₃ zugegeben und mittels eines leichten Stickstoffstroms wird der entstehende Selenwasserstoff 20 Minuten in die Cadmiumlösung eingeleitet. Die CdTe Keime wachsen nun zu CdTe Nanokristallen, indem die Lösung 24 Stunden bei 100°C unter Reflux kocht. Abhängig vom eingesetzten Stabilisator ändert sich aufgrund der Formation der CdTe Nanopartikel die Farbe der Lösung. Mit TG entsteht zunächst eine gelbe, mit TGA eine orange Färbung. In beiden Fällen tritt nach 24 Stunden Kochen eine Verschiebung ins rote Farbspektrum auf. Um aus den klaren CdTe-Lösungen die Nanopartikel auszufällen, werden die Lösungen mit Isopropanol versetzt, wobei zunächst die größeren

Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

Nanopartikel ausfallen. Dieser Feststoff wird mit Hilfe einer Zentrifuge (5 Minuten, 13000 rpm) isoliert. Der wässrige Rückstand wird erneut mit Isopropanol versetzt und die kleineren Nanopartikel fallen aus. Auf diese Weise können die Nanopartikel nach ihrer Größe getrennt werden. Die Feststoffe werden nun im Exsikkator für eine Woche getrocknet.

Die folgenden Abbildungen zeigen TEM-Aufnahmen von CdTe-NP, die mit verschiedenen Thiol-Stabilisatoren stabilisiert wurden (24 Stunden Kochzeit). Die Partikelgrößen lagen im Fall des TG bei 2-4 nm und beim Stabilisator TGA konnten Partikelgrößen von 3 – 5 nm beobachtet werden.

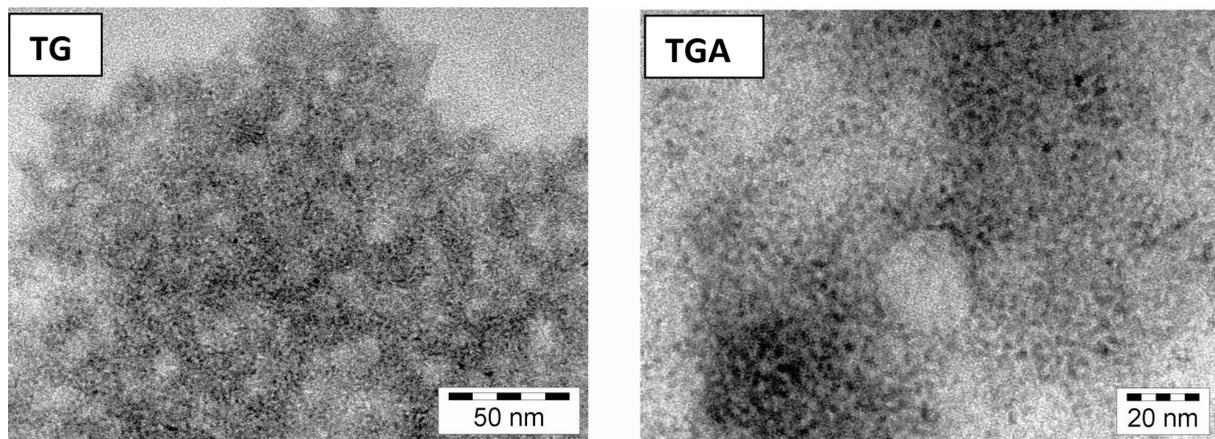


Abbildung 4.68: TEM CdTe-NP (TG/TGA, H₂Te-Methode).

Dass im Fall des Stabilisators TG kleinere CdTe-Nanopartikel erzielt wurden als bei TGA, zeigen auch die Absorptionsspektren. Nach den Regeln des Größenquantisierungseffektes sollte die Absorption von kleineren Partikeln bei kürzeren Wellenlängen liegen als die größerer Spezies.

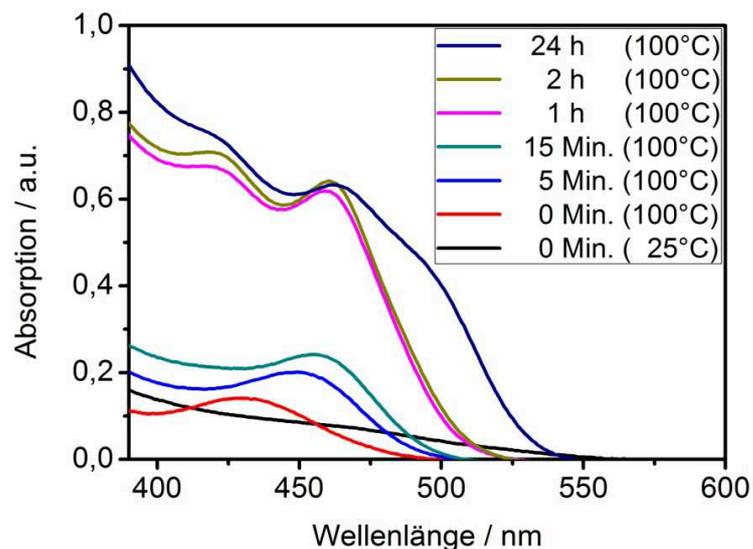


Abbildung 4.69: UV/Vis (Transmission) CdTe-NP (TG, H₂Te-Methode).

Die Abbildung 4.69, die die Absorption der kleineren CdTe-NP (TG) darstellt, zeigt nach einer Kochzeit von 24 Stunden eine Absorptionsbande, die sich bis 540 nm erstreckt. Im Vergleich hierzu reicht die Bande der größeren CdTe-NP, die nach der gleichen Kochzeit unter dem Zusatz des TGA-Stabilisators erzielt wurden, eine Bande über 650 nm (Abbildung 4.70). Anhand der bathochromen Verschiebung dieser Spektren in Abhängigkeit mit der Zeit ist gut zu erkennen, dass während des Erhitzens auf 100°C die jeweilige Größe der CdTe-Nanopartikel zunimmt. Dies steht wiederum im Einklang mit dem Größenquantisierungseffekt und den Literaturspektren.⁽⁹⁷⁾

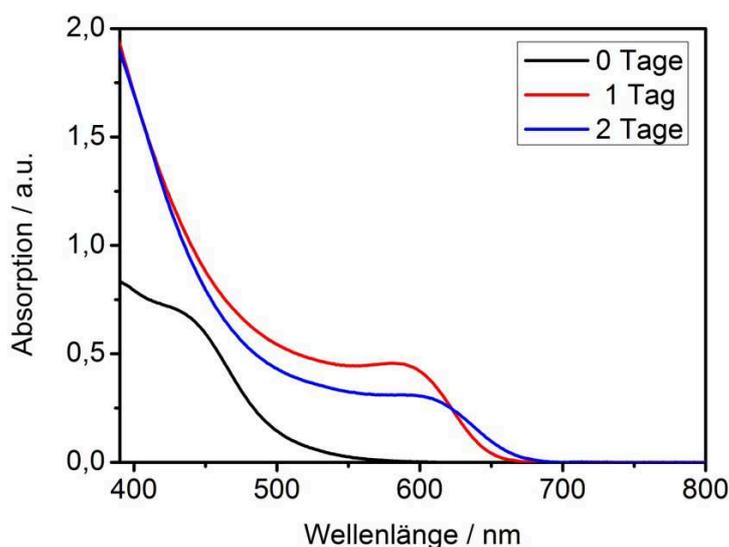


Abbildung 4.70: UV/Vis (Transmission) CdTe-NP (TGA, H₂Te-Methode).

Die gelb-orange klare Lösung der CdTe-NP wird durch eine Glasfritte abgenutscht. Diese klare, gelb-orange Lösung wird mit zwei Tropfen des jeweiligen Stabilisators (TG, TGA) versetzt. Die Lösung wird nun am Rotationsverdampfer eingeeengt bis ein Niederschlag zu erkennen ist. Dieser Niederschlag wird mit H₂O wieder in Lösung gebracht. Nun wird das doppelte Volumen an Isopropanol dazugegeben, wodurch die NP ausfallen. Die Suspension wird nun abzentrifugiert (fünf Minuten bei 13.000 rpm). Es setzt sich ein oranger Feststoff ab. Im Stickstoff-Strom wird das Isopropanol abgenommen und der Feststoff sofort wieder in H₂O gelöst (etwa 30 ml). Die orange Lösung wird abschließend für 30 Minuten ins Ultraschallbad gestellt.

Nach der SMD-Methode wurden TiO₂/CdTe-QDSCs (Volumenverhältnis 1:1) hergestellt und anschließend auf ihre photovoltaischen Eigenschaften untersucht. Die Platte zeigt nach dem Sintern eine violette Färbung, die im Absorptionsspektrum eine Bande bis 650 nm entspricht (Messung in Reflexion). Es ist anzunehmen, dass wie im Fall der CdSe-NP, die analog mit H₂Se synthetisiert wurden, die CdTe-NP mit dem Schwefel des Stabilisators TGA Core-Shell-Strukturen bilden, die die

Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

Sublimation des Tellurs bzw. der Tellurid-Ionen in Form von Oxiden während des Brennens bei 450°C verhindern. Der Kontakt mit dem $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Elektrolyten zeigt eine geringe gelbe Verfärbung der TiO_2/CdTe -Schicht. Die violette Farbe der CdTe-Nanoverbände bleibt jedoch dominierend. In Abbildung 4.75 ist das IPCE-Spektrum dieser QDSC gezeigt (ohne Bestrahlung). Es ist deutlich die Effizienz des TiO_2 unterhalb von 400 nm zu erkennen. Geringe Effizienzen sind auch im interessanten Spektralbereich bis 700 nm zu beobachten. In der Literatur sind TiO_2/CdTe -QDSCs, die mit der Linker-Methode präpariert wurden, bekannt. ⁽²³⁾ CdTe hat im Vergleich zu CdSe ein negatives Leitungsband (- 1,25 V vs SHE (Bulk)) und injiziert demzufolge die Elektronen in einem schnelleren Maße in die Titandioxid Nanopartikel. Trotzdem sind auch im Fall der QDSCs mit Linker nur Effizienzen bis zu 3 % im Bereich von 400 bis 600 nm zu verzeichnen. Der große Unterschied zwischen CdSe und CdTe ist das Verhalten dieser NP zum Sulfid/Sulfat Elektrolyten. Im Fall des CdTe findet während der Bestrahlung auf der Oberfläche des CdTe-Nanokristall die Substitution von Tellur mit Schwefel statt. Es bilden sich CdTe/CdS Core-Shell Strukturen aus. Das Valenzband der CdS-NP liegt energetisch tiefer als die Bandkante des CdTe. Die CdS-Hülle bildet eine Barriere, um die Löcher im Valenzband des CdTe zu regenerieren. Dies führt zur Degradation des CdTe, wodurch die schlechten Effizienzen der TiO_2/CdTe -QDSC zu erklären sind.

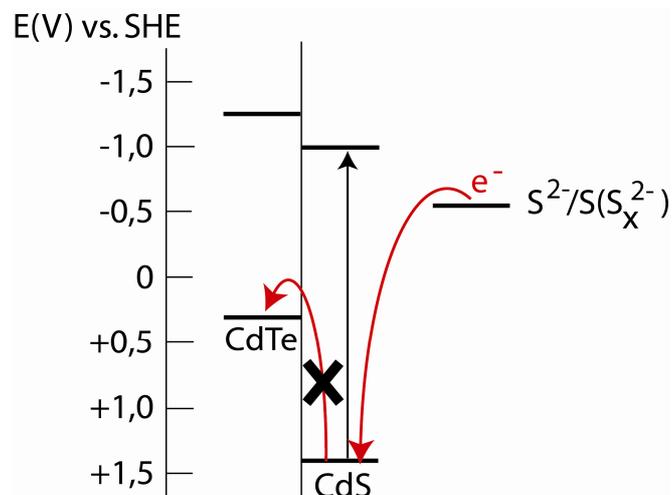


Abbildung 4.71: Energieschema CdTe/CdS Core-Shell . (23)

4.4.5.3 Cadmiumtellurid/Cadmiumsulfid Core-Shell

Um die Annahme zu stützen, dass während des photovoltaischen Prozesses der TiO_2/CdTe (TGA)-QDSCs CdTe/CdS Core-Shell Strukturen entstehen, wurde gezielt eine CdTe/CdS Core-Shell Verbindung hergestellt, mit der wiederum QDSCs nach der SMD-Methode präpariert wurden. Die Synthese der Core-Shell Partikel erfolgte mittels eines in der Literatur bekannten

Bestrahlungsexperimentes.⁽⁹⁸⁾ Eine gereinigte CdTe-NP-Lösung (Stabilisator: TGA) wird 36 Stunden mit Hilfe einer Quecksilberlampe (100 mW/cm^2) bestrahlt. Um das Aufheizen der Probe zu verhindern, wurde ein Wasserfilter verwendet, der den infraroten Spektralbereich ausblendet. Es läuft nun folgender Prozess ab, bei dem der Stabilisator TGA zersetzt wird:

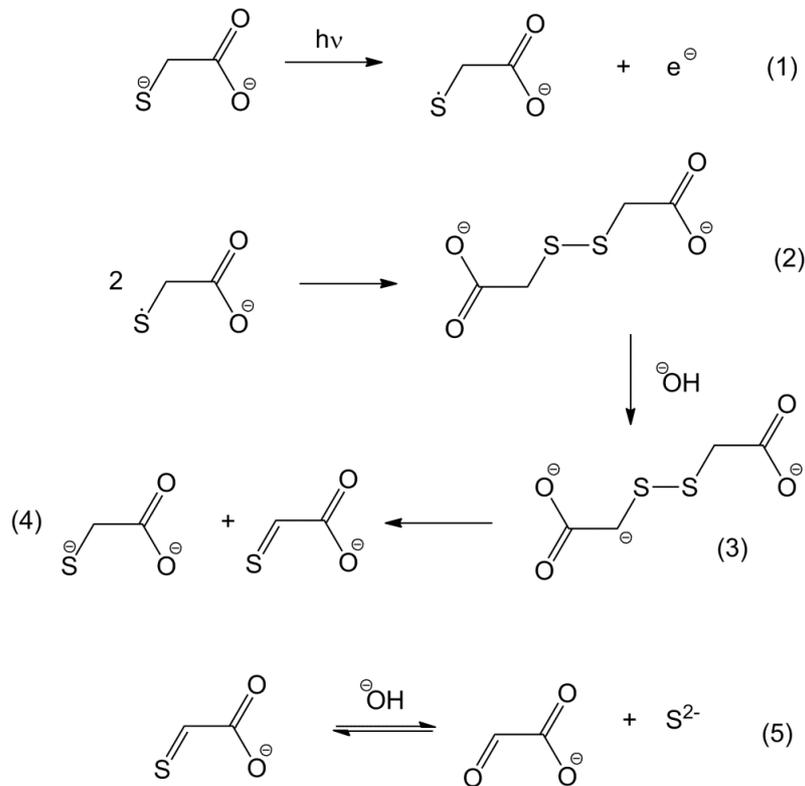


Abbildung 4.72: Photochemische Zersetzung von TGA.

Die neugebildeten S^{2-} - Anionen können nun mit den Cd^{2+} - Kationen eine Verbindung eingehen. Die Aufnahme von TEM-Bildern und eine anschließende EDX-Analyse dieser Nanoverbände sollen Aufschluss darüber geben, ob bei der Bestrahlung CdTe/CdS Core-Shell Partikel entstanden sind.

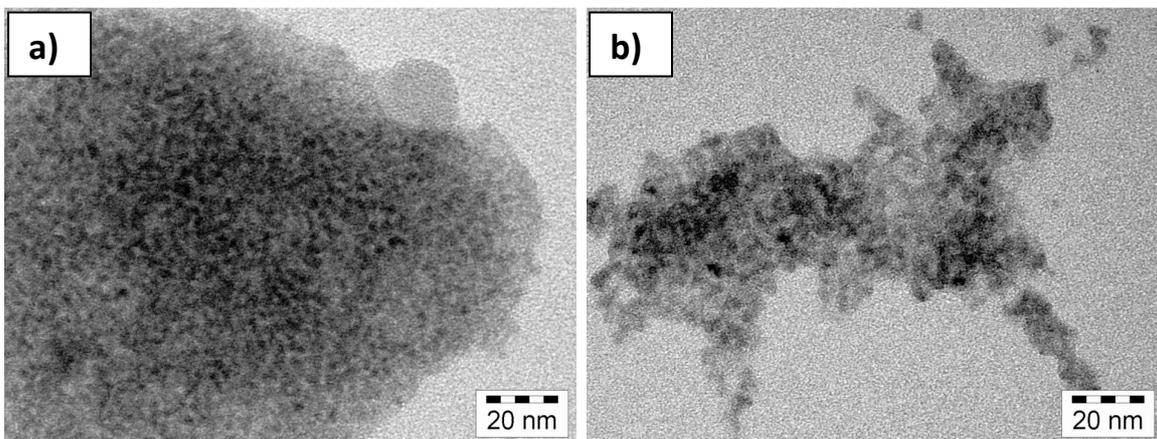


Abbildung 4.73: TEM CdTe (TGA) (ohne a) und nach drei Tagen b) Bestrahlung).

Tabelle 4.11: EDX CdTe-NP (TGA)- Bestrahlungsversuche.

Bestrahlungsdauer	C	O	Na	S	Cd	Te	Summe
Durchschnitt / % (0 Tage)	8,26	6,07	6,80	12,95	48,78	17,14	100,00
Standardabweichung	0,08	0,06	0,06	0,11	0,37	0,21	
Durchschnitt / % (3 Tage)	23,56	8,75	7,28	17,85	42,56	-	100,00
Standardabweichung	0,25	0,07	0,09	0,27	0,36	-	

Aus den TEM-Aufnahmen ist recht gut zu erkennen, dass die Partikel ein wenig an Größe gewinnen. Diese Beobachtung stützt die These, dass Core-Shell Partikel entstanden sein könnten. Klare Aussagen verspricht die EDX-Analyse (Tabelle 4.11). Vor der Bestrahlung sind eindeutig Cadmium, Tellur und Schwefel nachzuweisen. Nach drei Tagen Bestrahlung mit der Hg-Lampe hingegen ist Tellur nicht mehr detektierbar. Das Tellur befindet sich demnach im Kern der Partikel, die nun eine äußere Schicht aus CdS besitzen. Die Synthese der CdTe/CdS Core-Shell-Nanopartikel war erfolgreich.

Die Absorptionsbande der CdTe/CdS Core-Shell Partikel zeigt eine geringe bathochrome Verschiebung. Diese minimal leichte Verschiebung zu größeren Wellenlängen mit der Bestrahlungszeit ist auch in der Literatur zu verfolgen.⁽⁹⁸⁾

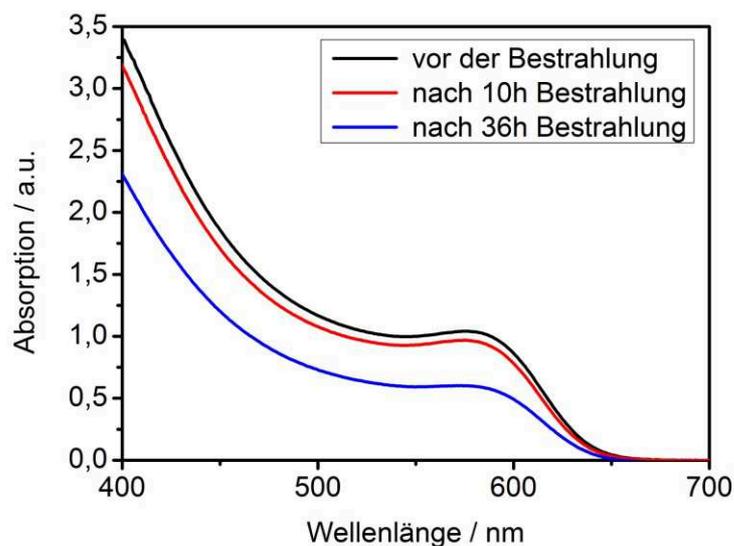


Abbildung 4.74: UV/Vis (Transmission) CdTe (TGA) / CdS – Core/Shell Partikel.

Für die Präparation der $\text{TiO}_2/\text{CdTe-CdS-QDSCs}$ wurden die Partikel wie gewohnt mit Isopropanol ausgefällt und die Suspension abzentrifugiert. Nach dem Trocknen der Partikel werden die FTO-Platten via SMD-Methode im Volumenverhältnis 1:1 ($\text{TiO}_2:\text{QD}$) präpariert und mit dem Elektrolyten $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ auf ihre photovoltaische Leistungsfähigkeit untersucht. Das IPCE-Spektrum der $\text{TiO}_2/\text{CdTe-CdS-QDSC}$ ist in Abbildung 4.75 dem IPCE-Spektrum der TiO_2/CdTe beigelegt. Es ist zu erkennen, dass die Effizienzen im Fall der CdTe-CdS Nanoverbände niedriger liegen. Diese Beobachtung stützt den Erklärungsansatz, dass die Löcher im Valenzband des CdTe aufgrund der energetisch tiefer liegenden Valenzbandkante des CdS nicht mit Elektronen gefüllt werden. Es fällt auf, dass diese QDSC nur Effizienzen bis 450 nm liefert, welches sehr an die Eigenschaften einer $\text{TiO}_2/\text{CdS-QDSC}$ erinnert. Ebenso ist die für CdS charakterliche Bandenschulter bei 410 nm gut zu erkennen. Die Hülle aus CdS wird mit zunehmender Bestrahlungszeit immer dominierender für die photovoltaischen Eigenschaften dieser Solarzelle.

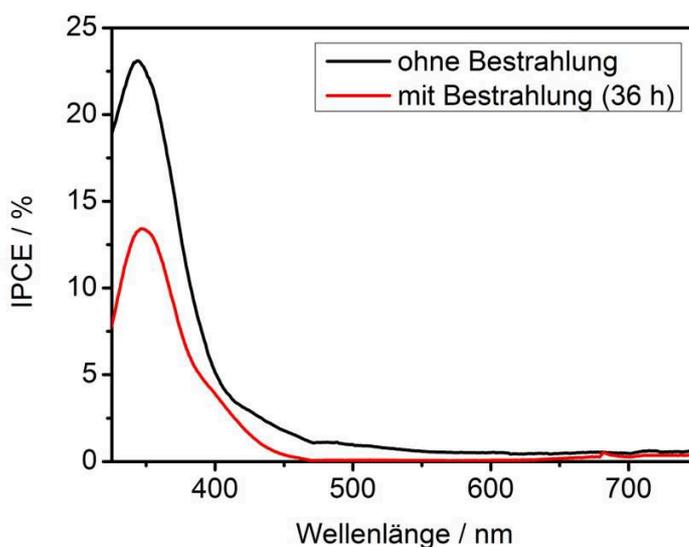


Abbildung 4.75: IPCE CdTe (TGA) / CdS – Core/Shell-QDSCs.

4.4.6 Cadmiumsulfotellurid

Im Fall der CdSe-Nanopartikel wurde schnell deutlich, dass CdS_xSe_y -Nanoverbände aufgrund ihrer hohen thermischen Stabilität bei der Anwendung der SMD-Methode die vielversprechendsten Ergebnisse zeigen. Analog zu jener Synthese wurde versucht, Cadmiumsulfotellurid (CdS_xTe_y) – Nanoverbände herzustellen. In verschiedenen molaren Verhältnissen von 1:1 bis 40:1 (S:Te) werden elementares Tellur und die zuvor synthetisierten Cadmiumsulfid-Nanopartikel miteinander vermengt und in Methanol (5-10 ml) suspendiert. Die eingewogenen Massen sind in Tabelle 4.12 dokumentiert.

Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

Die Suspension wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und danach zum Abdampfen des Lösungsmittels bei 80°C in den Trockenschrank gestellt. Ist nur noch der Feststoff vorhanden, wird er für 15 Minuten im Muffelofen bei 550°C erhitzt und anschließend mit Hilfe eines Mörsers zu feinem Pulver verarbeitet. Die gebrannten CdS_xTe_y -Verbindungen weisen abhängig von der Menge ihres Cadmiumsulfid-Anteils Färbungen von grau (hoher Te-Anteil), über braun bis hin zu orange (hoher CdS-Anteil) auf. In Abbildung 4.76 sind einige Produkte in ihrer typischen Farbe dargestellt.



Abbildung 4.76: CdS_xTe_y -NP in verschiedenen molaren Verhältnissen.

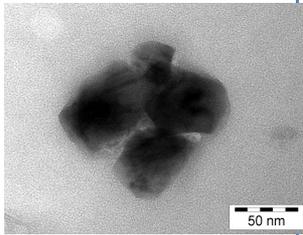
Tabelle 4.12: Mischungsverhältnisse CdS_xTe_y -NP.

Molares Verhältnis $\text{CdS}:\text{Te}^0$	Einwaage CdS [mg]	Einwaage Te^0 [mg]	Farbe der NP
1:1	4,53	4,00	grau
2:1	9,06	4,00	grau
4:1	18,12	4,00	dunkel-braun
6:1	27,18	4,00	dunkel-braun
8:1	36,24	4,00	braun-rot
10:1	45,30	4,00	rot-braun
12:1	54,36	4,00	hell-braun
14:1	63,42	4,00	hell-braun
16:1	72,48	4,00	hell-braun
18:1	81,54	4,00	hell-braun
20:1	90,60	4,00	beige
22:1	99,66	4,00	beige
24:1	108,72	4,00	orange

Die TEM-Aufnahme der CdS_xTe_y -Proben zeigt wie im Fall des CdS_xSe_y Nanoverbindungen in der Größe um 50 nm. Die EDX-Analyse verdeutlicht, dass die synthetisierten Verbindungen in der Tat aus den Elementen Cadmium, Schwefel und Tellur bestehen. Da die Partikel sehr schlecht in Wasser oder anderen organischen Lösemitteln löslich sind, wurden auch hier die CdS_xTe_y -Nanoverbindungen in eine klare ethanolische Lösung aus TiO_2 -Nanopartikeln vorgelegt, die mittels des Sol-Gel-Verfahrens

hergestellt wurde. Die EDX-Analyse zeigt daher auch einen geringen Anteil an Titan, Sauerstoff und Kohlenstoff.

Tabelle 4.13: TEM und EDX CdS₆Te₁-NP.

	C	O	S	Cd	Te	Summe	
Durchschnitt / %	14.46	5.03	11.95	54.94	6.02	100.00	
Standard-abweichung	0.12	0.03	0.14	0.45	0.05	-	

Bei der folgenden Versuchsreihe wurden CdS_xTe_y-Nanoverbände unterschiedlicher molarer Verhältnisse als Quantenpunkte in die QDSCs eingesetzt. Zur Untersuchung ihres Absorptionsverhaltens wurden UV/Vis-Spektren (Reflexion) nach den jeweiligen Arbeitsschritten der SMD-Methode aufgenommen. Die Abbildung 4.77 zeigt das Absorptionsverhalten der CdS_xTe_y-Nanoverbände in molaren S:Te Verhältnissen von 1:1 bis 24:1 vor dem Sintervorgang bei 450°C. Dabei ist zu beobachten, dass die Spektren der Proben CdS₁Te₁ und CdS₄Te₁ sich deutlich von den übrigen Spektren unterscheiden. Bei diesen Verbindungen ist der Tellur-Anteil so hoch, dass die Synthese der QDs nicht vollständig gelingt und somit in der Probe noch ein hoher Anteil von elementarem Tellur vorliegt. Die beiden Proben weisen demnach kein typisches Reihenverhalten auf und werden in der folgenden Diskussion nicht weiter betrachtet.

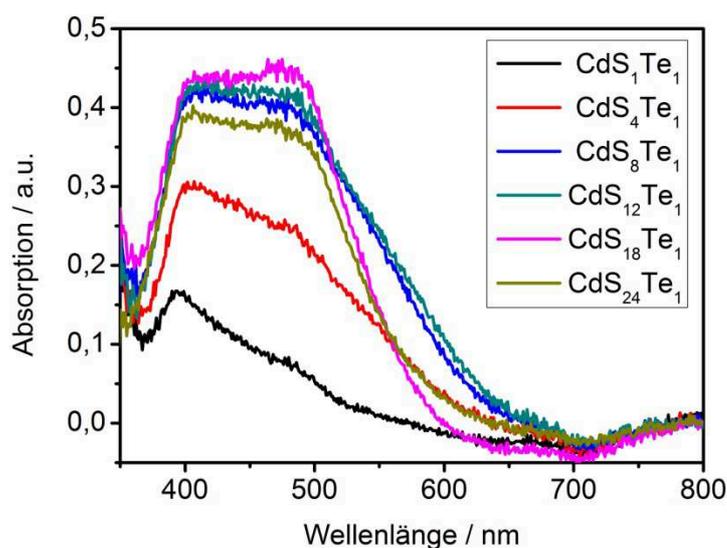


Abbildung 4.77: UV/Vis (Reflexion) CdS_xTe_y-NP (vor dem Brennen).

Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

Alle Verbände ab einem Verhältnis von 8:1 besitzen in einem Bereich von 400 bis 500 nm eine ähnliche, recht breite Absorptionsbande, die der Absorption des reinen Cadmiumsulfids an dieser Stelle entspricht. Von größerem Interesse ist allerdings der Bereich größer 500 nm. Anhand der Absorptionsbanden der verschiedenen Proben lassen sich die Quantenpunkte in zwei Kategorien einteilen. Die Bande der CdS_xTe_y -Verbände mit einem immer noch recht hohen Anteil an Tellur (8:1 und 12:1) erstreckt sich bis zu einer Wellenlänge von 650 nm, wogegen die Bande der CdS_xTe_y -Verbände mit einem hohen Anteil an Cadmiumsulfid (16:1, 20:1 und 24:1) eher steil abfällt und bereits bei einer Wellenlänge von ungefähr 580 nm endet. Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass das Absorptionsspektrum immer weiter in den blauen Spektralbereich verschoben wird, je größer der Schwefelanteil des jeweiligen Nanopartikel-Verbundes ist.

Zur Überprüfung der thermischen Stabilität der QDs wurden Absorptionsspektren der CdS_xTe_y -Verbände nach dem Brennvorgang bei 450°C aufgenommen. Wie die Abbildung 4.78 zeigt, haben sich die Verläufe der Spektren kaum verändert. Zwar ist durch die hohen Temperaturen die Intensität etwas geringer geworden, jedoch deutet das hohe Maß an Übereinstimmung mit den Absorptionsspektren vor dem Sintern bei 450°C darauf hin, dass sich die grundlegende Struktur der Quantenpunkte kaum verändert hat. Die Cadmiumsulfotellurid-Nanopartikel können somit als thermisch stabil betrachtet werden.

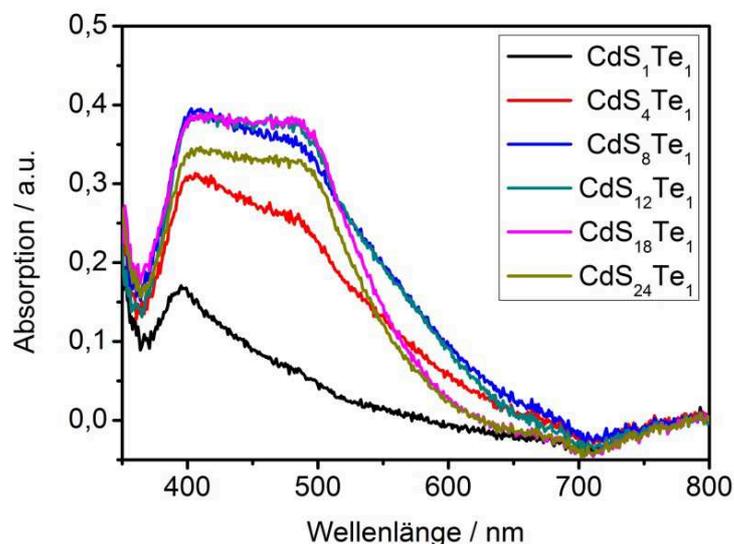


Abbildung 4.78: UV/Vis (Reflexion) CdS_xTe_y – NP (nach dem Brennen bei 450°C).

Abschließend wurde auch bei den CdS_xTe_y -Verbänden die Absorption nach dem Kontakt mit dem $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ Elektrolyten aufgenommen, um zu überprüfen, ob eine ungewünschte Reaktion mit dem Elektrolyten stattgefunden hat. Würden diese Spektren in Abbildung 4.79 stark von den

Spektren nach dem Brennen abweichen, so spräche einiges für einen Tellurid-Sulfid-Austausch. Die Spektren zeigen jedoch das typische Reihenverhalten auf und ähneln sehr den Absorptionsverhalten vor dem Elektrolyt-Kontakt. Lediglich im Bereich um 410 nm ist es zu einer höheren Absorption gekommen. In diesem Bereich liegt die Absorption des Cadmiumsulfids. Somit kann davon ausgegangen werden, dass sich die Probenzusammensetzung kaum verändert hat. Es ist nur zu einem sehr geringen Tellur-Schwefel Austausch gekommen.

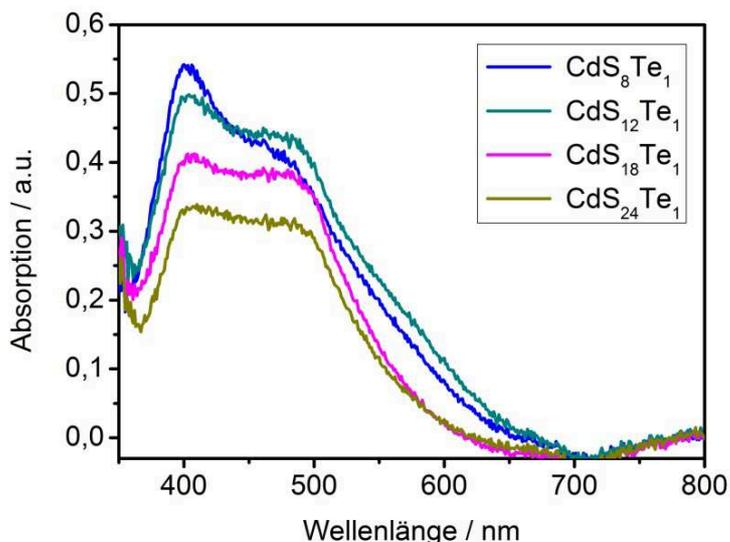


Abbildung 4.79: UV/Vis (Reflexion) CdS_xTe_y – NP (nach $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ Elektrolytkontakt).

Die Abbildung 4.80 zeigt die entsprechenden IPCE-Spektren der $\text{TiO}_2/\text{CdS}_x\text{Te}_y$ Solarzellen. Es werden hierbei die molaren Verhältnisse von 12:1 bis 24:1 (S:Te) betrachtet. Alle Proben weisen eine Bande bei 350 nm auf, die auf das reine Titandioxid zurückzuführen ist. Zusätzlich zu dieser Bande ist aber noch eine weitere, sehr breite Bande im Bereich von 375 bis 525 nm zu erkennen. Dieser Teil des Spektrums wird durch die aufgetragene Probe hervorgerufen und zeigt, dass nicht nur das Titandioxid sondern auch die synthetisierten Quantenpunkte bei Bestrahlung einen Strom liefern. Bei den molaren Verhältnissen 12:1 und 16:1 ist die Bande kaum zu erkennen. Erst bei hohen Cadmiumsulfid-Anteilen können nennenswerte Ergebnisse beobachtet werden. Die besten Effizienzen der CdS_xTe_y -Messreihe konnten mit der Probe $\text{CdS}_{24}\text{Te}_1$ erzielt werden. Im Bereich von 500 nm ist ein IPCE-Wert von etwa 20% zu erkennen. Dieser Wert reicht jedoch nicht an die besten Resultate der CdS_xSe_y -Messreihe heran. Hier zeigte das molare Verhältnis 6:1 IPCE-Werte von bis zu 40 %. Desweiteren ist festzuhalten, dass die $\text{TiO}_2/\text{CdS}_x\text{Te}_y$ mit einem höheren Schwefelanteil deutlich Effizienzen bis 800 nm zeigen. Eine Verdopplung der Einwaage der $\text{CdS}_{24}\text{Te}_1$ (40 mg Probe auf 0,5 ml TiO_2 -Suspension) zeigte keine Verbesserung der IPCE-Werte. Im Gegenteil, die Effizienzen haben sich

Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

nahezu halbiert. Die höhere Konzentration an $\text{CdS}_{24}\text{Te}_1$ -Nanoverbänden führt vermutlich zu einer isolierenden Schicht und in Folge zu einer Beeinflussung des Elektronenflusses innerhalb der QDSC.

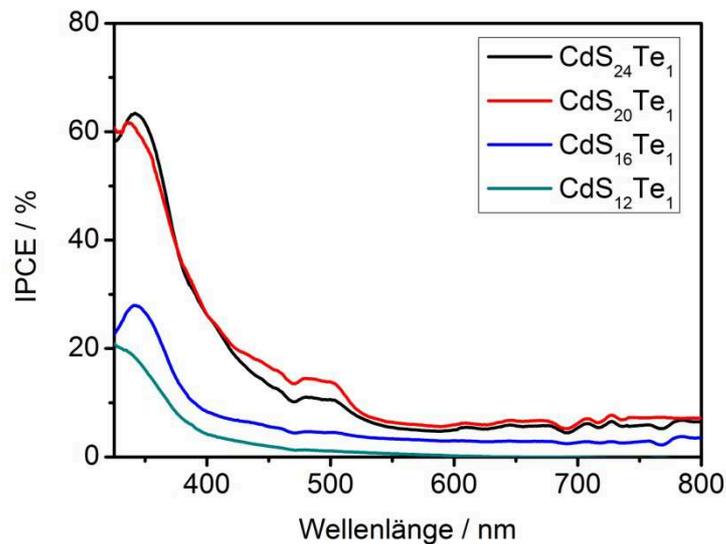


Abbildung 4.80: IPCE von $\text{TiO}_2/\text{CdS}_x\text{Te}_y$ -QDSCs.

Aufgrund der Tatsache, dass die besten Effizienzen bei den Quantenpunkten mit einem hohen Schwefelanteil erzielt wurden, wurde dieser molare Anteil weiter erhöht. Es wurden daher Quantenpunkte im molaren Verhältnis von 30:1 und 40:1 (S:Te) synthetisiert. Abbildungen 4.81/82 zeigen UV/Vis-Reflexionsspektren dieser Partikel nach dem Sintern bei 450°C und dem anschließenden Kontakt mit dem $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Elektrolyten.

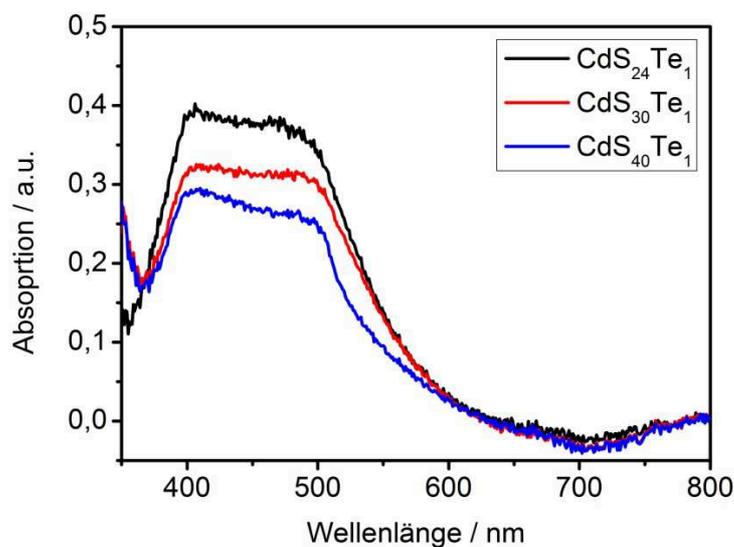


Abbildung 4.81: UV/Vis (Reflexion) CdS_xTe_y -NP (hoher S-Anteil) (vor dem Brennen).

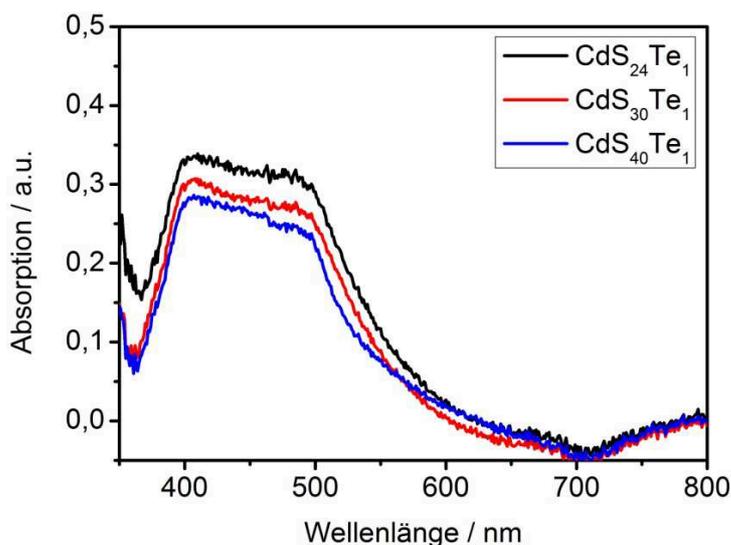


Abbildung 4.82: UV/Vis (Reflexion) CdS_xTe_y -NP (hoher S-Anteil)(mit $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ Elektrolyt).

Als erstes ist bei diesen Ergebnissen festzuhalten, dass die Schlussfolgerung aus den bisher beobachteten Reihenverhalten erneut bestätigt wird. Je größer der Schwefelanteil des Nanopartikel-Verbundes ist, desto mehr ähnelt das Spektrum den reinen CdS-NP, d.h. die Absorption ist bei kleineren Wellenlängen zu beobachten. Die Verhältnisse 24:1 und 30:1 ähneln sich noch sehr in ihrem Absorptionsverhalten vor dem Elektrolytkontakt, weil die Steigerung des CdS-Anteils kaum ins Gewicht fällt. Bei dem molaren Verhältnis 40:1 dominiert aber deutlich der Schwefelanteil, wodurch eine deutliche Verschiebung zu kleineren Wellenlängen bewirkt wird. Trotzdem werden im Vergleich zu reinem CdS deutlich, dass noch immer CdS_xTe_y -Verbände hergestellt wurden, denn die Bande des $\text{CdS}_{40}\text{Te}_1$ endet noch immer bei wesentlich höheren Wellenlängen als die des Cadmiumsulfids (um 500 nm). Desweiteren ist festzustellen, dass eine Erhöhung des Schwefelanteils einen Verlust der Absorptionsintensität zur Folge hat. Die Spektren vor und nach dem Brennen mit anschließender Behandlung mit dem Elektrolyten weisen nur sehr geringe Abweichungen voneinander auf. Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei niederen molaren Anteilen des Schwefels.

Anhand der Abbildung 4.83 lässt sich feststellen, dass eine weitere Erhöhung des Schwefelanteils bis zum Verhältnis 30:1 zu einer Verbesserung der Effizienzen im Bereich um 500 nm führt. Bei einer weiteren Zunahme des Schwefelanteils werden die Effizienzen wieder schlechter. Bei den Proben mit sehr hohem Schwefelanteil tritt zum ersten Mal auch eine Schulter an der TiO_2 -Bande bei 410 nm auf. Vergleicht man die IPCE-Spektren mit dem IPCE-Spektrum von TiO_2/CdS -QDSCs, stellt man leicht fest, dass die Proben eine zunehmende CdS-Charakteristik aufweisen. Durch eine weitere Erhöhung des Schwefelanteils wird der CdS-Anteil noch dominanter und das Spektrum der Probe wird sich mehr und mehr dem des reinen Cadmiumsulfids annähern.

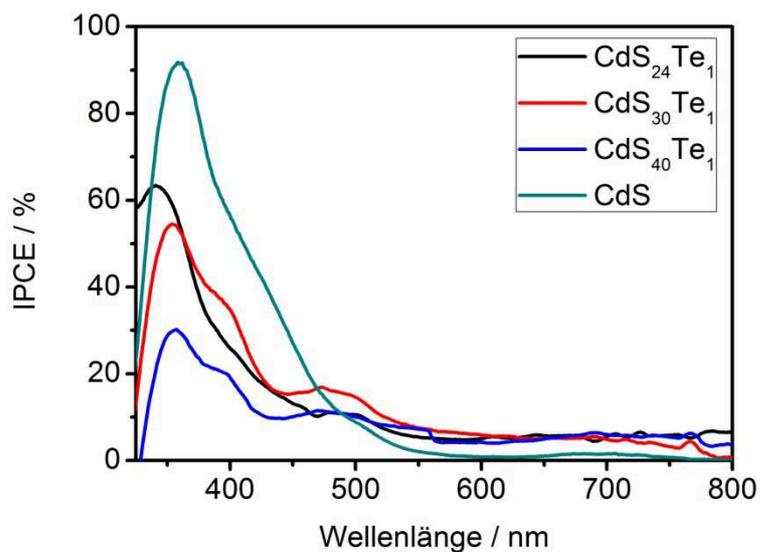


Abbildung 4.83: IPCE TiO₂/CdS_xTe_y (hoher S-Anteil)-QDSCs.

4.4.7 Bleisulfid

Bleisulfid-Nanopartikel nehmen auf dem Gebiet der QDSC einen interessanten Stellenwert ein, da die Absorption der PbS-NP bis in den infraroten Bereich des Spektrums reichen kann. An dieser Stelle sollen zwei bekannte Synthesewege für die Herstellung von wasserlöslichen PbS-Nanopartikeln gezeigt werden, die auch in dieser Arbeit angewendet wurden.

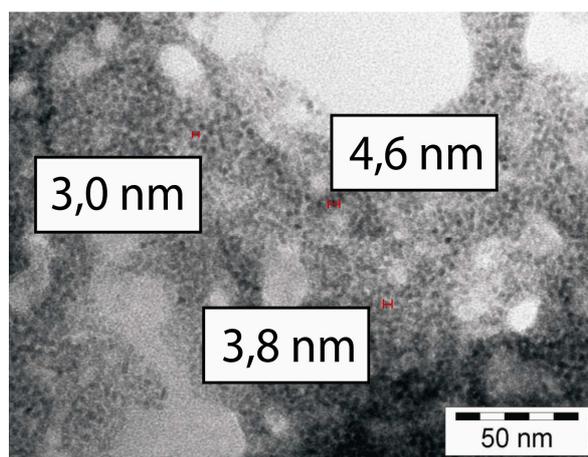


Abbildung 4.84: TEM PbS-NP (Eisbad).

948 mg (2,5 mmol) Pb(OAc)₂ * 3 H₂O wird in 150 ml H₂O gelöst und 1,3 ml (15 mmol) Thioglycerol und 0,5 ml (5 mmol) Dithioglycerol zugegeben. Es ist eine gelb-trübe Lösung zu erkennen. Mit Triethylamin wird die Lösung auf pH 11 gebracht, wobei die Lösung klar wird. Die Lösung wird im

Eisbad auf etwa 0°C abgekühlt. Durch den Zusatz von 7,5 ml einer 0,1 M Na₂S-Lösung färbt sich die Lösung schwarz-braun. Diese PbS-NP sind unter Raumtemperatur im Dunklen zwei bis drei Monate stabil. Die Nanoverbände fallen weder aus der Lösung aus noch aggregieren sie miteinander. Die TEM-Aufnahme dieser Lösung in starker Verdünnung (Abbildung 4.84) zeigt PbS-Nanopartikel in der Größe von 3-5 nm, welche gut mit den Literaturgrößen vergleichbar sind.⁽⁹⁹⁾

Eine andere Synthesemethode erfolgte analog der Synthese von CdSe-NP mit Selenwasserstoff. 954,3 mg (2,35 mmol) Pb(ClO₄)₂ werden in 125 ml H₂O gelöst. Bei der Zugabe von 0,7 ml (8,09 mmol) Thioglycerol wird die Lösung gelb und zeigt eine Trübung. Mit NaOH wird die Lösung auf pH 11,2 gebracht. Die Lösung ist nun klar und violett. Nach dem 20 minütigen Durchströmen von reinem Stickstoff wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, der durch die Reaktion von 45 mg Na₂S mit 1 ml H₂SO₄ hergestellt wird. Die Lösung wird sofort braun und nach einiger Zeit trüb.

Von diesen Partikeln wurden zur Charaktisierung Absorptionsspektren aufgenommen (Abbildung 4.85). Es zeigt sich bei den Messungen in Transmission ein für Nanoverbände typischer Verlauf. Die Nanopartikel, die nach der Eisbad-Synthese hergestellt wurden, zeigen die gleiche Charakteristik.

Für die Präparation von TiO₂/PbS-QDSC nach der SMD-Methode wurde der Feststoff der QDs durch die Synthese mit H₂S hergestellt. Da dieser Feststoff eine braune Farbe besaß und PbS im Bulk schwarz ist,⁽⁸⁶⁾ kann davon ausgegangen werden, dass es sich um QDs handelt.

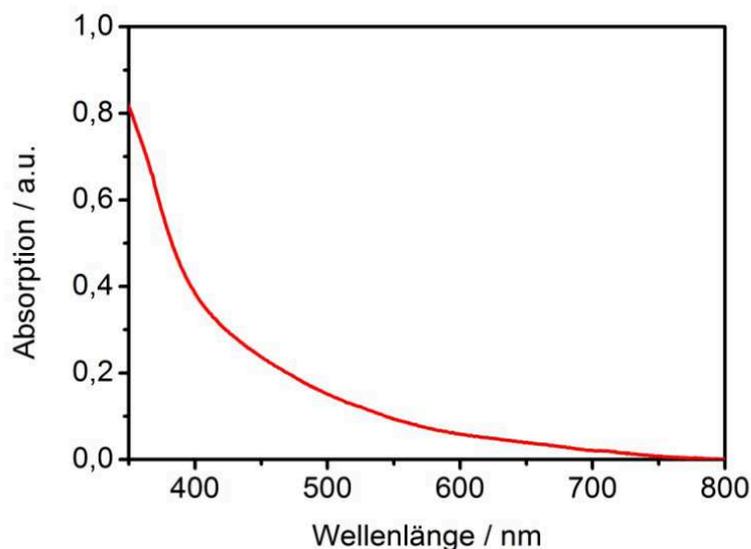


Abbildung 4.85: UV/Vis (Transmission) PbS-NP.

Die PbS-Nanopartikel wurden für die Präparation der TiO₂/PbS-QDSCs abzentrifugiert und in einem Volumenverhältnis von 1:1 mit der TiO₂-Suspension vermischt. Während der einzelnen Schritte der

Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

SMD-Methode wurde das Absorptionsverhalten der PbS-NP auf der TiO₂-Oberfläche genauer untersucht. Hierzu wurden Absorptionsspektren sowohl vor und nach dem Brennen bei 450°C als auch nach anschließendem Kontakt mit dem Sulfid/Sulfat-Elektrolyten aufgenommen. Es zeigt sich vor dem Brennen ein ähnlicher Verlauf des Spektrums im Vergleich zum Spektrum, das in Transmission gemessen wurde. Nach dem Brennen nimmt die Platte die für reines TiO₂ typische weiße Farbe an. Die Konzentrationsabnahme der PbS-Nanopartikel in der Probe ist im Absorptionsspektrum deutlich zu erkennen. Nach dem Kontakt mit dem Sulfid/Sulfat-Elektrolyten verfärbt sich die Probe erneut schwarz. Das Absorptionsspektrum dieser schwarzen Platte ist fast identisch mit dem Spektrum der Probe vor dem Brennen bei 450°C. Es ist somit davon auszugehen, dass während des Brennens der Schwefel in Form von Oxiden die Platte verlässt. Die Bleianteile bleiben auf der TiO₂-Oberfläche zurück und reagieren mit dem Elektrolyten erneut zu PbS-Verbänden.

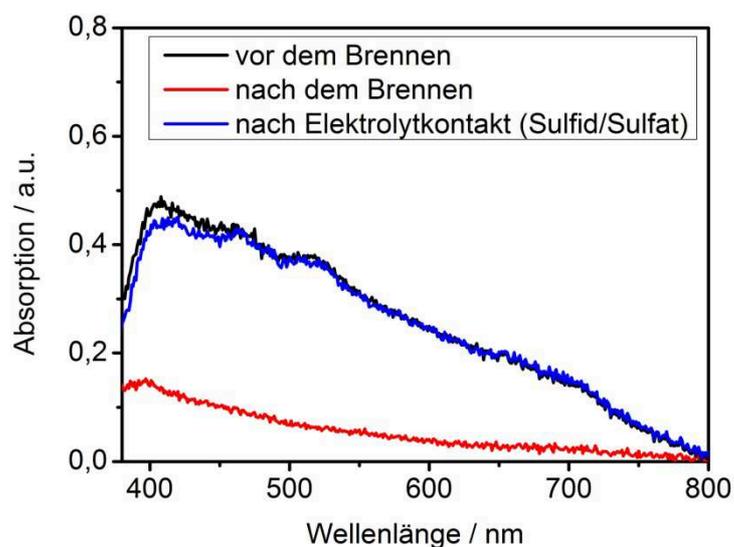


Abbildung 4.86: UV/Vis (Reflexion) PbS-NP.

Die photovoltaischen Eigenschaften dieser TiO₂/PbS-Platte zeigt die Abbildung 4.87. Es ist im gesamten Bereich zwischen 350 und 800 nm eine Effizienz zu beobachten. Von 450 bis 800 nm hält sich die IPCE recht konstant bei einem Wert um 5 %. Im Bereich kleiner 450 nm zeigen sich IPCE-Werte von 5 bis 24 %. Diese Effizienzen sind sowohl dem TiO₂ als auch den PbS-NP zuzuschreiben.

Im Vergleich zu den Effizienzen, die in der Literatur bekannt sind, sind die Effizienzen der QDSCs nach der SMD-Methode recht gering. Es werden in Fall der „Chemical Bath Deposition“ IPC-Effizienzen der TiO₂/PbS-QDSC bei 400 nm bis zu 60 % erzielt.⁽¹⁶⁾ Es ist anzunehmen, dass es sich bei der SMD-Methode um größere PbS-NP handelt. Kleinere PbS-Nanoverbände besitzen eine gelbe/braune

Farbe.⁽⁹⁵⁾ Die größeren Partikel könnten daher auch hier eine isolierende Schicht gebildet haben, die sich negativ auf den Elektronenfluss auswirkt und eventuell Rekombinationsprozesse begünstigt.

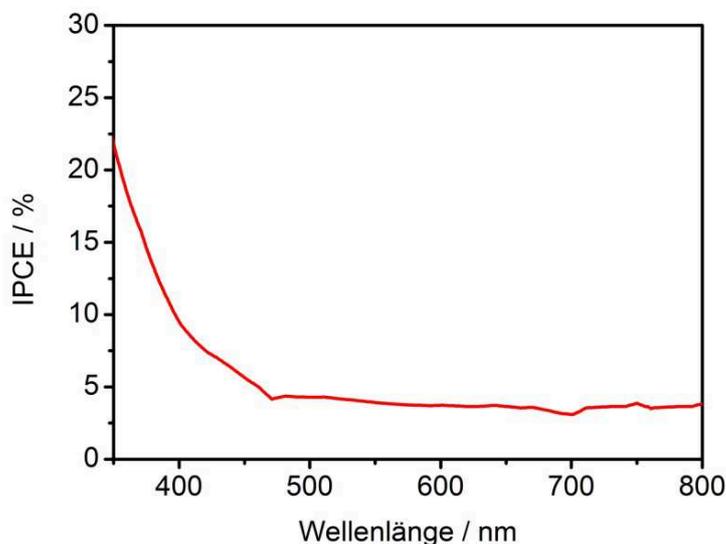


Abbildung 4.87: IPCE TiO₂/ PbS-QDSC.

4.4.8 Antimonsulfid

Im Fall der Sb₂S₃-Nanopartikel wurde auf eine in der Literatur bekannte Synthese zurückgegriffen.⁽¹⁰⁰⁾ 100 ml H₂O (dest.) werden im Eisbad auf 0°C gebracht und 5 ml einer 3,5 %-igen Polyvinylpyrrolidon (PVP)-Lösung (175 mg PVP in 5 ml H₂O) (PVP mv 40.000) zugegeben. Anschließend werden 10 ml einer 1 %-igen Antimon-Kaliumtartrat-Lösung (100 mg Sb³⁺ auf 10 ml H₂O) zugegeben. Die Lösung wird mit H₂S-Gas versetzt (Na₂S + H₂SO₄ im N₂-Strom). Die Lösung wird gelb und ist über Tage stabil. Nach der Zugabe von Isopropanol ist keine Trübung bzw. kein Ausfallen der Partikel zu erkennen. Erst die Zugabe von Acetonitril zeigt den gewünschten Erfolg. Es kommt zu einer Trübung, welche nach dem Abzentrifugieren eine rote-orange, stark viskose Flüssigkeit ergab.

Um die Stabilität der Nanopartikel zu erhöhen, wurde die Synthese wiederholt und die Antimonquelle mit 0,5 ml (5,78 mmol) TG als Stabilisator versetzt. Die Lösung wurde nach dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs braun und es treten ölige Schlieren auf (2 Phasen). Es fällt ein schwarzer Feststoff aus. Es kommt zwischen dem Tartrat und Thioglycerol zu einer ungewünschten Reaktion.

Die Sb₂S₃-NP zeigen eine Absorption bis 525 nm, die ab 300 nm stetig abnimmt (Abbildung 4.88). Das Spektrum nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden unterscheidet sich kaum von dem

Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

Absorptionsspektrum zu Beginn der Synthese. Die TEM-Aufnahme zeigt die Partikel nach einer Reaktion von 24 Stunden. Es handelt sich um Nanoteilchen von einer Größe von 2-3 nm (Abbildung 4.89).

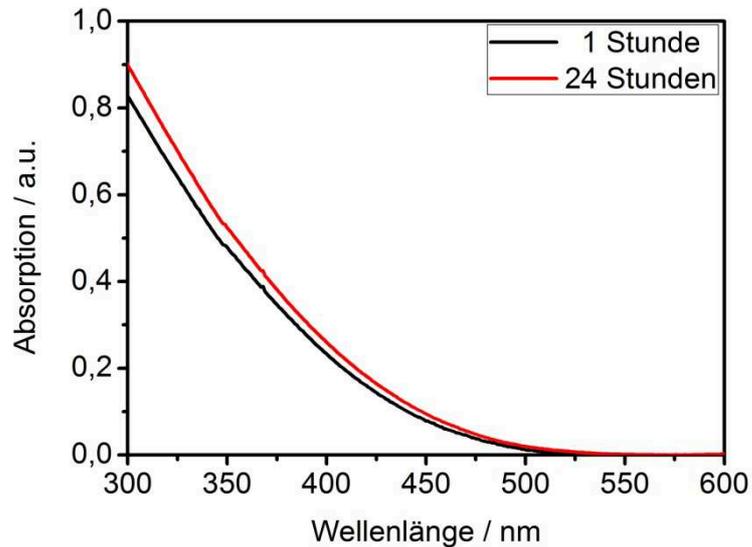


Abbildung 4.88:UV/Vis (Transmission) Sb_2S_3 -NP.

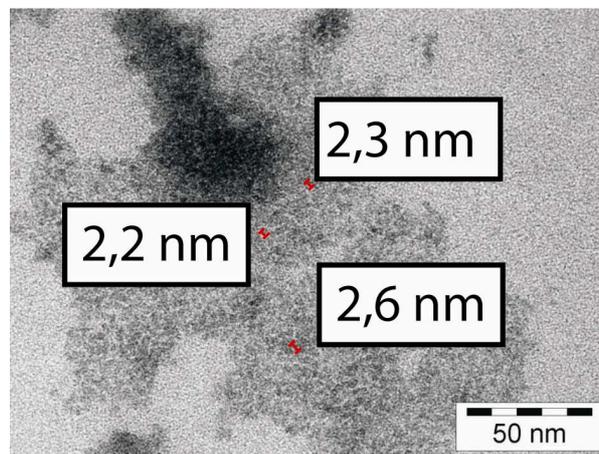


Abbildung 4.89: TEM Sb_2S_3 -NP.

Im Folgenden wurden $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ -Platten nach der SMD-Methode hergestellt (Volumenverhältnis 1:1 ($\text{TiO}_2:\text{Sb}_2\text{S}_3$)) und das Absorptionsverhalten der Quantenpunkte auf der TiO_2 Oberfläche genauer analysiert. Vor dem Brennen zeigen die Proben eine Absorption bis 550 nm, was mit den Messungen der Partikel in Transmission gut übereinstimmt (Abbildung 4.90). Nach dem Brennen unter normaler Raumluft ist die Konzentration der Sb_2S_3 -NP nahezu Null. Die Absorption bis 550 nm ist verschwunden und die Platte erscheint in der für TiO_2 typischen weißen Farbe. Auch der Kontakt mit

130

dem Sulfid/Sulfat-Elektrolyten zeigte keine Reaktion. Es ist davon auszugehen, dass die Partikel bei der Temperatur von 450°C unter Raumluft sublimieren und die Probe vollständig verlassen haben.

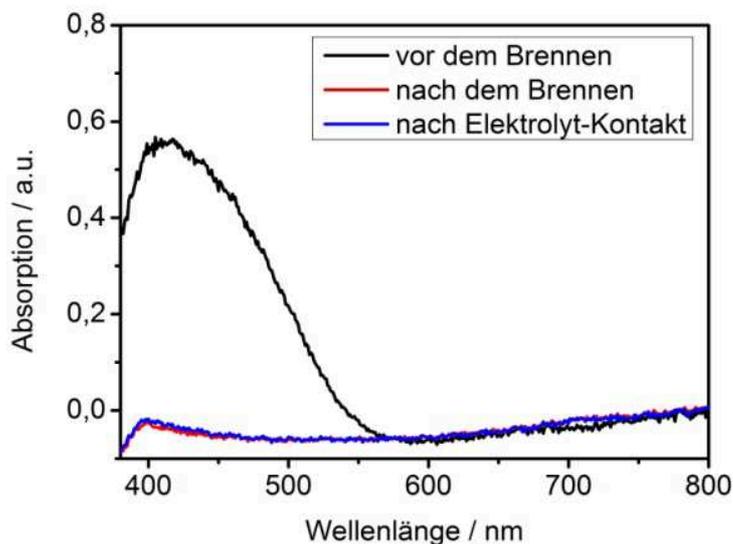


Abbildung 4.90: UV/Vis (Reflexion) Sb₂S₃-NP (Luft).

Um auszuschließen, dass der Sauerstoff in der Raumluft für diese Ergebnisse verantwortlich ist, wurde die TiO₂/Sb₂S₃-Platte in einer Stickstoff-Schutzatmosphäre gebrannt. Der Vergleich zeigt, dass im Fall des Brennens unter Stickstoff nach dem Kontakt mit dem Elektrolyten eine gewisse Zunahme der Absorption bis 550 nm zu erkennen ist (Abbildung 4.91). Bei diesen Brennbedingungen ist noch ein kleiner Antimonanteil auf der TiO₂-Oberfläche vorhanden, der mit dem Sulfid des Elektrolyten erneut Sb₂S₃ Nanoverbände bildet.

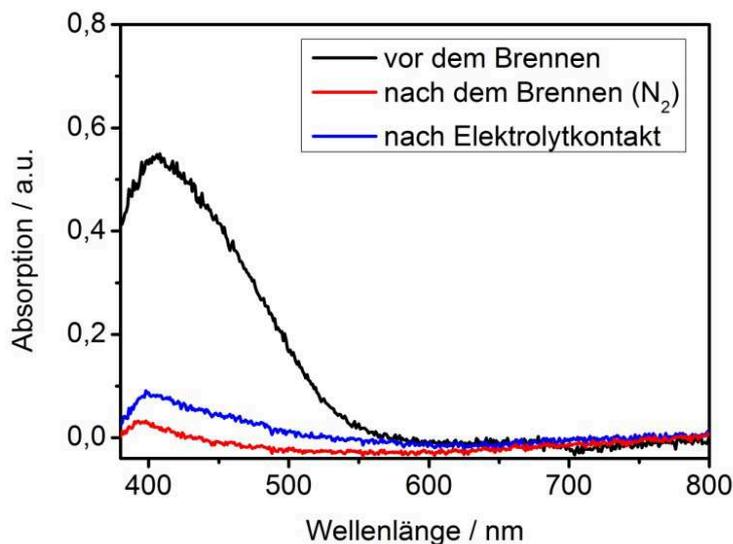


Abbildung 4.91: UV/Vis (Reflexion) Sb₂S₃-NP (Stickstoff).

Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

Ermöglicht von diesen Ergebnissen wurde eine entsprechende $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ -QDSC auf ihre photovoltaischen Leistungsfähigkeit untersucht. Das IPCE-Spektrum dieser Zelle zeigt die Abbildung 4.92. Die Zelle zeigt IPC-Effizienzen von bis zu 17 % im spektralen Bereich bis 480 nm. Es ist gut zu erkennen, dass die Sb_2S_3 -NP für die Effizienzen bei Wellenlängen über 400 nm verantwortlich sind. Im Vergleich zu $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ -QDSC, die mittels „Chemical Bath Deposition (CBD)“ hergestellt wurden, sind die IPC-Effizienzen im spektralen Bereich von 480 bis 600 nm sehr gering. Die maximale Effizienz der QDSC nach der CBD-Methode liegt bei 400 nm mit einem Wert von etwa 28%.⁽¹⁶⁾

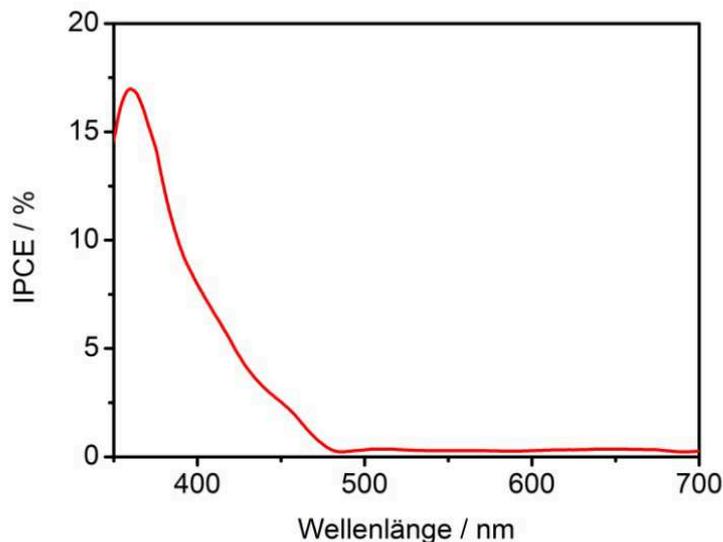


Abbildung 4.92: IPCE $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ -QDSC (Stickstoff).

4.4.9 Indiumsulfid

Die Synthese von In_2S_3 -Nanopartikeln erfolgte sowohl mit einer wässrigen Sulfid-Quelle (Na_2S)⁽¹⁰¹⁾ als auch mit einer Sulfid-Quelle im gasförmigen Aggregatzustand (H_2S).

4 ml einer wässrigen 0,1M InCl_3 -Lösung (88 mg InCl_3 in 4 ml H_2O) werden mit 0,5 ml (7,2 mmol) Thioglycerolsäure (Stabilisator) in 50 ml H_2O versetzt und für 20 Minuten mit Stickstoff gespült (pH 2,6). Die Lösung wird stark gerührt und 6 ml einer 0,1 M Na_2S -Lösung (144,11 mg $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in 6 ml H_2O) zugegeben. Die gelbe, trübe Lösung wird für fünf Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei sie farblos und klar wird. Die In_2S_3 -Nanopartikel sind also bei höheren Temperaturen instabil.

Um die thermische Stabilität der Nanopartikel zu verbessern, wurde die Synthese wiederholt, wobei das Sulfid in Form von H_2S -Gas eingeleitet wird. Der Schwefelwasserstoff wird mittels der Reaktion

aus Na_2S und H_2SO_4 gebildet. Nach dem Einleiten des H_2S -Gases in die InCl_3 / TGA - Lösung unter Argon ist keine Reaktion erkennbar. Die Lösung ist nach wie vor farblos und klar.

Die Synthese der In_2S_3 -Nanopartikel ist nur mit einer wässrigen Sulfid-Quelle und unter Raumtemperatur möglich. Die TEM-Aufnahme dieser stark verdünnten gelben Lösung zeigt sehr kleine Nanoverbände von etwa 1 nm (Abbildung 4.93).

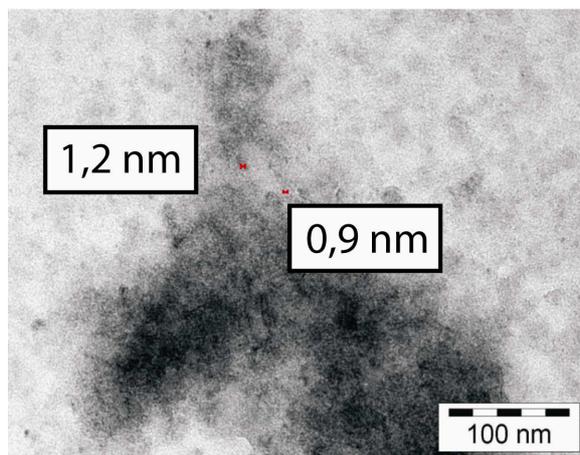


Abbildung 4.93: TEM In_2S_3 -NP.

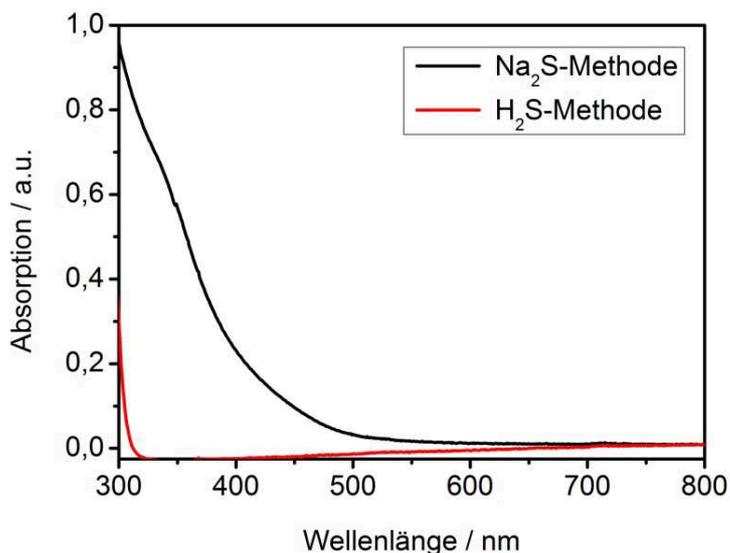


Abbildung 4.94: UV/Vis (Transmission) In_2S_3 -NP.

Die Produkte der beiden Synthesewege vor dem Kochen wurden spektroskopisch auf die jeweilige UV/Vis-Absorption untersucht. Es ist nicht überraschend, dass die farblose Lösung nach der H_2S -Methode keine Absorption in Bereich über 310 nm zeigt. Die entstandenen In_2S_3 -NP nach der Synthese mit Na_2S zeigen eine gute Absorption in den Bereich von 500 nm (Abbildung 4.94). Dieses Absorptionsverhalten steht in Übereinstimmung zu den in der Literatur bekannten In_2S_3 -NP, die

Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

organischen Medium (TOPO) synthetisiert wurden.⁽¹⁰²⁾ Mit dieser Probe sollten nun nach der SMD-Methode QDSCs im Volumenverhältnis von 1:1 ($\text{TiO}_2:\text{In}_2\text{S}_3$) präpariert werden.

Das Absorptionsverhalten der In_2S_3 -NP auf der TiO_2 -Oberfläche nach den wichtigen Präparationsstufen der SMD-Methode, sprich vor dem Brennen, nach dem Brennen bei 450°C und nach dem Kontakt mit dem Sulfid/Sulfat-Elektrolyten, wird in den folgenden Ergebnissen gezeigt. Auch im Fall der In_2S_3 -Nanopartikel wurde der Brennvorgang sowohl unter normaler Raumluft als auch unter einer reinen Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt.

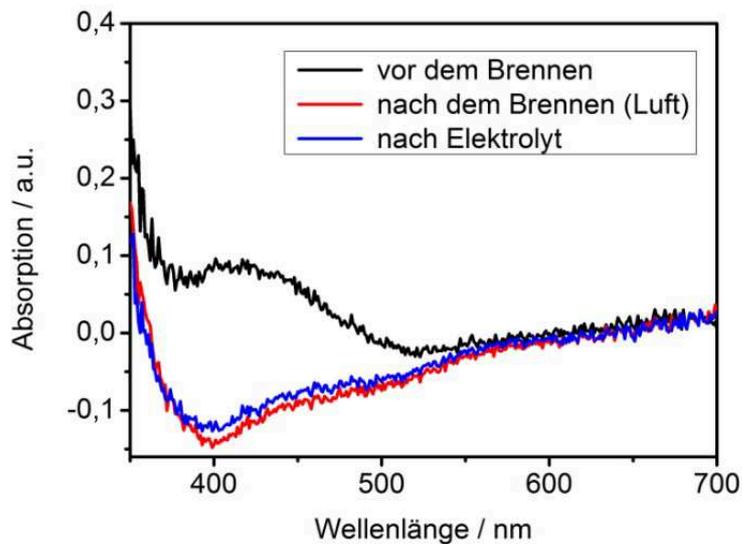


Abbildung 4.95: UV/Vis (Reflexion) In_2S_3 - NP (Luft).

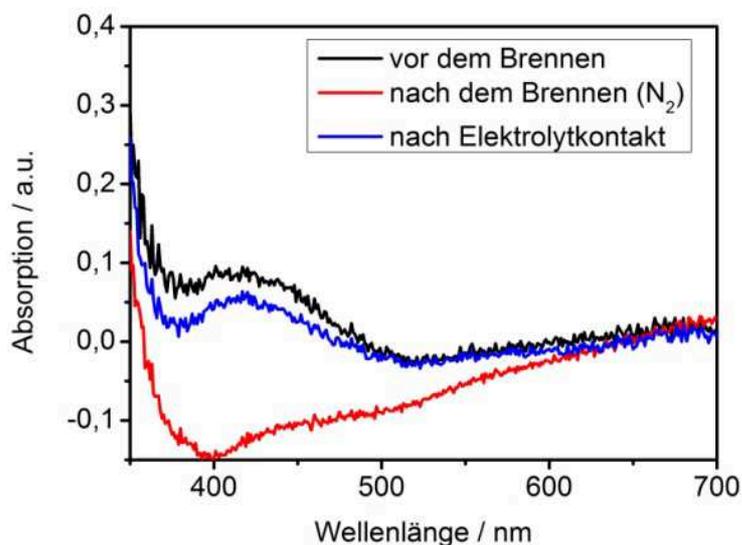


Abbildung 4.96: UV/Vis (Reflexion) In_2S_3 - NP (Stickstoff).

Vor dem Brennen sind die nach den Analysen in Lösung bekannten Absorptionen der Nanopartikel bis über 500 nm gut erkennbar (Abbildungen 4.95 /4.96). Nach dem Brennen bei 450°C ist kein Unterschied zwischen den beiden verschiedenen Atmosphären auszumachen. Sowohl unter Stickstoff als auch unter normaler Raumluft zeigen die Platten lediglich eine weiße Charakteristik, die von den TiO₂-Nanopartikeln selbst stammt. Erst im dritten Schritt ist ein gravierender Unterschied zu beobachten. Im Fall der Probe, die unter einer reinen Stickstoffatmosphäre gebrannt wurde, kommt es beim Kontakt mit dem Elektrolyten zu einer erkennbaren Reaktion. Die Schicht nimmt erneut eine gelbe Farbe an. Es befinden sich somit noch Indium-Kationen auf der TiO₂-Oberfläche, die mit dem Sulfid des Elektrolyten reagieren können. Die Probe, die unter normaler Raumluft gebrannt wurde, zeigte keine Reaktion. Diese Ergebnisse lassen sich eindeutig aus den einzelnen Absorptionsspektren, die in Reflexion gemessen wurden, ableiten.

Von beiden Proben wurden nun die photovoltaischen Eigenschaften näher analysiert. Die entsprechenden IPCE-Spektren sind in Abbildung 4.97 gezeigt. Wie es zu erwarten war, zeigt die QDSC, dessen TiO₂/In₂S₃-Elektrode unter Raumluft gebrannt wurde, lediglich die typischen Effizienzen von TiO₂ unterhalb von 400 nm auf. Hier sind Effizienzen bis 45 % zu verzeichnen. Die QDSC, die im Stickstoffstrom präpariert wurde, zeigt zwar in diesem Bereich geringere Effizienzen (20 %), aber im spektralen Bereich bis 550 nm sind Effizienzen zu beobachten, die eindeutig von den In₂S₃-Nanopartikeln stammen. Diese Effizienzen sind gering und konnten auch durch einen höheren Anteil an In₂S₃-Nanoteilchen in der TiO₂-Suspension nicht entscheidend verbessert werden.

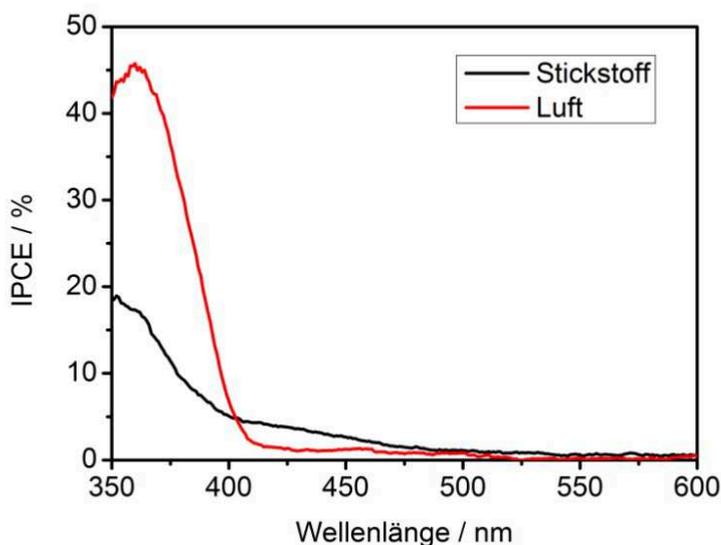


Abbildung 4.97: IPCE TiO₂/In₂S₃-QDSCs.

4.4.10 Bismutsulfid

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Methoden angewandt, Bismutsulfid-Nanopartikel zu synthetisieren.

Analog zu der Synthese der In_2S_3 -NP werden 4 ml einer 0,1M $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung (194,028 mg auf 4 ml H_2O) in 50 ml H_2O vorgelegt. Es ist eine klare, farblose Lösung zu erkennen. Bei der Zugabe von 0,5 ml (7,2 mmol) TGA blieb die Lösung klar und nimmt eine gelbe Farbe an. Es wird nun 20 Minuten Argon durchgeleitet. Bei der Zugabe von 6 ml einer wässrigen Lösung von 0,1M $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (144,11 mg $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ auf 6 ml H_2O) wird die Lösung dunkelbraun und nach einiger Zeit fällt ein brauner Niederschlag aus. (Na_2S -Methode)

In Anlehnung an die in der Literatur bekannten Synthese⁽¹⁰³⁾ werden 194,028 mg (0,4 mmol) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ mit 54 ml H_2O und 0,5 ml (7,2 mmol) TGA versetzt. Nach 20 Minuten Spülen mit Argon wird ein Spitzkolben mit 150 mg (1,9 mmol) Na_2S und 1 ml H_2SO_4 versetzt. Das entstehende H_2S -Gas wird nun in die Bi^{3+} -Lösung eingeleitet. Es kommt zu einer Farbänderung der Lösung von orange zu braunrot. Auch hier fällt mit der Zeit ein brauner Niederschlag aus. (H_2S -Methode)

Entsprechend der Synthesevorschrift von PbS -NP werden 242,4 mg (0,5 mmol) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 300 ml H_2O gelöst. Es werden anschließend 0,5 ml (5,78 mmol) TG und 0,1 ml (1 mmol) Dithiolglycerol zugefügt. Die Lösung ist nun gelb-trüb. Mit Triethylamin wird ein pH-Wert von 11 eingestellt. Die Lösung ist nun gelb und klar. Jetzt wird die Probe im Eisbad auf 0°C gekühlt und in drei Ansätzen verschiedene Konzentrationen an Na_2S -Lösung zugegeben (siehe Tabelle 4.14). (Eis-Methode)

Tabelle 4.14: Bi_2S_3 -NP Beobachtungen (Eis-Methode).

$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	H_2O	Beobachtung
12 mg	7,5 ml	Keine Reaktion
60 mg	5 ml	Keine Reaktion
200 mg	5 ml	Schwarze Suspension

Die klaren Lösungen der Produkte aus den drei Synthesewegen zeigen unterschiedliche Absorptionsspektren. Bei dem abzentrifugierten braunen Niederschlag handelt es sich um Bi_2S_3 in Bulk Struktur.⁽⁸⁶⁾ Das vielversprechendste Absorptionsverhalten ist im Fall der Bi_2S_3 -NP, die mit der Eismethode hergestellt wurden, zu beobachten. Zum einen reicht die Absorptionsbande in den spektralen Bereich über 700 nm und zu anderen zeigt sie im für die Solarzellen interessanten Bereich

von 400 bis 700 nm eine gute Intensität (Abbildung 4.98). In der Literatur erstreckt sich die Absorptionsbande der Bi_2S_3 -NP ebenfalls bis zu Wellenlängen über 700 nm. ⁽¹⁰³⁾ Im Fall der Nanopartikel, die mit der Na_2S -Methode hergestellt wurden, ist zwar auch eine Absorption über 700 nm erkennbar, aber die Intensität der Absorption im spektralen Bereich von 400 bis 700 nm ist weitaus geringer als bei den Nanoteilchen der Eis-Methode. Der dritte Syntheseweg mittels Schwefelwasserstoff zeigt im spektralen Bereich des Sonnenlichtes die schlechtesten Ergebnisse. Erst bei Wellenlängen unterhalb von 380 nm ist eine deutliche Zunahme der Absorption erkennbar. Da dieser Bereich im Fall der QDSC vom TiO_2 abgedeckt ist, sind diese Bi_2S_3 -NP für die Präparation von QDSCs nach der SMD-Methode weniger interessant.

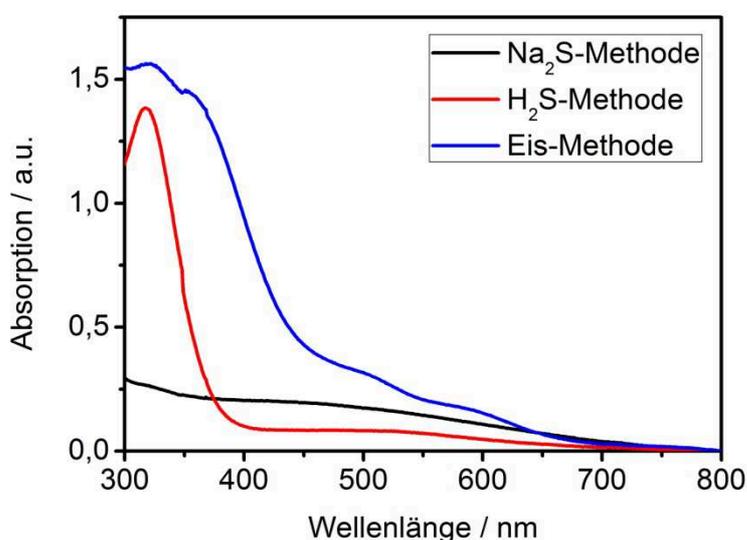


Abbildung 4.98: UV/Vis (Transmission) Bi_2S_3 -NP.

Aus der Lösung der Eis-Methode lässt sich trotz des Zusatzes wie Acetonitril oder Isopropanol kein Feststoff ausfällen. Die nun gezeigten $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ -QDSCs (Volumenverhältnis 1:1) wurden daher mit Bi_2S_3 -NP präpariert, die aus der Na_2S -Methode hergestellt worden waren. Die Abbildung 4.99 zeigt das Absorptionsverhalten der Bi_2S_3 -NP auf der TiO_2 -Oberfläche der mittels SMD-Methode präparierten Elektrode. In diesem Fall sind geringe Unterschiede nach dem Sintern der Platten in einer reinen Stickstoffatmosphäre sowie unter normaler Raumluft als auch nach dem Kontakt mit dem $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Elektrolyten zu sehen.

Zwischen dem Sintern unter Raumluft und reinem Stickstoff sind die Unterschiede gering, wobei das Sintern unter Stickstoff geringfügig bessere Intensitäten zeigt. Es geht deutlich hervor, dass nach dem Brennen die Bi_2S_3 -NP zum größten Teil mehr in ihrer ursprünglichen Form vorhanden sind. Die Platten zeigten eine weiße Farbe. Da nach dem Elektrolytkontakt die für Bi_2S_3 -NP charakteristische

Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

Bande erneut auftritt, ist davon auszugehen, dass auch hier der Schwefel die Probe während des Brennens verlassen hat. Der verbleibende Anteil an Bismut reagiert beim Kontakt des Elektrolyten mit dessen Sulfid-Ionen erneut zu Bi_2S_3 -NP.

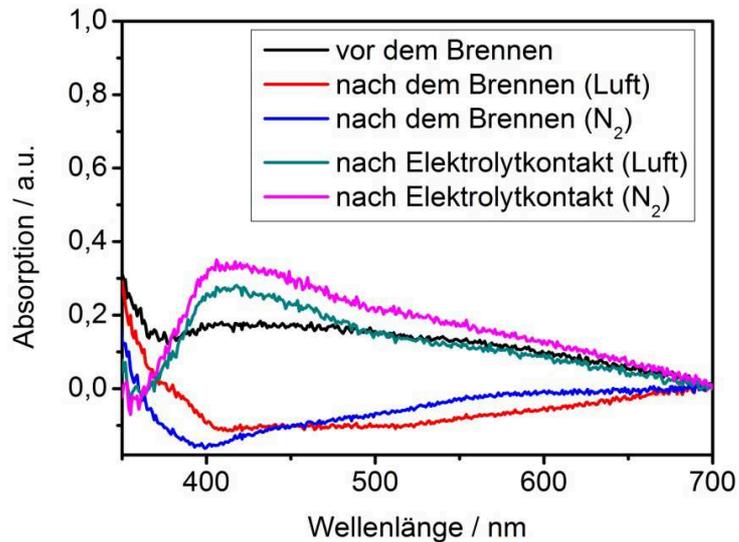


Abbildung 4.99: UV/Vis-Spektren (Reflexion) von Bi_2S_3 -NP (Na_2S -Methode).

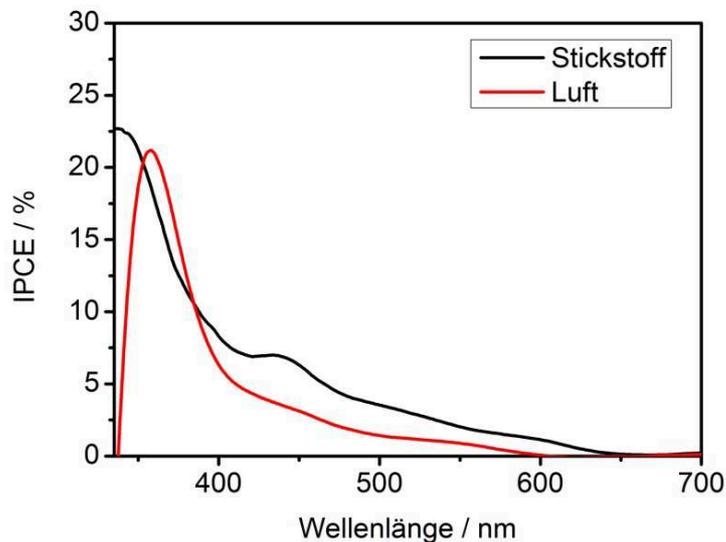


Abbildung 4.100: IPCE $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (Na_2S -Methode)-QDSCs.

Die resultierenden QDSCs wurden mittels IPCE-Messungen auf ihre photovoltaischen Eigenschaften untersucht. Sowohl die Zelle, die in reiner Stickstoff-Atmosphäre präpariert wurde, als auch die, die unter normaler Raumluft gebrannt wurde, zeigen deutliche Effizienzen, die nach den Absorptionsspektren eindeutig den Bi_2S_3 -NP zuzuordnen sind. Die IPCE-Werte liegen hier im Bereich bis zu 10 %. Auch die Tatsache, dass die Stickstoff Probe die besten Effizienzen bis 650 nm zeigt, ist

nach den Absorptionsanalysen nicht überraschend. Diese Effizienzen liegen bei SMD-Methode jedoch weit unterhalb der Werte, die mit $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ -QDSC, die mit der „Chemical Bath Deposition“-Methode präpariert wurden. Hier wurden IPCE-Werte bis 40 % bei 400 nm gefunden.⁽¹⁶⁾ Auch hier könnten im Vergleich zu anderen Präparationsmethoden größere Bi_2S_3 -NP vorliegen, die eine isolierende Schicht bilden und für die geringeren Effizienzen der QDSC nach der SMD-Methode verantwortlich sind.

4.4.11 Blei-, Antimon-, Indium-, Bismutselenid

Neben in den Kapiteln 4.4.7 – 4.4.10 erwähnten Nanopartikel (PbS , Sb_2S_3 , In_2S_3 , Bi_2S_3) könnten auch Verbindungen mit Selen für den Gebrauch als Sensibilisator in QDSCs geeignet sein. In der Literatur ist recht wenig über die Synthese diese Nanoverbindungen im wässrigen Medium bekannt. Daher wurde die Synthesevorschrift nach Gaponik als Ausgangspunkt verwendet und für das jeweilige Metall modifiziert.⁽⁸⁷⁾ Die auf diese Weise hergestellten Produkte wurden anhand von UV/Vis-Messungen und TEM-Aufnahmen näher charakterisiert. Um die Frage nach der Eignung von PbSe , Sb_2Se_3 , In_2Se_3 und Bi_2Se_3 als Elektrodenmaterial für QDSCs zu klären, wurden im Anschluss QDSCs mittels der SMD-Methode präpariert.

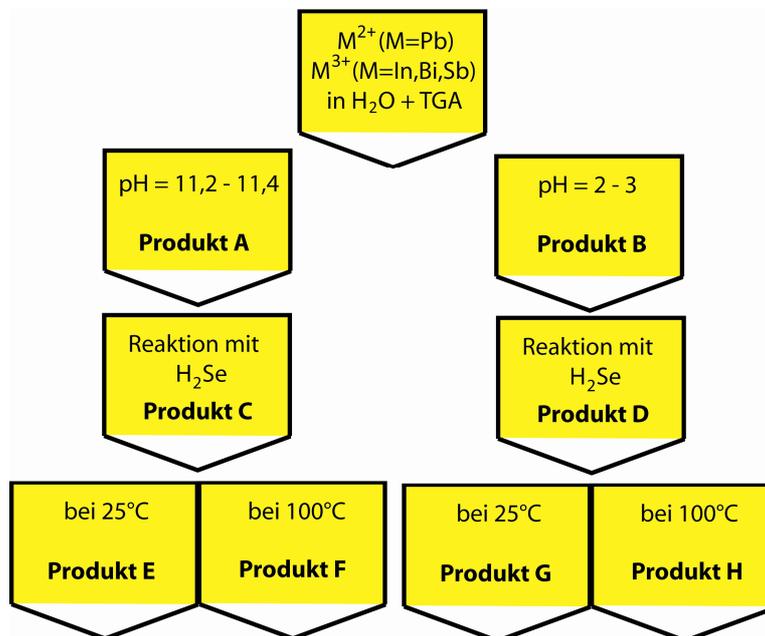


Abbildung 4.101: Syntheserouten der Selenid-Nanopartikel.

Modifizierung bedeutet in diesem Zusammenhang, dass als Edukte die aus den Synthesen der Sulfid-Nanopartikeln bekannten Salze Blei(II)perchlorat-Hydrat, Bismut(III)nitrat-Pentahydrat, Indium(III)chlorid und Kaliumantionyl(III)tartrat-Hydrat verwendet wurden. Als Stabilisator wurde auf

Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

das TGA zurückgegriffen und neben dem nach Gaponik angegebenen basischen Milieu auch das Syntheseverhalten im sauren Medium analysiert. Ebenfalls sollte gezeigt werden, wie sich die Synthese bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen, sprich 25°C und 100°C, verhält. Die Abbildung 4.101 zeigt anschaulich die vorgenommenen Syntheserouten.

4.4.11.1 Bleiselenid-Nanopartikel

Im ersten Schritt bei der Synthese von möglichen Bi_2Se_3 – Nanopartikeln werden 1,78 g (5,7 mmol) $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in 250 ml H_2O gelöst. Nun werden 1 ml (11,6 mmol) 1-Thioglycerol (TG) unter Rühren zugegeben und der Ansatz wird in zwei Dreihalskolben aufgeteilt. Bei einem Ansatz wird der pH-Wert der Lösung mit vorsichtigem Zugeben von 1M NaOH zwischen 11,2 und 11,8 eingestellt. Die Lösung wird leicht zitronengelb. Im sauren Medium ist das Bleiacetat nicht löslich, so dass in diesem Fall im neutralen Medium (pH 7,2) weitergearbeitet wurde. In einem weiteren Reaktionsgefäß werden 200 mg (0,46 mmol) Al_2Se_3 vorgelegt und mittels einer Glasbrücke mit dem Kolben verbunden, der die alkalische Bleilösung beinhält. Beide Kolben werden nun 30 Minuten mit einem leichten Stickstoffstrom entlüftet. Anschließend werden 10-20 ml 0,5 M H_2SO_4 zum Al_2Se_3 zugegeben und mittels eines leichten Stickstoffstroms wird der entstehende Selenwasserstoff 20 Minuten in die Bleilösung eingeleitet. Die Lösung wird dunkelrot und es fällt mit der Zeit ein schwarzer Niederschlag aus. Die Lösung wird 24 Stunden bei 100°C unter Reflux gekocht. Dieser Kochvorgang erweist sich jedoch als wenig hilfreich, da sich die roten PbSe Nanopartikel an der Innenseite des Rückflusskühlers ansammeln. Die Lösung im Kolben wird farblos. Das Einleiten des Selenwasserstoffs und das Erhitzen auf 100°C werden mit dem neutralen Ansatz wiederholt. Die Tabelle 4.15 zeigt zusammenfassend für die Produkte A bis H die jeweiligen Beobachtungen der möglichen Synthese von PbSe-NP mittels Selenwasserstoff.

Tabelle 4.15: Synthese-Produkte (PbSe-NP).

Produkt	Beobachtung
A	klare, leicht zitronengelbe Lösung
B	Die Synthese in saurer Umgebung war nicht möglich, da sich das Edukt nicht löste. Die Synthese wurde daher im neutralen Medium durchgeführt (pH 7,2).
C	dunkelrote Lösung mit schwarzem Niederschlag
D	rote Lösung mit schwarzem Niederschlag

E	dunkelrote Lösung mit schwarzem Niederschlag
F	klare, farblose Lösung Auf der Innenseite des Rückflusskühlers setzte sich ein roter Feststoff ab.
G	schwach rote Lösung mit einem schwarzen Niederschlag
H	klare, farblose Lösung Auf der Innenseite des Rückflusskühlers setzte sich ein roter Feststoff ab.

Die TEM-Analyse zeigt deutlich, dass bei der Synthese im alkalischen Medium PbSe-NP mit einer breiten Größenverteilung von 5 bis 30 nm entstanden sind.

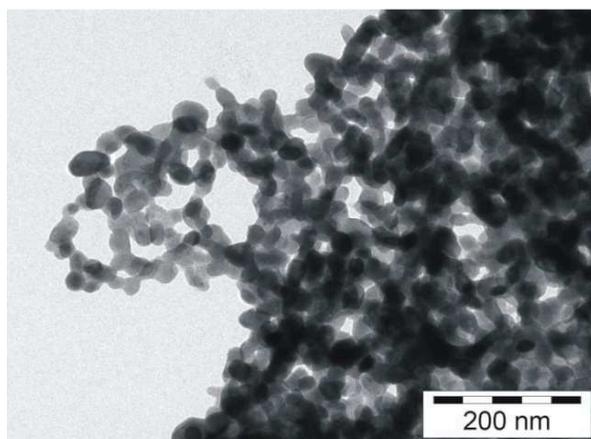


Abbildung 4.102: TEM PbSe-NP (Produkt E).

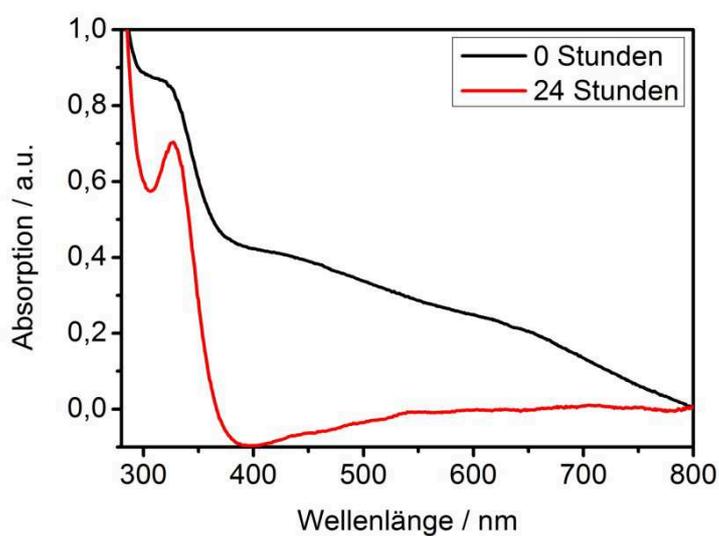


Abbildung 4.103: UV,Vis (Transmission) PbSe-NP (Produkte E und F).

Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

Die UV/Vis-Absorptionsspektren der PbSe-NP bestätigen ebenfalls die thermische Instabilität der Nanopartikellösung (Abbildung 4.103). Bei der anschließenden Präparation der QDSCs soll daher auf die PbSe-NP zurückgegriffen werden, die im alkalischen Medium und unter Raumtemperatur entstanden sind. Es wurde zunächst mit dieser NP-Lösung versucht, die Nanopartikel als Feststoff zu gewinnen.

Tabelle 4.16: Fällungsexperimente (PbSe-NP).

Zusatz	Beobachtung
Essigsäure	Die dunkelrote Lösung wird sofort trüb und es setzt sich ein roter Niederschlag ab. Die Lösung wird farblos.
Isopropanol	keine Veränderung
Acetonitril	keine Veränderung
Triethylamin	Die organische Phase wird weiß-trüb, die wässrige Phase ist weiterhin rot und leicht getrübt.

Mit dem roten Niederschlag, der beim Ausfällen mit Essigsäure gewonnen werden konnte, wurden nun TiO₂/PbSe-Platten im Volumenverhältnis von 1:1 hergestellt. Das Absorptionsverhalten der Partikel auf der Titandioxid-Oberfläche zeigt die Abbildung 4.104.

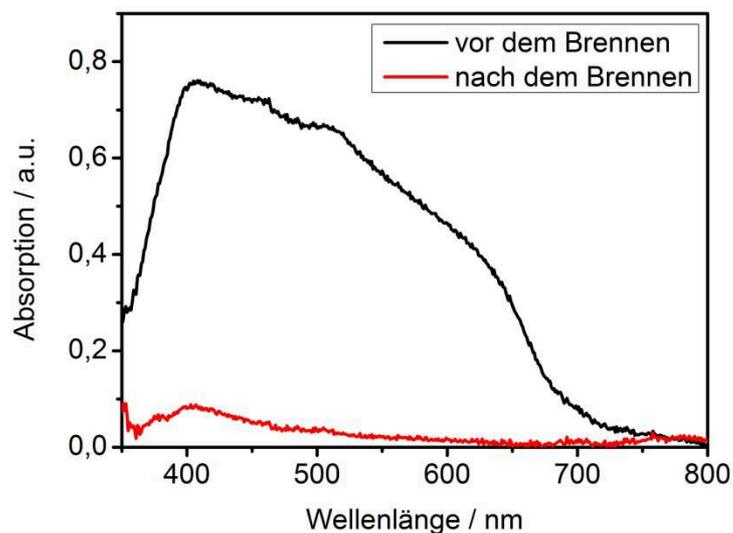


Abbildung 4.104: UV/Vis (Reflexion) PbSe-NP.

Vor dem Brennen erscheinen die Platten in einen tiefen violett mit einer Absorption weit über 700 nm. Nach dem Brennen bei 450°C ist die Platte weiß. Die PbSe-NP sind thermisch nicht stabil und nach dem Sintern liegt lediglich TiO₂ auf der Platte vor. Die PbSe-NP sind daher für die Anwendung der SMD-Methode zur Präparation von QDSCs ungeeignet.

4.4.11.2 Antimon-selenid-Nanopartikel

4 ml einer 0,1 M wässrigen Antimon-Kaliumtartrat-Lösung (C₈H₄K₂O₁₂Sb₂) werden mit 0,5 ml (7,2 mmol) TGA versetzt. Mit NaOH (verd.) wird die Lösung auf pH 11,4 eingestellt. In einem weiteren Dreihalskolben werden 200 mg (0,46 mmol) Al₂Se₃ vorgelegt und mittels einer Glasbrücke mit dem Kolben verbunden, der die Bleilösung beinhaltet. Beide Kolben werden nun 30 Minuten mit einem leichten Stickstoffstrom entlüftet. Anschließend werden 10-20 ml 0,5 M H₂SO₄ zum Al₂Se₃ zugegeben und mittels eines leichten Stickstoffstroms wurde der entstehende Selenwasserstoff 20 Minuten in die Antimonlösung eingeleitet. Die Lösung wird im Anschluss für 24 Stunden auf 100°C unter Rückfluss gekocht. Diese Synthese wird bei einem pH Wert von 2,3 wiederholt, indem auf den Zusatz der NaOH verzichtet wird. Die Tabelle 4.17 zeigt die einzelnen Beobachtungen im Überblick.

Tabelle 4.17: Synthese-Produkte (Sb₂Se₃-NP).

Produkt	Beobachtung
A	klare, farblose Lösung
B	klare, farblose Lösung
C	klare, hell-gelbe Lösung
D	Die Lösung wird erst dunkel-rot, dann dunkel-braun. Eine Spur eines dunkel-braunen bis schwarzen Niederschlag ist zu erkennen.
E	klare, hell-gelbe Lösung
F	klare, farblose Lösung
G	Die klare Lösung nimmt einen dunkel-rot-braunen Farbton an. Nach 48 Stunden zeigt sich eine klare, farblose Lösung mit braunem Niederschlag.
H	klare, farblose Lösung

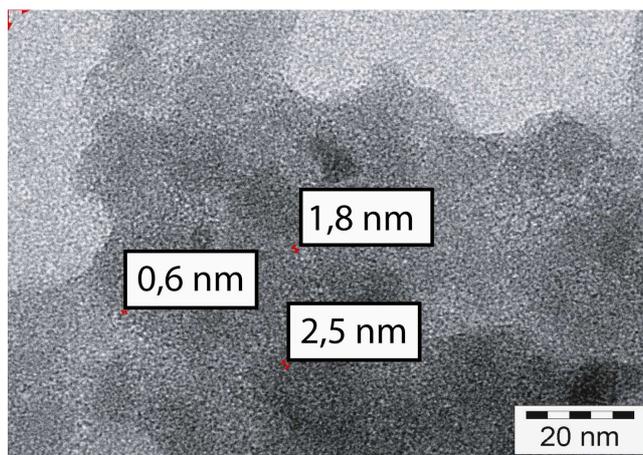


Abbildung 4.105: TEM Sb_2Se_3 -NP (Produkt F).

Die TEM-Aufnahmen der Sb_2Se_3 -NP zeigen Partikel mit einer Größenverteilung von 0,5 bis 3 nm. Um den für die SMD-Methode notwendigen Nanopartikel-Feststoff zu erhalten, wurden mit Produkt F Fällungsexperimente durchgeführt, die in Tabelle 4.18 kurz zusammengefasst sind.

Tabelle 4.18: Fällungsexperimente (Sb_2Se_3 -NP).

Zusatz	Beobachtung (nach 18 Stunden)
Essigsäure	Sofort fällt ein brauner, flockiger Niederschlag aus. Die Lösung ist klar und hell-braun, nach 24 Stunden jedoch farblos.
Isopropanol	Zunächst ist keine Veränderung zu beobachten. Erst nach 48 Stunden fällt ein wenig schwarzer Niederschlag aus.
Tetrachlormethan	Zunächst ist keine Veränderung zu erkennen. Erst nach 48 Stunden fällt ein wenig schwarzer Niederschlag aus.
THF	Zunächst zeigt sich keine Veränderung. Erst nach 48 Stunden fällt ein wenig schwarzer Niederschlag aus.

Das Absorptionsverhalten der Sb_2Se_3 -NP in Lösung als auch auf der TiO_2 -Oberfläche wird in den Abbildungen 4.108-110 unter Kapitel 4.4.11.4 diskutiert. Ebenfalls wird die photovoltaische Leistungsfähigkeit einer $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{Se}_3$ -QDSC gezeigt, die mit der SMD-Methode präpariert wurde.

4.4.11.3 Indiumselenid-Nanopartikel

4 ml einer 0,1M InCl_3 -Lösung (88 mg InCl_3 in 4 ml H_2O) werden auf ein Volumen von 100 ml mit Wasser aufgefüllt und anschließend mit Thioglycerolsäure (TGA) versetzt. Das weitere Vorgehen erfolgte analog der Synthese der Antimonselelenid-Nanopartikel (Kapitel 4.4.11.2). Die jeweiligen Beobachtungen der einzelnen Syntheseschritte (Produkte A bis H) in basischen wie alkalischem Medium sind in der Tabelle 4.19 kurz zusammengefasst.

Tabelle 4.19: Synthese-Produkte (In_2Se_3 -NP).

Produkt	Beobachtung
A	klare, farblose Lösung
B	klare, farblose Lösung
C	klare, farblose Lösung
D	klare, hell-orange Lösung
E	Nach einiger Zeit wird eine klare dunkel-orange Lösung mit einem sehr geringen Bodensatz sichtbar.
F	trübe, dunkel-gelbe Lösung
G	hell-gelbe Lösung mit reichlich hell-orangem Bodensatz
H	farblose Lösung mit einem schwarzen Niederschlag

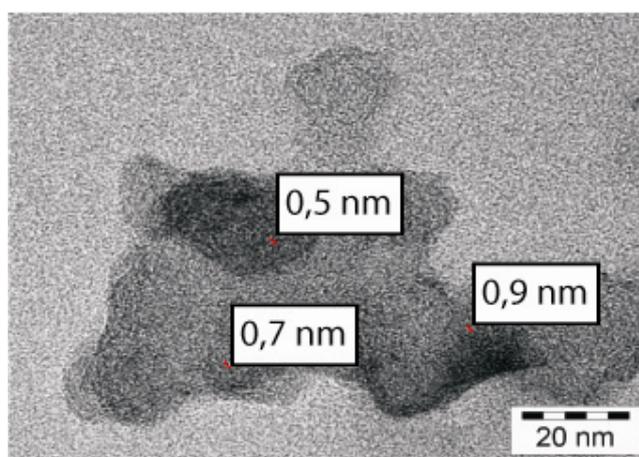


Abbildung 4.106: TEM-Aufnahme In_2Se_3 -NP (Produkt E).

Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

Von den Beobachtungen ausgehend zeigt das Produkt E das größte Potential. Die TEM-Abbildung zeigt sehr kleine Nanopartikel, die in der Größenordnung von 1 nm auftreten. Weitere Arbeitsschritte wie der Versuch, einen Nanopartikel-Feststoff zu erzielen, wurden daher mit Produkt E durchgeführt. Im Fall des Produkts E wurde zunächst der sehr geringe Bodensatz abzentrifugiert und anschließend die klare dunkel-orange Lösung mit verschiedenen chemischen Zusätzen versetzt, um die Nanopartikel als Feststoff zu erhalten, der die Grundlage der SMD-Methode bildet. Die folgende Tabelle 4.20 zeigt diese Ergebnisse.

Tabelle 4.20: Fällungsexperimente (In_2Se_3 -NP).

Zusatz	Beobachtung (nach 18 Stunden)
Essigsäure	Es entsteht eine klare, farblose Lösung mit einem roten flockigen Niederschlag, der sich zum Teil in Wasser wieder löst.
Triethylamin	Es zeigen sich eine klare, gelbe wässrige Phase und ein dunkel-roter Feststoff in der organischen Phase. Der Feststoff löst sich zum Teil in Wasser wieder auf.
Diethylether	Es ist eine klare, farblose organische Phase und eine leicht rötlich wässrige Phase mit einem geringen Bodensatz zu beobachten.
Acetonitril	gelbe, trübe Lösung mit einem weißen Bodensatz
Isopropanol	trübe, gelbe Lösung mit wenig schwarzem Niederschlag
Tetrachlormethan	Die wässrige Phase ist leicht rot und trüb. Die klare organische Phase zeigt einen schwarzen Bodensatz.

Der mit Essigsäure versetzte Ansatz zeigt die besten Ergebnisse. Bei der Herstellung von $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{Se}_3$ -Platten wurde dieser NP-Feststoff verwendet. Das Absorptionsverhalten der In_2Se_3 -NP sowohl in Lösung als auch auf der TiO_2 -Oberfläche wird in den Abbildungen 4.108-110 unter Kapitel 4.4.11.4 gezeigt. Wie in der Literatur im Fall der TOPO-Synthese gezeigt, erstreckt sich auch hier die Bande der im wässrigen Medium synthetisierten In_2Se_3 -NP in Lösung im Vergleich zu den In_2S_3 -NP (Kapitel 4.4.9) in kürzeren Wellenlängenbereichen. ⁽¹⁰²⁾

4.4.11.4 Bismutselenid-Nanopartikel

4 ml einer 0,1M $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung (194 mg $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 4 ml H_2O) werden auf ein Volumen von 100 ml mit Wasser aufgefüllt und anschließend mit 0,5 ml Thioglycerolsäure (TGA) versetzt. Das weitere Vorgehen erfolgt analog der Synthese der Antimonselenid-Nanopartikel (Kapitel 4.4.11.2). Die jeweiligen Beobachtungen der einzelnen Syntheseschritte (Produkte A bis H) in basischem wie alkalischem Medium sind in der Tabelle 4.21 kurz zusammengefasst.

Tabelle 4.21: Syntheseprodukte (Bi_2Se_3 -NP).

Produkt	Beobachtung
A	klare, dunkel-gelbe Lösung
B	klare, hell-gelbe Lösung
C	Es fällt sofort ein schwarzer Niederschlag aus, die Lösung bleibt jedoch klar und ändert seine Farbe zu orange-rot.
D	Es fällt sofort ein schwarzer Niederschlag aus und die Lösung wird klar, dunkelbraun.
E	klare, orange-rote Lösung
F	klare, orange-rote Lösung.
G	klare, dunkel-braune Lösung
H	klare, farblose Lösung mit schwarzem Niederschlag

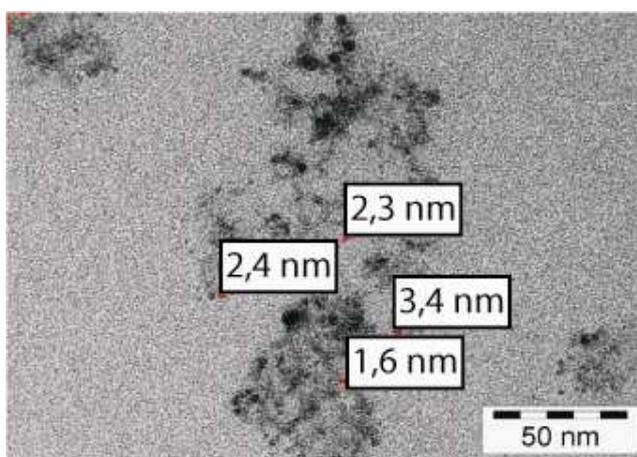


Abbildung 4.107: TEM Bi_2Se_3 -NP (Produkt F).

Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

Aus der Literatur ist bekannt, dass Bi_2Se_3 in Bulk-Struktur ein dunkel-brauner bis schwarzer Feststoff ist. ⁽⁸⁶⁾ Es ist somit anzunehmen, dass die Synthese im sauren Medium (Produkte D, G, H) die Bulk-Form bilden. TEM-Aufnahmen von Produkt F hingegen zeigen Nanopartikel in der Größe von 2-4 Nanometer.

Von Produkt F ausgehend wurden nun Fällungsexperimente durchgeführt, um einen für die Solarzellenpräparation nach der SMD-Methode nötigen nanokristallinen Feststoff zu erhalten.

Tabelle 4.22: Fällungsexperimente (Bi_2Se_3 -NP).

Zusatz	Beobachtung (nach 18 Stunden)
Essigsäure	klare Lösung mit dunkel-rotem Niederschlag
Isopropanol	orange Lösung mit schwarzem Niederschlag
Tetrachlormethan	Es ist eine klare, leicht rötliche Lösung zu beobachten, an dessen Phasengrenze ein violetter Niederschlag zu erkennen ist.
THF	klare, gelbe Lösung mit schwarzem Niederschlag

Bei einer erfolgreichen Synthese der Nanopartikel ist immer eine Verfärbung der Lösung zu erkennen. Fällt ein dunkler Feststoff aus, so handelt es sich dabei meist um das Produkt in Bulk-Form. So ist Antimon(III)selenid als Bulk ein dunkel-brauner und Indium(III)selenid ein schwarzer Feststoff. ⁽⁸⁶⁾

Insgesamt ist festzuhalten, dass die Synthese bei höheren pH-Werten wie erwartet die besseren Ergebnisse lieferte. Dies darauf zurückzuführen, dass im basischen Milieu die Carboxylgruppen des Stabilisators negativ geladen sind, wodurch sich die einzelnen Nanopartikel in der Lösung von einander abstoßen. Nach der erfolgreichen Synthese der NP führt der Zusatz von Essigsäure dazu, dass ein Teil der Partikel aggregieren und schließlich ausfallen. Da der resultierende Feststoff nicht schwarz ist, was für die Bulk-Struktur spricht, lässt darauf schließen, dass es sich weiterhin um Partikel in Nanometergröße handelt. Indium- und Bleiselenid sind thermisch instabil und konnten daher bei Raumtemperatur hergestellt werden. Mit Ausnahme von Bismutselenid, dessen Lösung sich selbst nach einem Monat unverändert blieb, sind die anderen Selenid-Nanopartikel nur in einem Zeitraum von etwa 48 Stunden stabil und fallen anschließend als schwarzer Feststoff aus.

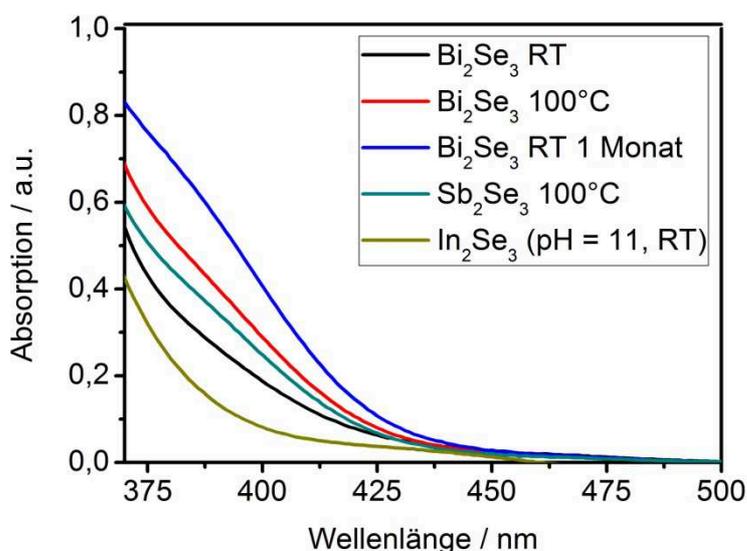


Abbildung 4.108: UV/Vis (Transmission) Bi₂Se₃/In₂Se₃/ Sb₂Se₃-NP.

Von den einzelnen Partikeln, bei denen die Synthese erfolgreich war, wurden UV/Vis-Spektren in Transmission gemessen. Das Absorptionsverhalten verhält sich für Nanopartikel typisch. Es erfolgt ein Anstieg der Banden von großen zu kleinen Wellenlängen. Es ist jedoch eindeutig eine Bandenstruktur erkennbar und somit kein reines Streuspektrum. Es zeigt sich, dass die Antimon- und Bismutselenid Nanoteilchen, welche 24 Stunden bei 100°C unter Rückfluss erhitzt wurden, bei größeren Wellenlängen absorbieren als diejenigen, die nur bei Raumtemperatur synthetisiert wurden. Es daher anzunehmen, dass die Partikel beim Erhitzen an Größe gewinnen. Diese Vermutung ließ sich anhand der TEM-Analyse auch bestätigen. Auch der Vergleich mit der Bismutselenid-Probe, die ein Alter von einem Monat besitzt, zeigt anhand der weiteren Rotverschiebung der Absorption, dass die Nanoteilchen ohne jegliches äußeres Einwirken noch weiter wachsen. Auch dies stimmt mit den aus der TEM-Analyse erhaltenen Resultaten überein. Desweiteren kann das Spektrum dieser Bismutselenid-Probe als weiteres Indiz verwendet werden, dass noch immer Nanopartikel in der Lösung vorliegen und diese nicht wie bei den übrigen Metallseleniden nach 48 Stunden aggregieren und in Bulk-Form ausfallen.

Mit Hilfe der erhaltenen Feststoffe der Nanopartikel wurde mittels der SMD-Methode QDSCs präpariert und auch ihre photovoltaischen Eigenschaften untersucht. Die Abbildungen 4.109 und 4.110 zeigen das Absorptionsverhalten in Reflexion der unterschiedlichen Platten vor und nach dem Brennen bei 450°C (Volumenverhältnis 1:1). Das zuvor eindeutige Reihenverhalten, welches durch die Größe der Nanopartikel bestimmt war, ist nun nicht mehr zu erkennen. Es ist gut zu erkennen, dass die Platten vor dem Brennen bei recht hohen Wellenlängen (bis 700 nm) eine hohe Absorption besitzen. Es ist anzunehmen, dass beim Ausfällungsprozess und der Präparation der Platten mit der

Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

TiO₂-Paste die Teilchen zu größeren Anordnungen aggregieren. Ein Großteil der Absorption bei Wellenlängen größer 450 nm sind somit diesen Aggregationen zuzuschreiben, können aber dennoch für eine breitbandigere Absorption des Sonnenlichts nützlich sein.

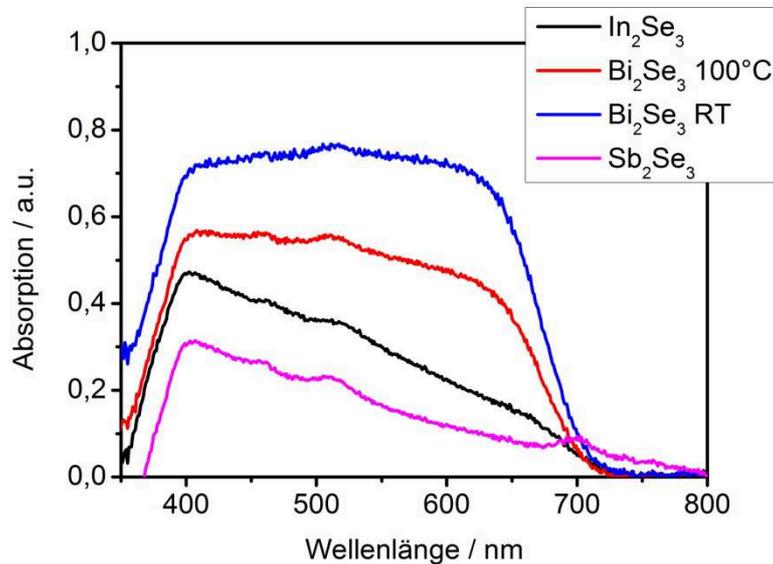


Abbildung 4.109: UV/Vis (Reflexion) Bi₂Se₃, In₂Se₃, Sb₂Se₃ - NP (vor dem Brennen).

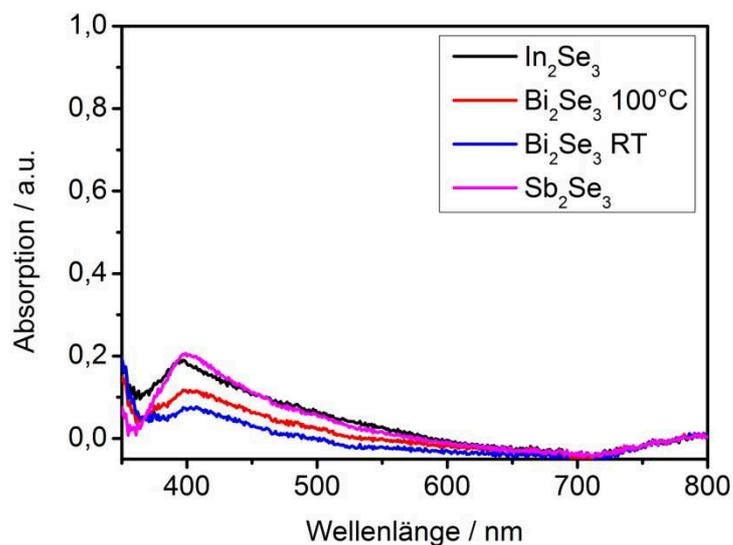


Abbildung 4.110: UV/Vis (Reflexion) Bi₂Se₃, In₂Se₃, Sb₂Se₃ - NP (nach dem Brennen bei 450°C).

Bei der Betrachtung der Absorptionsspektren der gebrannten Nanopartikel muss festgestellt werden, dass im Vergleich zu den ungebrannten Platten nur noch ein sehr geringer Teil der absorbierenden Partikel vorhanden ist. Grund dafür ist die Zersetzung der Metallselenid-Nanopartikel während des Brennvorganges im Ofen bei 450°C. Anders als im Fall der CdSe-Nanopartikel zeigen die gebrannten Platten beim Kontakt mit dem Sulfid/Sulfat-Elektrolyten keine optische Verfärbung. Es ist davon

auszugehen, dass auf der Platte keine reaktiven Kationen vorhanden sind, um Sulfid-Verbindungen zu bilden.

Am Beispiel des Antimonseleids, welches nach dem Brennen noch die beste Absorption zeigt, soll die IPCE-Leistungsfähigkeit dargestellt werden. Wie aus den Absorptionsspektren zu erwarten war, ist zum großen Teil nur die typische Effizienz von reinem TiO_2 zu erkennen. Da die Absorption der TiO_2 nur bis zu einer Wellenlänge von etwa 380 nm reicht, ist die geringe Effizienz bis 410 nm den Sb_3Se_2 -NP zuzuschreiben.

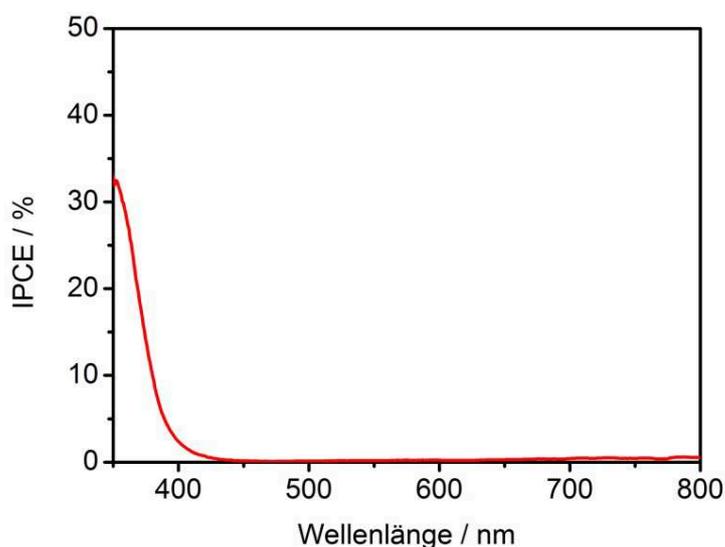


Abbildung 4.111: IPCE $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{Se}_3$ -QDSC.

4.4.12 Zinkselenid

Im Fall des Elementes Zink zeigt die Gruppe um Gaponik, dessen Syntheseweg für die Herstellung der CdTe, CdSe-NP verwendet wurde, den analogen Weg mit ZnSe-NP. ⁽¹⁰⁴⁾ 515,83 mg (2,35 mmol) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ werden in 125 ml H_2O gelöst. 0,5 ml Thioglycerol werden zugefügt und der pH-Wert des Ansatzes mit 1M NaOH auf 11,4 gebracht. Im Stickstoffstrom wird nun H_2Se -Gas eingeleitet, welches wie gewohnt mittels der Reaktion von Al_2Se_3 und H_2SO_4 gewonnen wird. Man beobachtet eine orange Färbung der Lösung. Die Lösung wird nun für 24 Stunden bei 100°C gekocht. Nach dem Ausfällen der NP mit Isopropanol erhält man einen orange-braunen Feststoff. Ohne Ausfällen sind die NP höchstens einen Tag in Lösung stabil. Nach 24 Stunden fällt ein schwarzer Feststoff aus.

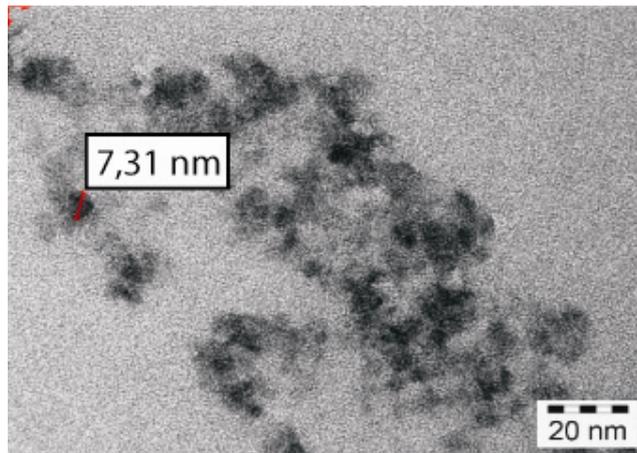


Abbildung 4.112: TEM ZnSe-NP (TG).

Die TEM-Aufnahme zeigt ZnSe-Nanopartikel in einer Größe von 5 bis 10 nm (Abbildung 4.112). Die Absorption dieser Partikel in Lösung reicht bis 650 nm, was für die Anwendung dieser Spezies als Sensibilisatoren bei QDSCs interessant erscheint (Abbildung 4.113).

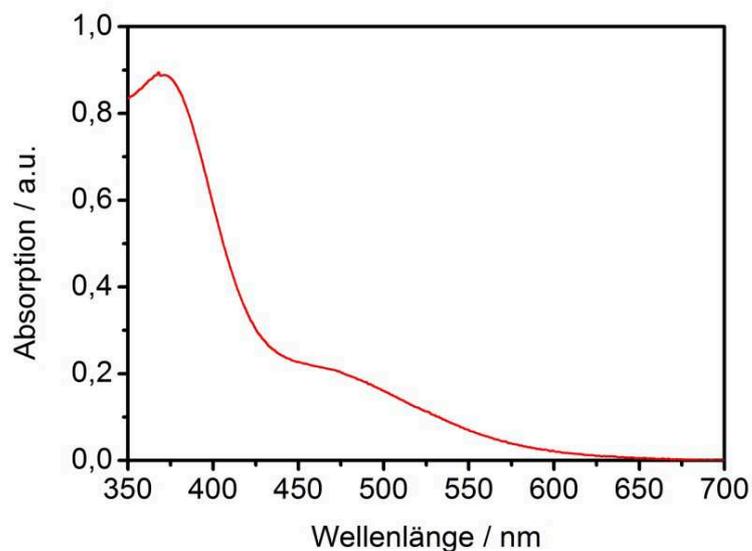


Abbildung 4.113: UV/Vis (Transmission) ZnSe-NP (TG).

Alternativ wurde versucht ZnSe-NP mittels der Se^0 -Methode herzustellen. Hierzu wird zum einen 63 mg elementares Selen mit 252 mg Na_2SO_3 in 10 ml H_2O bei etwa 70°C gemischt, zu anderen 230,02 mg $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und 309 mg Na_3NTA in 20 ml H_2O Wasser gelöst. Anschließend werden beide Lösungen vereinigt. Es kommt zu keiner Reaktion, die Lösung bleibt farblos.

Es wurden QDSCs mit der SMD-Methode hergestellt, die die ZnSe-NP aus dem Ansatz mit Acetat und TG synthetisiert wurden. Die Abbildung 4.114 zeigt die IPC-Effizienzen dieser TiO_2/ZnSe -QDSC. Es ist erfreulich zu sehen, dass trotz des Brennvorganges bei 450°C ein gewisser Anteil an ZnSe in der TiO_2 -

Oberfläche erhalten blieb. Die Effizienzen bis 650 nm passen gut mit den Absorptionsanalysen zusammen. Sie können auch nicht von ZnS-NP stammen, die aufgrund des Elektrolyt-Kontaktes entstanden sein könnten, da für TiO_2/ZnS -QDSCs, die nach der SILAR-Methode präpariert wurden, nur IPC-Effizienzen bis etwa 470 nm erzielt werden konnten (Abbildung 4.52).

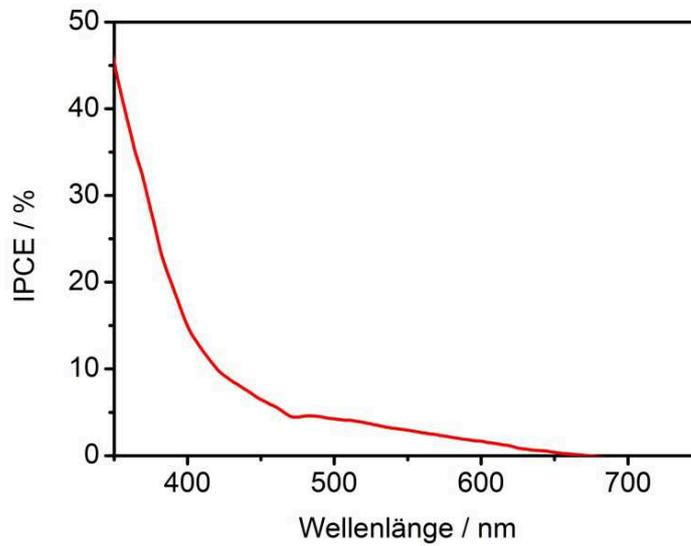


Abbildung 4.114: IPCE TiO_2/ZnSe -QDSC.

5 Solarzellen mit organischen Farbstoff-Derivaten

Neben den Quantenpunkt-Solarzellen (Kapitel 4) stellte die Entwicklung von Solarzellen, die mit organischen Farbstoffen sensibilisiert wurden, einen wichtigen Bereich dieser Arbeit dar. In Kooperationen mit den Instituten für Organische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (*Prof. Dr. Thomas J. J. Müller*) und der Friedrich-Schiller-Universität Jena (*Prof. Dr. Rainer Beckert*) wurde die Leistungsfähigkeit von DSSCs ermittelt, die mit organischen, metallfreien Farbstoffderivaten präpariert wurden. Es handelte sich dabei sowohl um Phenothiazin-Merocyanin Derivate als auch um neuartige Farbstoffe, die auf 1,3-Thiazol basieren. Die Kapitel 6.2 und 6.3 zeigen ausführlich die zahlreichen Ergebnisse dieser erfolgreichen Zusammenarbeiten.

Metallfreie organische Farbstoffderivate, die sich für die Verwendung in DSSCs eignen, müssen besondere Anforderungen erfüllen. Anhand der Phenothiazin-Merocyanin Farbstoffderivate sollen sowohl diese wichtigen Faktoren als auch die Strategien, die bei der Entwicklung weiterer DSSC-Farbstoffe verfolgt werden, näher erläutert werden.

Der Schlüsselschritt zur Gewinnung von Energie durch Sonnenbestrahlung ist die Bildung eines Exzitons. Aufgrund spezieller elektronischer Eigenschaften der Farbstoffe, die für die DSSC zum Einsatz kommen, wird ein ladungsgetrennter Zustand hervorgerufen. Um nun optimale Bedingungen für hohe Wirkungsgrade zu erzielen, muss der Chromophor exzellente Lichtausbeuten und eine sehr gute Absorption im Bereich des Sonnenspektrums besitzen. Daneben beeinflusst die energetische Lage des LUMO und des HOMO die Effizienz der Solarzelle entscheidend.⁽¹⁰⁵⁾ Das HOMO-Niveau muss hierbei unterhalb des Redoxpotentials des aktiven Elektrolyten liegen, um ein kontinuierliches Füllen der im Chromophor entstandenen Löcher zu gewährleisten. Ebenfalls sollte das LUMO-Niveau des Farbstoffes für eine erfolgreiche Elektroneninjektion oberhalb des Fermi-Niveaus des verwendeten Halbleiters Titandioxid liegen. Desweiteren sollte der Farbstoff hydrophob sein, um die mit dem Farbstoff sensibilisierte Titandioxid-Oberfläche vor dem hydrophilen Elektrolyten zu schützen.⁽¹⁰⁶⁾ Die Hydrophobie des Farbstoffes kann mittels langer Alkylketten erhöht werden, wodurch ebenfalls der Aggregation des Farbstoffmoleküls auf der Titandioxid-Oberfläche vorgebeugt wird. Die häufig verwendeten Rutheniumkomplexe zeigen zwar stets achtbare Effizienzen, zeichnen sich jedoch durch einen niedrigen Absorptionskoeffizienten aus.^{(5) (6)} Metallfreie organische Farbstoffmoleküle mit einer Donor-Akzeptor-Struktur haben einen hohen Absorptionskoeffizienten und sind derzeit stark im Fokus aktueller Forschung.⁽¹⁰⁷⁾ Ein prominentes Donor-Akzeptor-System stellen die Phenothiazin-Merocyanin Farbstoffderivate dar. Nach der Absorption von Photonen und der Bildung eines Exzitons erfolgt ein intramolekularer Charge-Transfer-Prozess vom Donor- zum

Solarzellen mit Halbleiter-Nanopartikeln

Akzeptormolekülteil. Diese spezielle Eigenschaft dieser Farbstoffe resultiert in einer breiten Absorptionsbande. Wichtig im Hinblick auf die Anwendung in DSSCs ist, dass die Akzeptorkomponente eine Carboxylgruppe besitzt, um kovalent an den Metalloxid-Halbleiter binden zu können (Abb. 5.1).

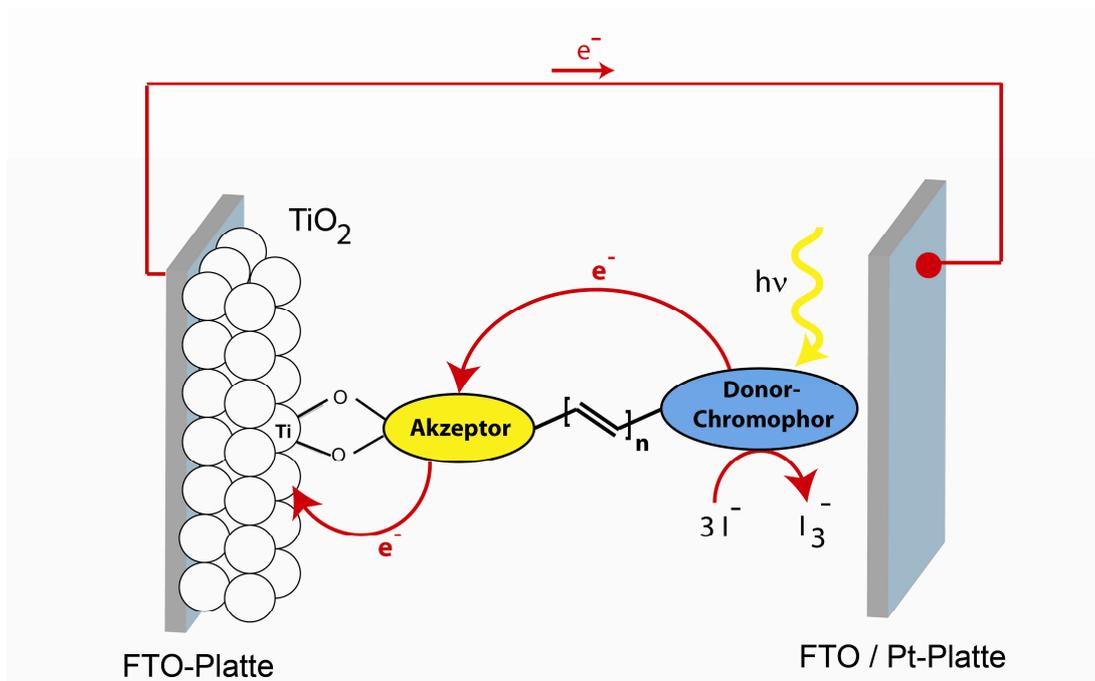


Abbildung 5.1: Prinzip des photoaktiven Donor-Akzeptor-Systems.

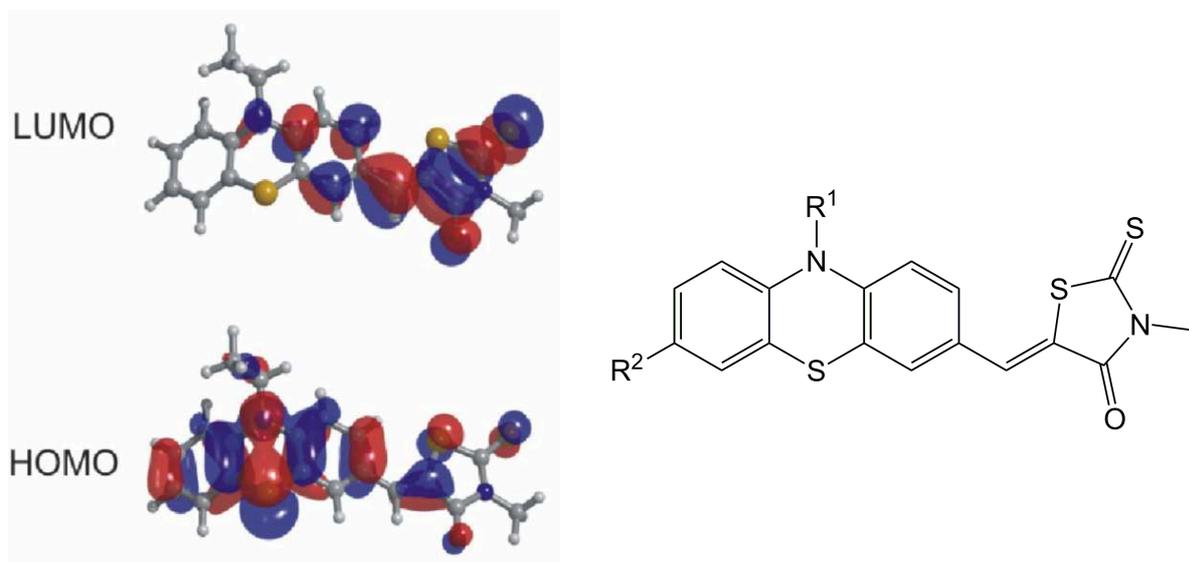


Abbildung 5.2: HOMO und LUMO einer Phenothiazin-Merocyanin-Diaden.

Solarzellen mit organischen Farbstoff-Derivaten

Quantenmechanische Rechnungen zeigen, dass die Elektronendichte des HOMO zum großen Teil auf dem Donormolekülteil zu finden ist, während die Elektronendichte des LUMO auf der Akzeptorkomponente lokalisiert ist. Die Abbildung 5.2 zeigt die Lage des HOMO und LUMO auf einer Phenothiazin-Merocyanin-Diade, die keine weiteren elektronenschiebenden oder -ziehenden Substituenten besitzt (R_1 : $-C_2H_5$, R_2 : $-H$).⁽¹⁰⁸⁾

Zyklovoltammetrische Messungen haben gezeigt, dass der Einfluss der Substituenten auf die elektronischen und elektrochemischen Eigenschaften der Diaden beachtlich ist.⁽¹⁰⁸⁾ Bei der Substitution mit elektronenziehenden Resten wie $-CN$, $-Br$ oder $-I$ an Position R^2 erfolgt eine anodische Verschiebung des Halbstufenpotentials. Die Oxidation wird erschwert, da die Elektronendichte am Phenothiazin verringert wird. Dementsprechend verschiebt sich das Halbstufenpotential kathodisch, wenn sich an Position R^2 ein elektronenreicher Substituent befindet. Dies können *p*-Tolyl-Einheiten oder auch eine weitere Phenothiazin-Einheit sein. Durch die Art der Substitution kann die Lage des HOMO auf die jeweiligen Bedürfnisse eingestellt werden. Die energetische Lage des HOMO kann sich um fast 700 mV unterscheiden.

Auch auf die Reduktion wirkt sich das Substitutionsmuster aus. In allen untersuchten Merocyanin-Verbindungen ist eine irreversible Reduktion zu erkennen, die sich bei elektronenarmen Substituenten anodisch und bei einer elektronenreichen Spezies kathodisch verschiebt. Diese Verschiebung ist jedoch geringer als bei der Oxidation (etwa 170 mV).

Die verschiedenen Substituenten haben auch eine große Wirkung auf die Absorptionsbanden der Chromophore. Die Absorption liegt bei elektronenschiebenden Substituenten bathochromer als bei neutralen oder elektronenziehenden Gruppen. Interessant für die DSSC ist bei Phenothiazin-Merocyanin-Diaden die langwelligste Bande. Das Maximum dieser Bande liegt bei elektronenreichen Substituenten deutlich im sichtbaren Bereich (über 500 nm) und besitzt einen hohen Extinktionskoeffizienten. Die Bande zeichnet sich durch einen enormen Charge-Transfer-Charakter aus.

Durch das spezielle Substitutionsmuster kann somit das Redoxpotential eines Phenothiazin-Merocyanins vorhergesagt und in seinen Absorptionseigenschaften beeinflusst werden. Die Phenothiazin-Merocyanin-Diaden sind daher ideale Systeme, die für ihre jeweilige Anwendung wie in Farbstoffsolarzellen maßgeschneidert werden können.

6 Veröffentlichungen

6.1 CdS_xSe_y/TiO₂ solar cell prepared with sintered mixture deposition

Daniel Ogermann^a, Thorsten Wilke^a and Karl Kleinermanns^{*a}

(Accepted for publication in the „Open Journal of Physical Chemistry“, 2011)

Abstract

Grätzel cells were prepared by using CdSe - and CdS_xSe_y - nanoparticles as sensitizer. The quantum dots were incorporated in various sizes and concentrations in a TiO₂ nanoparticle layer by a simple mixing procedure. The advantage of this method compared to anchoring of nanoparticles to TiO₂ by linker molecules or chemical bath deposition is that we are able to control the ratio between TiO₂ and CdSe or CdS_xSe_y more precisely and over a larger range of concentrations. TiO₂ solar cells sensitized by this technique achieved photon-to-current conversion efficiencies (IPCE) of ~ 40 % in the range of 300 - 500 nm with a maximum IPCE of ~ 70 % at 400 nm (sulphide / sulphate electrolyte). The best results at wavelengths above 500 nm were achieved with CdS_xSe_y /TiO₂ cells at a molar ratio of 6:1 (S:Se) with IPCE of 40 % at 500 nm and still 15% at 800 nm. Quantum efficiencies obtained with iodine/iodide electrolyte were lower and lead to an overall efficiency of 0,32 %. The CdS_xSe_y sensitized solar cells show enhanced stability compared to CdSe based systems and the use of the iodine/iodide electrolyte increases cell endurance further.

Introduction

About 20 years ago Grätzel and O'Regan demonstrated their concept of dye sensitized solar cells (DSC), as a promising alternative to p-n junction silicon cells. ⁽⁴⁾ While the growth of the photovoltaic market over the last decade has been impressive, the cost of the photovoltaic electricity production is still too high to be competitive with fossil fuels. Dye-sensitized nanoporous TiO₂ photo-electrochemical cells with high IPCE and low cost are possible alternatives to silicon solar cells in a solar powered future. ⁽¹⁰⁹⁾ The working cycle of this cell type consists of dye excitation, electron injection into the conduction band (CB) of titanium dioxide - a wide-bandgap semiconductor used for electron transport - and fast reduction of the oxidized dye by a

^a Heinrich-Heine-University, Institute of Physical Chemistry I, Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf, Germany.
Fax: +49- 211-81-12179; Tel: +49-211-81-12100; E-mail: kleinermanns@uni-duesseldorf.de

redox couple. Ruthenium dye sensitized TiO_2 cells reached overall solar (standard AM 1.5) to current conversion efficiencies of 10% with stabilities of several months. ^{(4), (5)} Long term cell degradation due to corrosion caused by the redox electrolyte could be reduced using for example ionic liquid electrolytes. ⁽¹¹⁰⁾

During the last years different types of quantum dots (QD) like InP, ⁽¹⁵⁾ PbS, ^{(16), (17)} Bi_2S_3 , ^{(16), (18)} InAs, ⁽¹⁹⁾ CdS ^{(16), (20)} and CdSe ^{(21), (22)} have been investigated for their possible use as photo sensitizer. ⁽¹⁾ Semiconductor QDs such as CdSe have several advantages as solar cell sensitizers. The working principle of the QD-sensitized solar cell (QDSC) is explained in Fig.1 and very similar to DSC. The energy gap of the QDs can in principle be controlled by the change of quantum confinement at different quantum dot size so that the absorption spectra can be tuned to match the spectral distribution of sunlight. ⁽¹¹¹⁾ QDs have large absorption cross sections accompanied by large dipole moments upon electronic excitation facilitating ultrafast charge separation. Quantum yields higher than unity are possible due to hot electron impact ionization leading to secondary electrons. ^{(112), (113), (114), (115)} The high luminescence of some semiconductor QDs can be used to increase the efficiency of silicon solar cells by shifting the absorption to spectral regions of higher electrical response (spectral converters). ^{(116), (117), (118)}

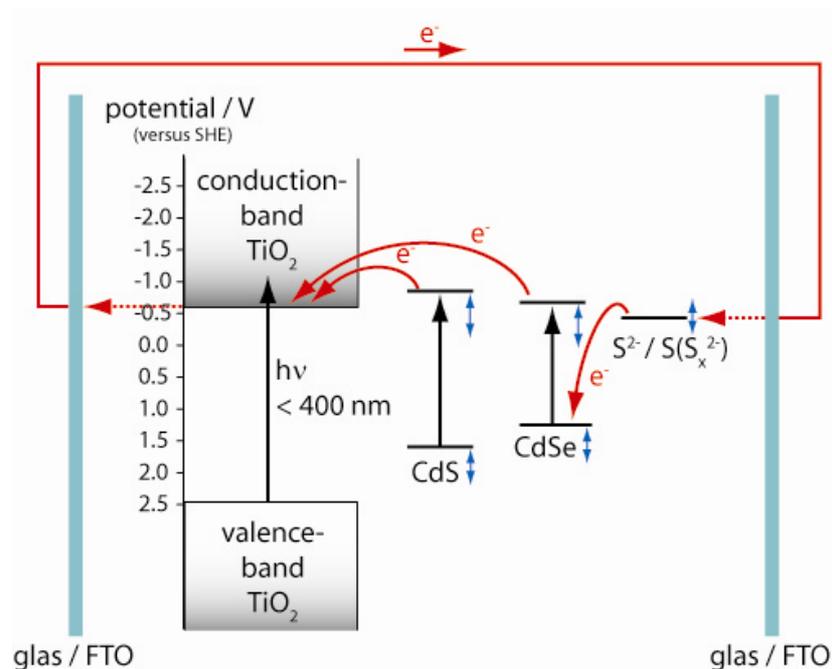


Figure 1. Scheme of the Quantum Dot solar cell. The working cycle consists of CdS or CdSe excitation, electron (e^-) injection into the conduction band (CB) of titanium dioxide and fast reduction of the oxidized sensitizer h^+ by a $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ redox couple. Redox potentials are given in Volts [V] against Standard Hydrogen Potential [SHE]. Variation of redox potentials due to NC size and preparation conditions as well as electrolyte concentration are indicated by vertical arrows.

Efficient electron injection from the photoexcited QD into the TiO₂ conduction band requires close QD-TiO₂ contact. Deposition of CdSe-QD layers on a conducting transparent substrate (usually fluorine doped tin oxide – FTO) covered with nano-crystalline(NC)-TiO₂ by using simple dipping has been reported to be applicable (direct absorption - DA).^{(85), (119)} Anchoring QDs on TiO₂ by linker molecules containing both carboxylate and thiol functional groups is another approach to achieve close and stable contact (linker technique).^{(22), (120)} Direct or in layer reaction of the cationic and anionic QD precursors in the TiO₂ pores is a further preparation method called chemical bath deposition (CBD).⁽⁴⁷⁾ Electrodeposition of NC-semiconductor films by cathodic reduction,^{(121), (122), (123), (124), (125)} co-evaporation^{(122), (126), (127)} and screen printing^{(128), (129), (130)} are techniques for photosensitizing conducting electrodes with semiconductor QDs.

In this paper we introduce an alternative approach to achieve close QD-TiO₂ contact. We mix size-defined CdSe and CdS NCs as well as CdS_xSe_y nanocomposites with TiO₂ gel in defined volume ratios, deposit the mixture on FTO at defined thickness and anneal the sample at 450°C. We call this technique “sintered mixture deposition” (SMD) and found it to be more simple, versatile and reproducible than DA or anchoring by linker molecules. In particular it is possible to optimise IPCE by independently adjusting the QD size and volume ratio of the mixture. This technique however requires the development of QDs which are thermally stable and do not react with the electrolyte. Much of this paper describes our development and control of suitable QDs for SMD. Using SMD we attained optimum IPCE of 15-60 % over an extended wavelength range in the visible spectral region which was not achievable before with single junction QDSCs to the best of our knowledge.

Experiments

Two routes to synthesize CdSe nanoparticles suitable for SMD were followed. The size of the CdSe nanoparticles made by **route 1** was in the range of 2 – 50 nm.⁽⁸⁵⁾ As selenium source a 80 mM aqueous solution of sodium selenosulphate (Na₂SeSO₃) was prepared by stirring elemental selenium powder (63.2 mg, 0.8 mmol, Aldrich) with an excess of sodium sulfite (252 mg, 2 mmol, Aldrich) in 10 ml H₂O at 70°C for several hours until the Se⁰ powder was completely dissolved. The cadmium source was obtained by mixing 10 ml of a 80 mM aqueous cadmium sulphate solution (CdSO₄ · 8/3 H₂O, Fluka) with 120 mM nitrilotriacetic acid trisodium salt (Aldrich) dissolved in 10 ml H₂O. After combining the Se and Cd solution under rapid stirring, a light green colour appeared, which increased to an intense yellow colour within the next 10 minutes, then changed to orange within 48 hours and finally shifted to red after one week. The CdSe suspension was centrifuged for 5 minutes at 13000 rpm, the aqueous phase was discarded and the residual solid was dried for 1 week in an exsiccator.

As first step of the synthesis **route 2** ⁽⁸⁷⁾ we dissolved $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (985 mg, 2.35 mmol, Aldrich) in 125 mL water. Afterwards 5.7 mmol of the thiol-stabiliser 1-thioglycerol (TG, Aldrich), thioglycolic acid (TGA, Aldrich) or 3-mercaptopropionic acid (MPA, Aldrich) were added during stirring and the pH of the solution was adjusted between 11.2 and 11.8 by dropwise addition of 1 M NaOH (Aldrich). Another three neck flask with Al_2Se_3 lumps (134 mg, 0.46 mmol, Aldrich) was connected and flushed with N_2 for about 30 minutes. The cadmium solution was deaerated in the same way. Subsequently 10 – 20 ml of 0.5 M H_2SO_4 (Aldrich) was added to the Al_2Se_3 lumps via a septum and the generated H_2Se gas was passed to the solution via a slow nitrogen flow for about 20 minutes. Depending on the stabiliser the colour of the solution changed due to the formation of CdSe particles (TG: yellow; TGA: orange; MPA: red). The CdSe precursors grew to CdSe nanocrystals under reflux (100°C, 24 hours). For precipitation of the CdSe NCs isopropanol (Fluka) was added. The suspension was centrifuged for 5 minutes at 13000 rpm, the aqueous phase was discarded and the residual solid was dried in an exsiccator for 1 week. This route gave particles with a size of 1 – 2 nm (TG), 2 - 4 nm (TGA) and 3 - 5 nm (MPA).

For comparison cadmium sulphide NCs were prepared with a size distribution of 2 – 4 nm. ⁽¹³¹⁾ 1-thioglycerol (TG, 1.87 ml, 22 mmol, Aldrich) was added to 30 ml of a 80 mM aqueous cadmium sulphate solution ($\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$, Fluka). During constant stirring for 5 minutes ammonium sulphide (12.4 ml, 36 mmol, 20% aqueous solution, Aldrich) was added. An intense yellow solution with yellow precipitation was obtained thereafter, which was centrifuged and dried for 1 week.

Cadmium selenosulphide nanocomposites were prepared according to **route 3**. ⁽¹³²⁾ In specific molar ratios 1:1 to 24:1 (S:Se) cadmium sulphide NCs and selenium powder were suspended in methanol. After 1 hour of stirring methanol was evaporated at 80°C. The resulting $\text{CdS}:\text{Se}$ solid was sintered at 550 °C for 15 minutes. Depending on the molar ratio the colour of the CdS_xSe_y composites ranged from yellow (24:1) to dark violet (1:1).

TiO_2 nanopowder (5 g Aearosil TiO_2 P25, Evonik) was suspended in nitric acid (1 N, Fluka) to prepare a suitable TiO_2 paste. This suspension was heated at 80°C for 24 hours. Afterwards the nitric acid was evaporated and the TiO_2 solid was dried for 3 days at 100°C. Finally the TiO_2 solid was treated with 25 ml water, acetylacetone (2.5 g, 24.97 mmol, Merck), Triton-X-100 (1.25 g, 1.92 mmol, Avocado) and polyethylene oxide (M.W. 100000, Alfa Aesar).

A colourless and clear solution of TiO_2 nanoparticles was prepared as follows. ⁽⁶⁹⁾ Titanium(IV)butoxide (8.5 ml, 0.025 mmol, Aldrich) was dissolved in ethanol (19 ml, Aldrich) and diethanolamine (2 ml, 20.8 mmol, Fluka). Subsequently 19 ml ethanol and 0.5 ml H_2O were added very slowly. The solution was stirred over night.

The SMD technique used for fabrication of QDSC will now be described in detail. For each type of CdSe-NP three different volume ratios of the solid QD-samples were mixed with the TiO₂-suspension (1:1, 1:3 and 1:5 QD:TiO₂). In the case of CdS_xSe_y 70 mg of the solid nanocomposite sample were mixed with 0.5 ml of the TiO₂ suspension. We used aluminoborosilicate glass coated with fluorine doped tin oxide (SnO₂:F) as conducting transparent substrate (resistivity ~ 10 ohm/cm²; Solaronix SA, Switzerland). The active area was masked with scotch tape and was coated with CdSe/TiO₂, CdS/TiO₂ or CdS_xSe_y/TiO₂ suspension by use of a glass scraper and dried at 80 °C for 10 min. After removal of the scotch tape we measured ~11 µm deposit thickness. This primed photoelectrode was sintered in a muffle furnace for ~45 min at 450 °C. A thin platinum layer was spread on the FTO coating of the counter electrode (Platisol; Solaronix SA, Switzerland). Few drops of an aqueous electrolyte mixture of 0.1 M Na₂S (Alfa-Aesar) and 0.01 M Na₂SO₄ (Aldrich) were added to the photoelectrode for reduction of the oxidized QDs. In case of the I-V measurements the active redox couple iodine/iodide (0.1 M lithium iodide (Fluka), 0.05 M iodine (Aldrich), 0.6 M tetrabutylammonium iodide (Aldrich) and 0.5 M 4-tert-butylpyridine (Aldrich) in acetonitrile (Aldrich)) was used. Finally the counter electrode was clamped to the photoelectrode/electrolyte system.

Measurements of the wavelength dependence of the short circuit current (j_{sc}) were carried out in a light-proof box with a 70 W Xenon lamp (Oriol, Germany) and a grating monochromator (Zeiss, Germany) in the spectral range of 300-800 nm at 1 nm resolution. Data were transmitted to a computer and processed there. The light intensity incident on the electrode (I_{inc}) was measured with a power meter (Coherent, USA). The IPCE is defined by the following expression:⁽¹³³⁾

$$IPCE (\%) = \frac{j_{sc} (A/cm^2) \cdot 1240}{\lambda (nm) \cdot I_{inc} (W/cm^2)} \cdot 100 \quad (1)$$

The photocurrent-voltage (I-V) curves were measured using a 120 W Xenon lamp (Oriol, Germany) and a special filter, which was focused to give 100 mW/cm² (1 sun) at Air Mass (AM) 1.5 at the surface of the solar cell. The fill factors ff and overall efficiencies η were calculated according to equations (2) and (3). Here MPP is the “maximum power point” and U_{oc} the open-circuit voltage.⁽⁹³⁾

$$ff = \frac{MPP (W/cm^2)}{j_{sc} (A/cm^2) \cdot U_{oc} (V)} \quad (2)$$

$$\eta (\%) = \frac{j_{sc} (A/cm^2) \cdot U_{oc} (V) \cdot ff}{I_{inc} (W/cm^2)} \cdot 100 \quad (3)$$

Optical absorption spectra of the synthesis products were recorded by using a *Cary 300 UV-Vis spectrophotometer* operated at a resolution of 1 nm. The absorption spectra of the electrodes were measured in a reflection arrangement. The particle size distribution was investigated by Transmission Electron Microscopy (*HITACHI TEM 7500*) at the Max-Planck institute for coal research (MPI Mülheim a.d. Ruhr).

Results and discussion

CdSe NCs synthesized via **route 1** exhibited nearly complete sulphide-selenide exchange with the electrolyte in QDSCs prepared with SMD, see Supplementary Material. We investigated CdSe NCs synthesized via **route 2** for their stability against the electrolyte. Their TEM images are given in figure 2. The size distribution dependent on the stabiliser is shown in the insets of figure 2. Based on our electron microscope images we propose Ostwald ripening to be responsible for the formation of the nanoparticles

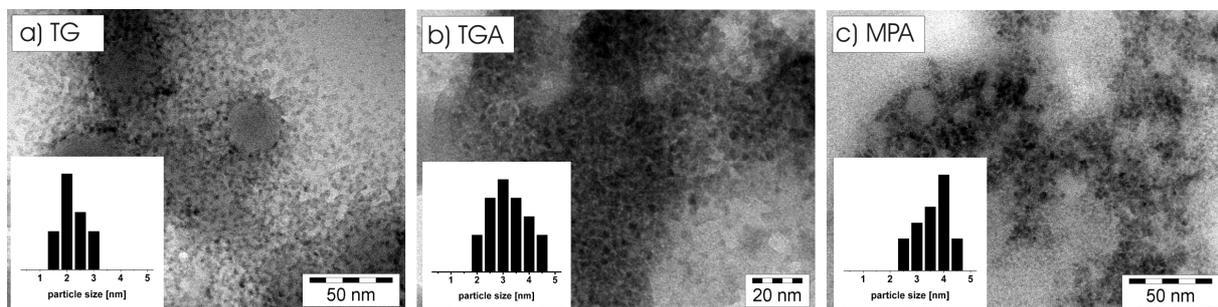


Figure 2. TEM images of CdSe NCs stabilised with three different reagents. Their synthesis is described in the experimental section (**route 2**). The insets indicate the size distribution as obtained from diameter measurements of 20-40 particles. Typical size ranges are 2 nm for the particles stabilised by TG, 2-4 nm by TGA and 4 nm by MPA.

Figure 3 shows the absorption spectra of CdSe NCs protected with different stabilisers in solution. As expected the absorption shifts to the red with increasing particle size.⁽¹³⁴⁾ The size of the CdSe-NP influences the performance of the QDSCs significantly and thus the size distribution is a decisive factor to prepare QDSCs with high efficiencies.

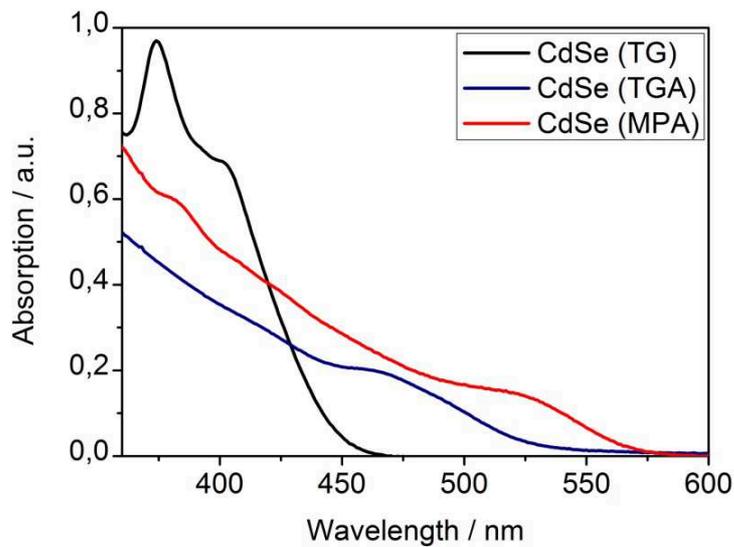


Figure 3. Absorption spectra of CdSe NCs (*route 2*) of different size measured in solution (after 24 hours heating).

For solar cells the absorption of the sintered mixture is more important than the absorption spectra of the QDs in aqueous solution. Figure 4 shows the absorption spectra of the mixtures of TGA-stabilised CdSe NCs with TiO₂ on FTO coated glass as obtained by reflection spectroscopy. The absorption of pure TiO₂ nanoparticles is already subtracted here. Before annealing the characteristic absorption of CdSe/TGA NCs is in the range of 400-600 nm.

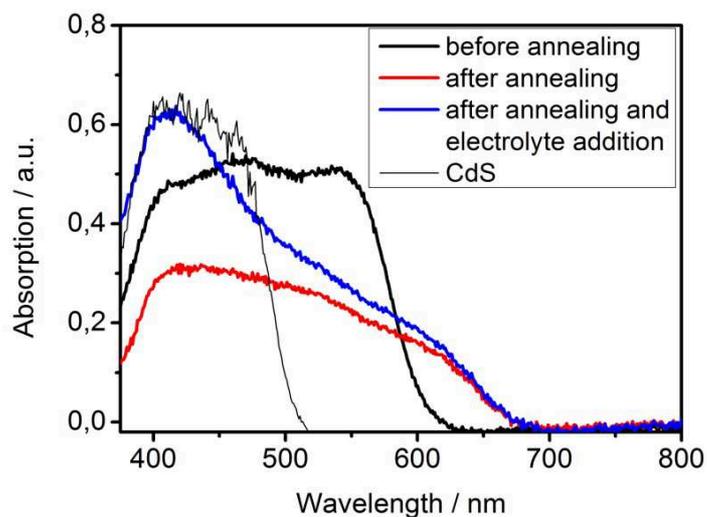


Figure 4. Absorption spectra of CdSe NCs (*route 2*) stabilised by TGA and CdS NCs measured in reflection before or after annealing at 500°C and electrolyte (Na₂S/Na₂SO₄) contact. After contact with the Na₂S/Na₂SO₄ electrolyte only very little selenide-sulphide exchange can be observe.

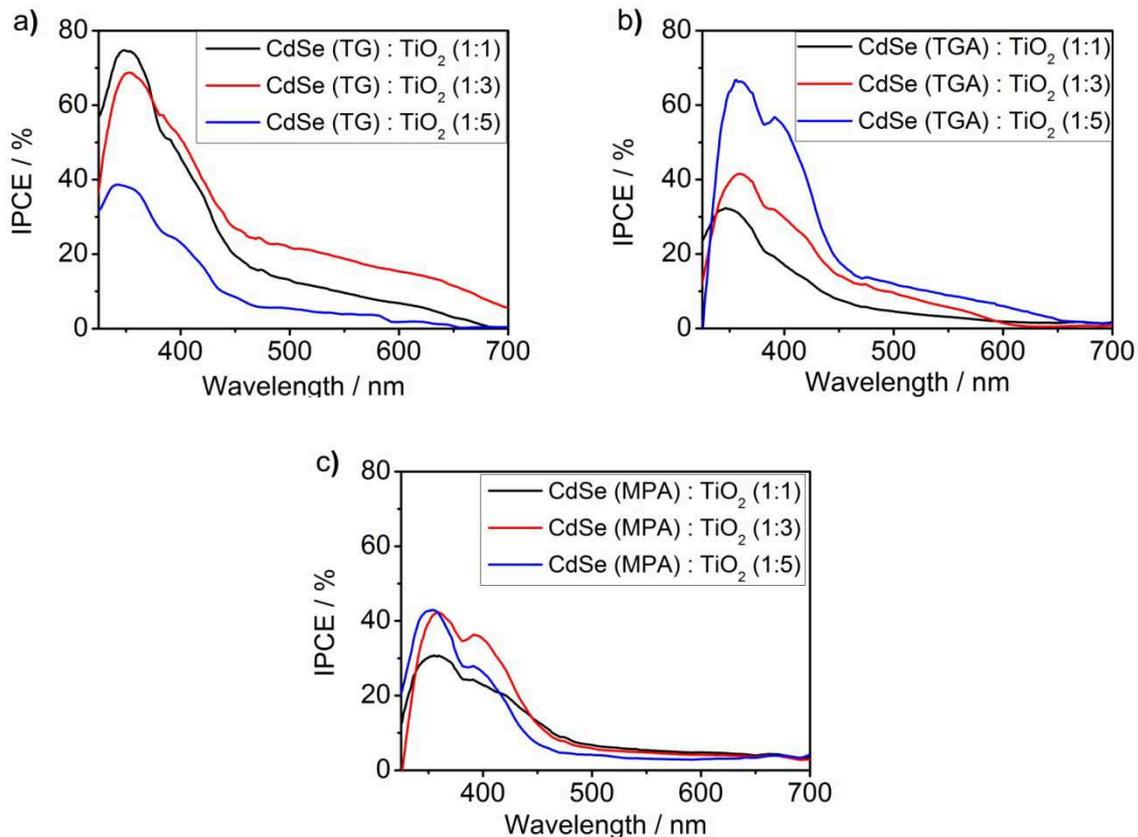


Figure 5. Comparison of the incident photon-to-current efficiencies (IPCE) of CdSe solar cells working with Na₂S/Na₂SO₄ redox couple. CdSe NCs of different size (depending on the stabiliser (a) TG, (b) TGA and (c) MPA (**route 2**)) and different NC/TiO₂ volume ratios of 1:1, 1:3 and 1:5 are used.

After annealing the yellow coloured CdSe/TiO₂ sheets change its colour to purple. In contrast to the reflection spectrum of the CdSe NPs synthesized by **route 1** (figure S3) there is still considerable absorption in the range up to 600 nm. Obviously, after contact with the Na₂S/Na₂SO₄ electrolyte only very little selenide-sulphide exchange takes place. The main difference between **route 1** and **2** is the use of sulphur-containing stabilisers in **route 2**. Probably CdS layer is formed on the surface of **route 2** QDs during the sintering process at 500°C leading to core-shell particles. This CdS layer prevents a large selenide-sulphide exchange. The CdSe particles stabilised by TG and MPA show the same behaviour. Hence **route 2** QDs are promising candidates for SMD coated QDSCs.

Figure 5 displays IPCE curves of CdSe particles stabilised with TG, TGA and MPA in volume ratios of 1:1, 1:3 and 1:5 (CdSe:TiO₂) and Na₂S/Na₂SO₄ as redox couple. The smallest CdSe particles with a size of 2 nm (stabilised with TG) in a 1:1 volume ratio with TiO₂ exhibit the highest IPCE (figure 5a)). In the range of 350 – 450 nm the IPCE reaches a value over 70 %. But for the more interesting range of 500 – 700 nm a volume ratio of 1:3 shows the best result. Here an IPCE of about 20 % is observed. The volume ratio 1:5 is only photoelectrically sensitive up to ~ 470 nm. For TGA as stabiliser the spectra in figure 5b) show an opposite behaviour in the range up to 500

nm. The IPCE increases with increasing volume ratio of TiO₂. A 1:5 volume ratio shows a maximum IPCE of 65 % at ~ 370 nm and 10 – 20 % in the range 450 – 600 nm. Figure 5c) shows IPCEs when MPA stabiliser is used. Volume ratios of 1:3 and 1:5 have IPCE values of 45 % at about 370 nm and 5 - 10 % at 450 – 700 nm. In summary the smaller NCs obtained by use of TG stabiliser show the best IPCE. Probably they are more easily intercalated between the TiO₂ nanoparticles and therefore homogeneously mixed in large quantities with TiO₂. Larger NCs do not fit into the TiO₂ lattice cavities. In larger quantities they form NC layers which electrically isolate TiO₂. Whereas the smallest NCs show the best IPCE their absorption in the visible spectral range is limited due to their size (quantum confinement). We therefore looked for small NCs which absorb further to the red and simultaneously show good temperature and electrolyte stability for effective sintered mixture deposition.

Cadmium selenosulphide CdS_xSe_y nanocomposites proved to be an excellent alternative. Because of their synthesis at 550°C in **route 3** they are stable during the preparation of the CdS_xSe_y/TiO₂ solar cells with SMD. In contrast to CdSe NCs CdS_xSe_y nanocomposites are not soluble in standard solvents. This impedes analysis of their size distribution and composition by TEM. Due to the high affinity of CdS_xSe_y to TiO₂ a part of them however binds to the surface of TiO₂ NPs in a colourless, clear ethanolic TiO₂ solution, see Experiments. Now it is possible to obtain meaningful TEM images. Figure 6 displays images of the CdS₁₂Se₁ particles in contact with TiO₂. The composite particles exhibit a size of about 50 nm. Elemental analysis by local energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) indeed showed that the composite particles contain Ti, Cd, S and Se.

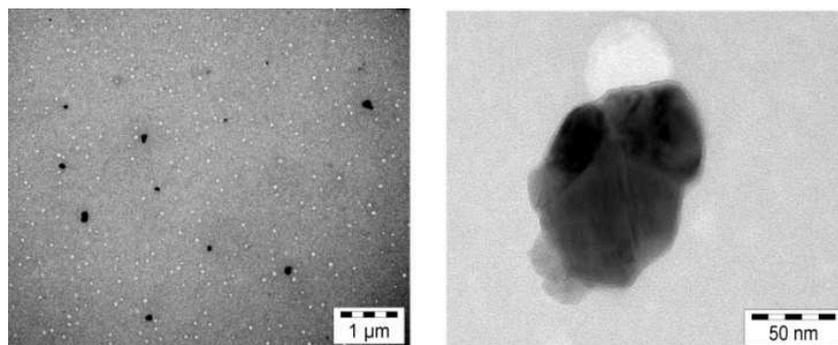


Figure 6. TEM images of CdS₁₂Se₁/TiO₂ nanocomposites obtained from dispersion of CdS₁₂Se₁ QDs in a colourless, clear TiO₂ solution (black spots in the left image; one of the spots is magnified in the right image).

Figure 7 displays the absorption spectra of CdS_xSe_y particles with different S:Se ratios mixed with TiO₂ paste on FTO coated glass as obtained by reflection spectroscopy. The absorption of pure TiO₂ nanoparticles was subtracted. Before sintering (figure 7a)) a broad absorption band in the

range of 400 – 700 nm is observed. In the case of the 6:1 and 12:1 ratios (S:Se) absorption extends up to 800 nm. After annealing at 500°C and contact with the Na₂S/Na₂SO₄ electrolyte the samples still show some absorption up to 800 nm (figure 7b)). Only very little selenide-sulphide exchange could be observed. With increasing ratio of sulfur the absorption spectra are more similar to the spectrum of pure CdS NCs (figure 4). The CdS-NCs exhibit absorption only up to 500 nm.

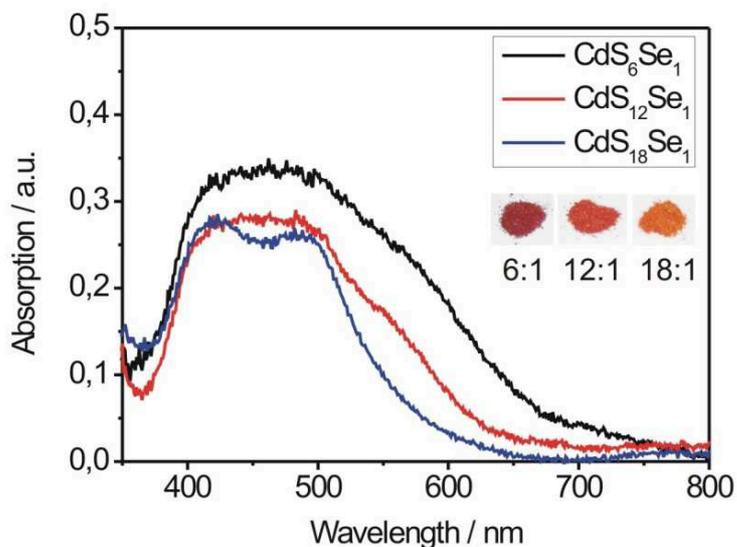


Figure 7 (a). Absorption spectra of CdS_xSe_y particles (*route 3*) of different molar ratios measured in reflection before annealing at 500°C. The inset shows the photograph of three samples with different S:Se molar ratios.

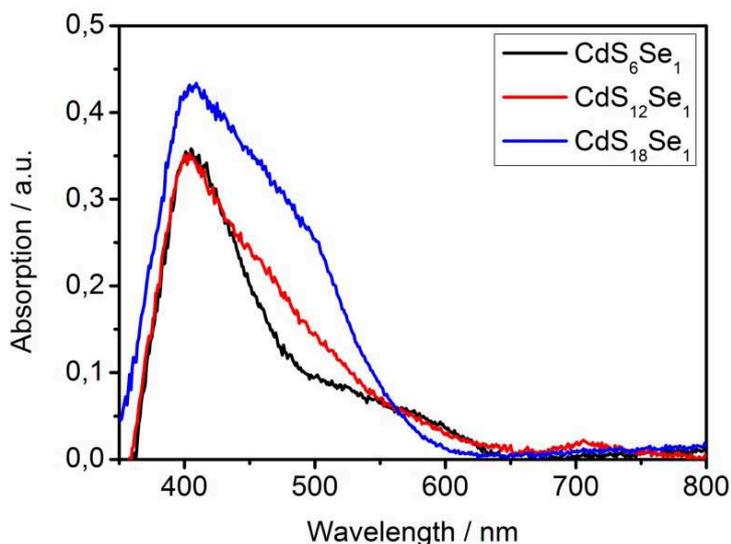


Figure 7 (b). Absorption spectra of CdS_xSe_y NCs (*route 3*) of different molar ratios measured in reflection after annealing at 500°C and electrolyte (Na₂S/Na₂SO₄) contact.

Figure 8 compares the different TiO₂ sensitizers using SMD for cell preparation. Clearly the CdS₆Se₁ sensitizer shows the best results. At shorter wavelengths (400 – 600 nm) an IPCE of ~ 40 % (520 nm) is observed. No single junction CdSe/TiO₂ solar cell shows comparable efficiencies in the range of 500 – 800 nm to the best of our knowledge.

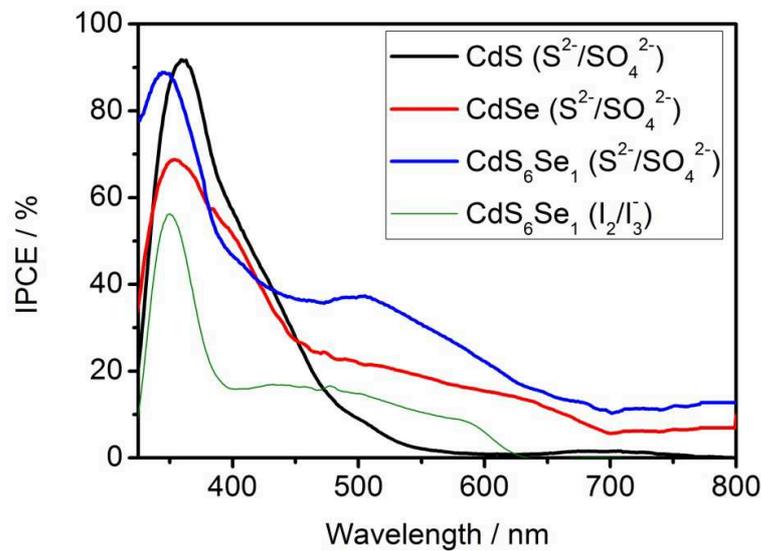


Figure 8. Comparison of the incident photon-to-current efficiencies (IPCE) of CdS₆Se₁, CdSe and CdS sensitized solar cells. A Na₂S/Na₂SO₄ redox couple and in the case of CdS₆Se₁ also I⁻/I₃⁻ were used as electrolyte.

Fig. 8 shows that the sulphide/sulphate electrolyte leads to approximately two times higher IPCE values than the iodide/triiodide electrolyte. When however using sulphide/ sulphate as electrolyte the photocurrent decreases rapidly under irradiation at AM 1.5. A record of the I-V curves is not possible. During the irradiation the sulphate/sulphide electrolyte decomposes. The sheets show yellow coloured parts from elemental sulfur.

Fig. 9 presents the I-V curves of CdS and CdS_xSe_y based QDSCs measured with an iodide/triiodide redox system. The resulting fill factors and overall efficiencies are shown in table 1. Solar cells prepared with CdSe-NP's by using the SMD method show only the typical TiO₂ curve.

Table 1. Photovoltaic performance of QDSCs based on CdS_xSe_y.

QDs	$j_{sc} / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	U_{oc} / mV	ff	$\eta / \%$
CdS	0,26	672	0,47	0,08
CdS ₆ Se ₁	1,38	565	0,34	0,32
CdS ₁₂ Se ₁	1,03	563	0,31	0,20
CdS ₁₈ Se ₁	0,73	567	0,38	0,16
TiO ₂	0,05	53	0,32	0,001

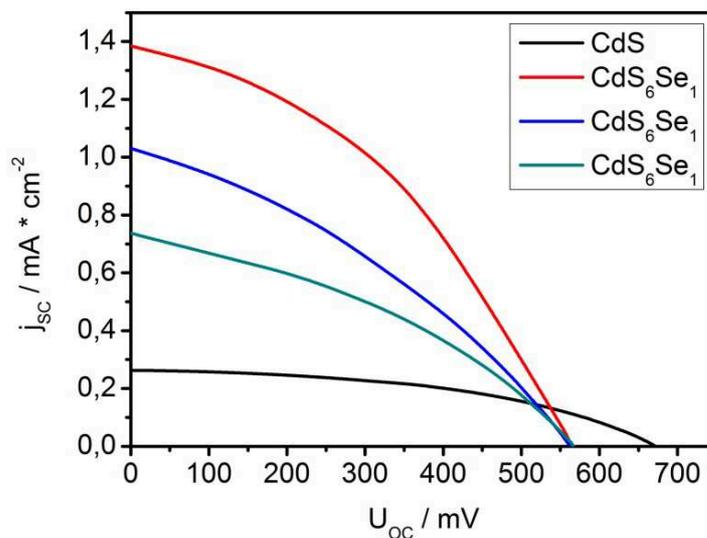


Figure 9. Photocurrent density vs. voltage curves for QDSC's based on CdS- and CdS_xSe_y-NCs with iodide/triiodide electrolyte under irradiation at AM 1.5 simulated solar light (100 mW/cm²).

We have achieved a best efficiency η of 0,32 % with a fill factor of 0,34 for QDSC's based on CdS₆Se₁-NCs and the iodide/triiodide electrolyte. The order of the short-circuit photocurrent densities are in agreement with the trends of the IPCE-values (CdS₆Se₁ > CdSe₁₂Se₁ > CdS₁₈Se₁). The open-circuit photovoltages of these nanocomposites are similar. In comparison with QDSC's based on CdS the overall efficiencies and the photocurrents of CdS_xSe_y sensitized QDSCs are substantially higher because CdS nanoparticles absorb only in a small range of the solar spectrum.

Conclusions

We synthesized thiol-stabilised cadmium selenide nanocrystals by passing selenium hydrogen gas in an aqueous solution of cadmium ions, precipitation and drying in order to get a solid CdSe nanopowder. In contrast to other preparation methods for QDSC we are able to control the ratio between titanium dioxide and CdSe more precisely in a large range by mixing them in defined quantities using SMD. In order to enlarge the absorption range of the solar cells we investigated nanoparticles of CdS_xSe_y type, which are quite promising. The best results were achieved with CdS₆Se₁/TiO₂ solar cells. These cells show reasonable IPCE values up to 800 nm. However, the overall efficiencies of our QDSCs are quite low in comparison with cells, which were prepared by the linker method. Nevertheless our SMD method is a great alternative for unsolvable sensitizers, which are not suitable for the common techniques.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge Dr. Christian W. Lehmann and his group for the implementation of the TEM measurements at the Max-Planck Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr.

Supplementary Material

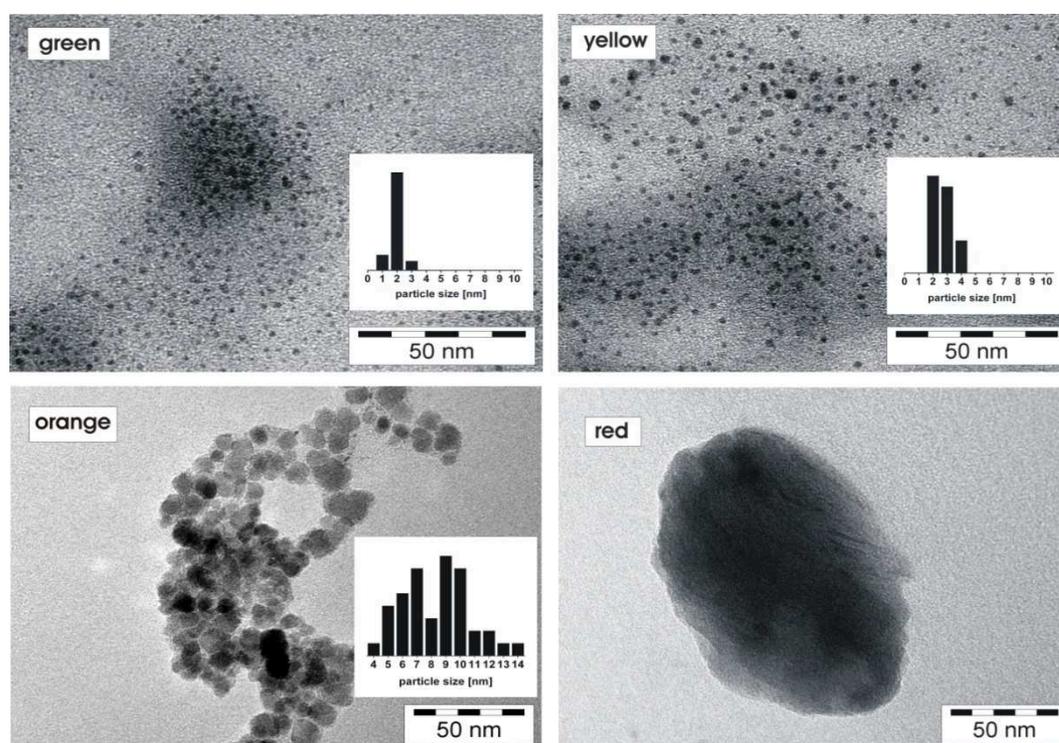


Figure S1. TEM images of CdSe NCs of different size and colour. Their synthesis is described in the experimental section (**route 1**). The insets indicate the size distribution as obtained from diameter measurements of 20-40 particles. Typical size ranges are 1-2 nm for the green fluorescing particles, 2-4 nm for the yellow, 6 – 12 nm for the orange and 30 - >50 nm for the red fluorescing particles.

Figure S1 displays TEM images of the CdSe NCs synthesized as described in the experimental section (**route 1**). The size distributions and fluorescence colours are indicated in the insets of Figure S1.

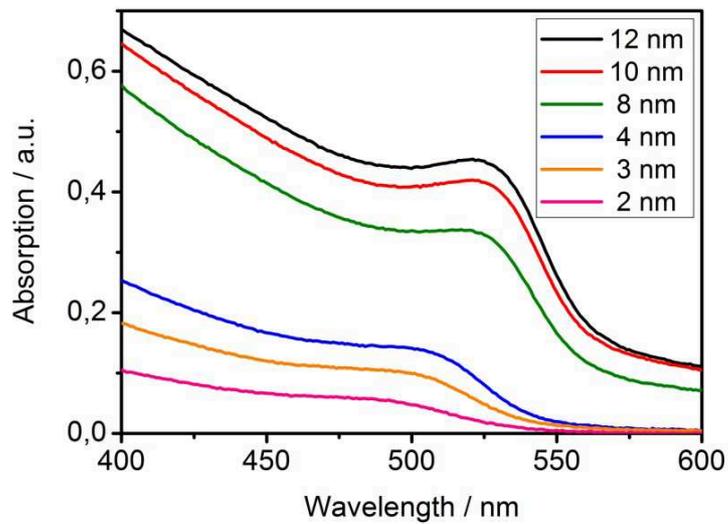
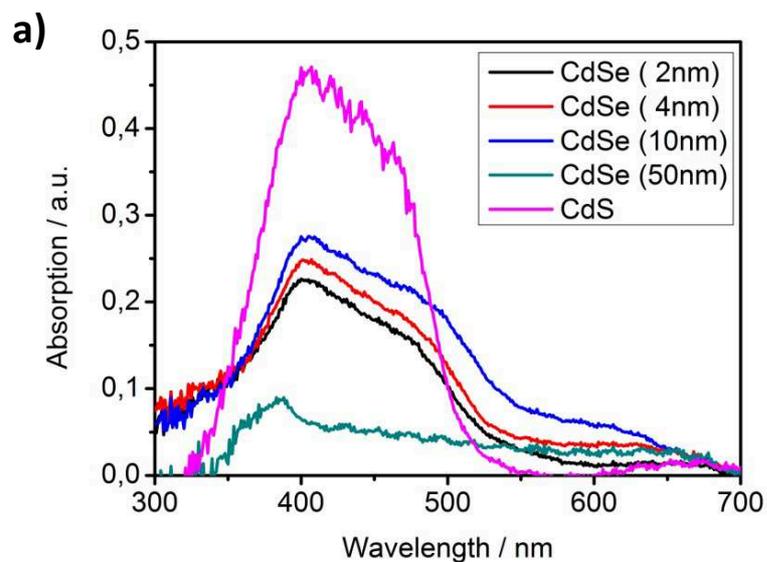


Figure S2. Absorption spectra of CdSe NCs (*route 1*) of different size measured in solution

Figure S2 shows the absorption spectra of the CdSe NCs of different size measured in an aqueous solution. Samples were taken from the same reaction batch at different reaction times. The particles grew with time, so 1-2 nm sized particles are obtained after 1 minute, particles with a size of 30 nm after 2 days. The absorption increases and shifts with larger particles to the red.



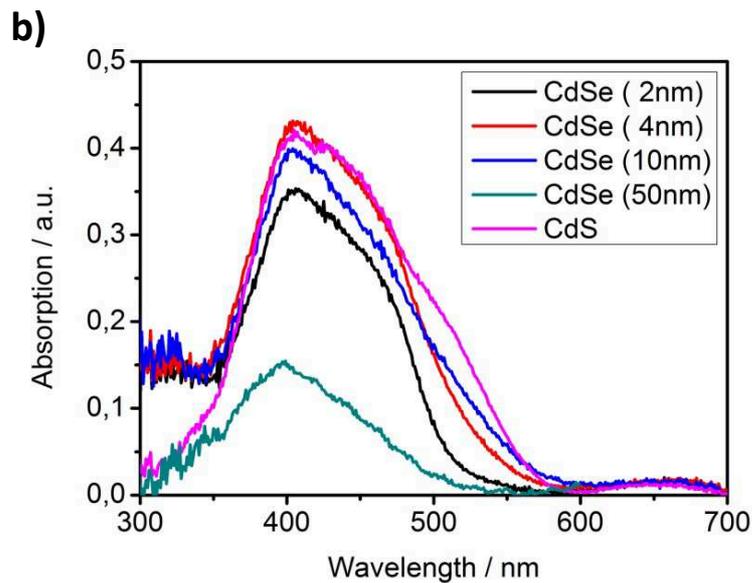


Figure S3. Absorption spectra of CdSe NCs (*route 1*) of different size and CdS NCs measured in reflection (a) before annealing at 500°C and (b) after annealing at 500°C and electrolyte ($\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_4$) contact. Due to $\text{Se}^{2-} \leftrightarrow \text{S}^{2-}$ exchange CdS is the main absorber in a CdSe/ TiO_2 sintered mixture with electrolyte contact.

Figures S3 (a) and (b) show the absorption spectra of mixtures of CdSe NCs of different sizes with TiO_2 on FTO coated glass as obtained by reflection spectroscopy. The absorption of pure TiO_2 nanoparticles is already subtracted here. Figure S3 (a) exhibits the absorption spectra of the samples before annealing at 500°C. The CdSe NCs up to a size of 10 nm show a fairly good absorption in the range from 350 to 650 nm. The CdS NCs which were prepared for comparison have a twice as large absorption in the range 350 – 500 nm compared to the CdSe samples. Figure S3 (b) shows the situation after annealing at 500°C and contact with the $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ electrolyte. All reflection spectra up to a particle size of 10 nm are similar to the CdS spectrum. The emergence of the 400-500 nm band demonstrates that a selenide-sulphide exchange had taken place in the smaller CdSe particles. After sintering the TiO_2/CdSe sheets was colourless and they change to yellow upon addition of the electrolyte was visible to the naked eye. Presumably SeO_2 was formed and evaporated during the annealing at 500°C. The remaining cadmium ions reacted with the electrolyte to CdS. From these results we expect CdS to be the main TiO_2 -photosensitizer at >400 nm.

Figure S4 displays IPCE curves with CdSe particles of different size (*route 1*) in volume ratios of 1:1, 1:3 and 1:5 ($\text{CdSe}:\text{TiO}_2$) and $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ as redox couple. For smaller particle sizes (green and yellow samples) IPCE increases with increasing volume ratio of NCs while larger particles (orange and red samples) show an opposite behaviour. This can be explained by an easier

intercalation of the smaller NCs between the TiO₂ nanoparticles. Therefore these particles can be mixed homogeneously in great quantities into the TiO₂ using the SMD procedure. Larger NCs do not fit into the free space between the TiO₂ particles. In larger quantities they form NC layers which electrically isolate TiO₂. The smallest CdSe particles of size 1-2 nm in a 1:1 volume ratio with TiO₂ exhibit the largest IPCE of about 40 % with a photoelectrical sensitivity up to $\lambda \sim 500$ nm.

In figure S5 the best IPCE spectrum of the TiO₂/CdSe samples is compared with a TiO₂/CdS solar cell. The IPCE spectral developing reflects the wavelength dependence of the CdS absorption in figure S3 (a) pointing again to CdS $\text{Se}^{2-} \leftrightarrow \text{S}^{2-}$ exchange and CdS as main sensitizer in a CdSe/TiO₂//Na₂S,Na₂SO₄ solar cell fabricated by sintered mixture coating. Synthesis of CdSe QDs via **route 1** is therefore not suitable for SMD and we used **route 2** synthesis for further work, see paper.

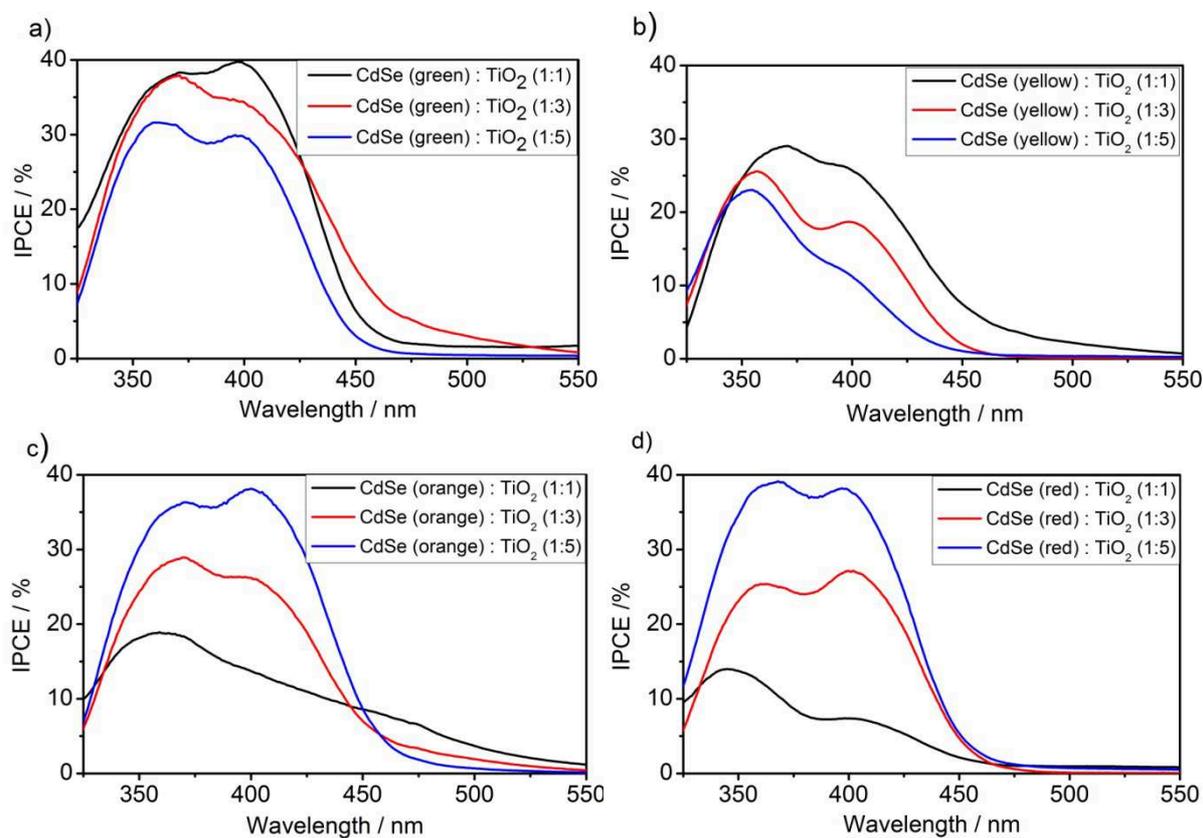


Figure S4. Comparison of the incident photon-to-current efficiencies (IPCE) of CdSe solar cells working with Na₂S/Na₂SO₄ redox couple and CdSe NCs of different size (**route 1**). NC/TiO₂ volume ratios of 1:1, 1:3 and 1:5 are used.

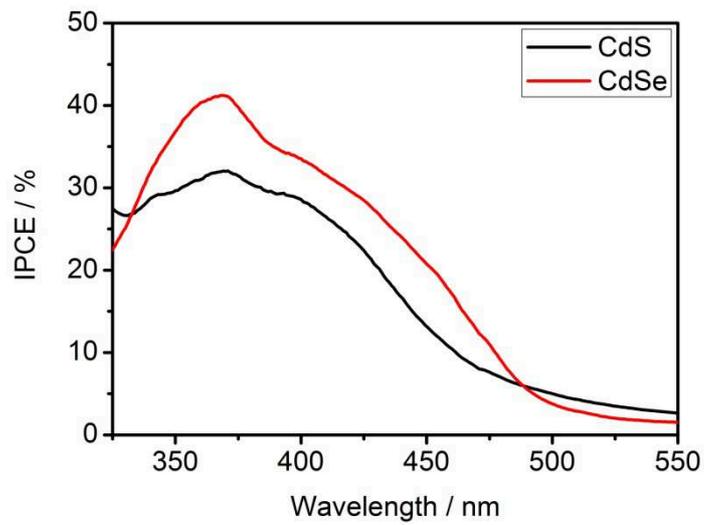


Figure S5. Comparison of the incident photon-to-current conversion efficiencies (IPCE) of CdSe and CdS solar cells working with a $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ redox couple, 1-2 nm NCs and 1:1 NC/ TiO_2 volume ratio. Due to $\text{Se}^{2-} \leftrightarrow \text{S}^{2-}$ exchange CdS is the main sensitizer in a CdSe/ TiO_2 // Na_2S , Na_2SO_4 solar cell fabricated by sintered mixture coating of the photocathode.

6.2 Phenothiazinyl Rhodanylidene Merocyanines for Dye-Sensitized Solar Cells

Tim Meyer ^a, Daniel Ogermann ^b, Andrea Pankrath ^a, Karl Kleinermanns ^{b*} and Thomas J.J. Müller ^{a*}

(to be published in 2012)

Abstract

Phenothiazinyl rhodanylidene acetic acid merocyanine dyes with variable substitution pattern on the peripheral benzene ring were synthesized in good to excellent yields by Knoevenagel condensation of the corresponding phenothiazinyl aldehydes and rhodanine-*N*-acetic acid. The electronic properties were investigated by cyclic voltammetry, absorption and fluorescence spectroscopy. Electron releasing substitution leads to an appreciable lowering of the oxidation potential, bathochromic shift of the absorption band and minimization of the emission quantum yield. Not least as a consequence of these properties, the compounds are interesting for use as chromophores in dye-sensitized solar cells (DSSC). DSSCs were constructed and successfully tested by determining the characteristic parameters such as incident-photon-to-electron conversion efficiency (IPCE), fill factor (FF) and overall efficiency.

Introduction

Merocyanines^{(135), (136), (137)} are unsymmetrical and highly dipolar and they have adopted a central role among Do–Acc dyes. In particular, merocyanines are well-suited to self-organize in mesoscopic and macroscopic morphologies,⁽¹³⁸⁾ and therefore, they have become increasingly important as absorbing chromophores in dye-sensitized solar cells (DSSC)⁽¹⁰⁷⁾ for photovoltaics with a wide range of donor auxochromes. For several reasons, phenothiazines,^{(139), (140)} a class of tricyclic nitrogen–sulfur heterocycles with a broad pharmaceutical profile,^{(141), (142), (143), (144), (145), (146), (147), (148)} are particularly intriguing as redox active donor systems. They possess low and highly reversible first-oxidation potentials^{(139), (140), (149)} with a pronounced propensity to form stable radical cations,^{(150), (151), (152), (153), (154), (155)} and their redox and fluorescence properties can be tuned.^{(156), (157), (158)} Furthermore, the

^a Heinrich-Heine-University, Institute of Organic Chemistry I, Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf, Germany.

Fax: (+49) 211 8114324 ; Tel: (+49) 211 8112299; E-mail: thomasjjmueller@uni-duesseldorf.de

^b Heinrich-Heine-University, Institute of Physical Chemistry I, Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf, Germany.

Fax: +49- 211-81-12179; Tel: +49-211-81-12100; E-mail: kleinermanns@uni-duesseldorf.de

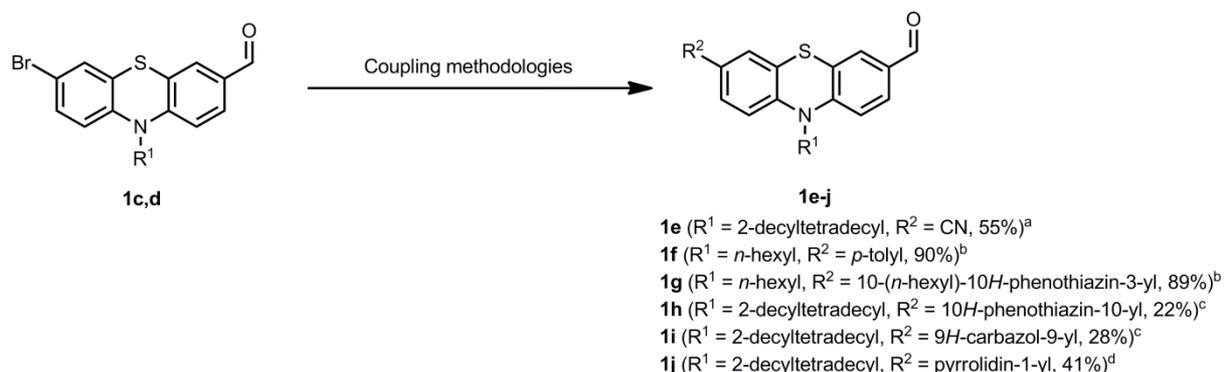
inherent folded conformation of phenothiazine⁽¹⁵⁹⁾ with a folding angle of 158.5°, which can be transformed into a stable radical cation with a planar conformation and excellent delocalization,⁽¹⁶⁰⁾ qualifies phenothiazine-based Do–Acc chromophores as excellent models for redox-switchable merocyanines. In addition, phenothiazine derivatives with extended π -conjugated substituents often display intense luminescence upon UV/Vis excitation with remarkable Stokes shifts that might be due to solvent relaxation and, in part, to geometry changes in the excited state. As a consequence, the favorable electronic properties of phenothiazines have led to applications as electrophore probes in supramolecular assemblies^{(161), (162), (163), (164), (165), (166)} for photoinduced electron transfer (PET) and sensor studies, and as electron-donor components in material scientific investigations such as electrically conducting charge-transfer composites,^{(167), (168), (169), (170), (171)} polymers,^{(172), (173)} Do–Acc arrangements,^{(174), (175), (176), (177), (178)} and also as chromophores in dye-sensitized photovoltaic cells.⁽⁸⁰⁾ As part of our program to synthesize and study oligophenothiazines,^{(156), (157), (158), (179), (180), (181), (182), (183)} we have just recently disclosed a general and modular synthetic access to phenothiazinyl merocyanine dyes with variable substitution patterns on the peripheral benzene ring and *N*-methyl rhodanylidene or 2,3-dioxindanylidene as acceptor units.⁽¹⁸⁴⁾ All these merocyanines revealed a reversible redox behavior that stems from the phenothiazinyl centered oxidation to give stable radical cations. Based upon an excellent correlation of the oxidation potentials with Hammett σ_p parameters, it was not only possible to shift and predictably fine-tune the first oxidation, but also to correlate a remote substituent effect on the luminescence efficiency. Electro-optical absorption, absorption and emission spectroscopy in conjunction with time-dependent DFT computations on selected synthetic model systems rationalize the peculiar highly polar excited state behavior of phenothiazinyl merocyanines. Besides a pronounced emissive solvatochromism all merocyanines of the series reveal large Stokes shifts caused by large dipole moment changes upon excitation from the ground to the excited state. Here, we report the syntheses, structures, and properties of electron-rich phenothiazinyl rhodanylidene acetic acid merocyanines and investigation of their use and performance in the organic solar cells as sensitizing dyes.

Results and Discussion

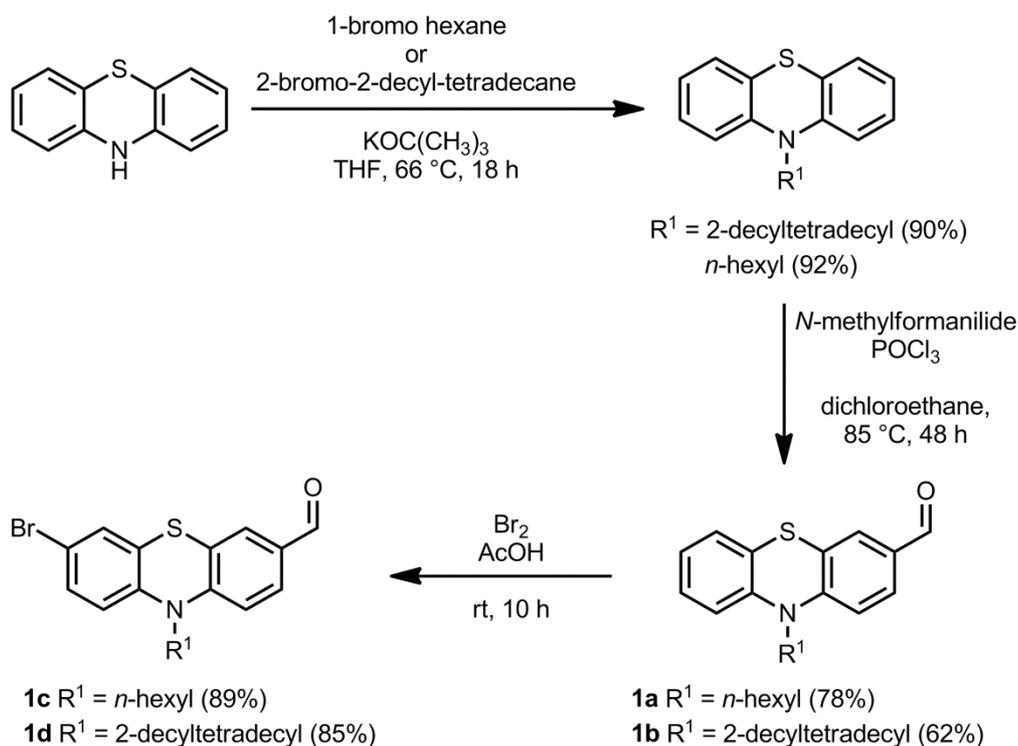
Synthesis

The key reaction for the synthesis of electron-rich phenothiazinyl merocyanines is the Knoevenagel condensation of the corresponding phenothiazinyl carbaldehydes **1** and rhodanine *N*-acetic acid in acetic acid in the presence of ammonium acetate as a catalyst.⁽¹⁸⁴⁾ The 7-substituted phenothiazinyl carbaldehydes **1e–j** are accessible via cross-coupling methodologies, such as Suzuki-Miyaura coupling,

Beller cyanation, or Buchwald-Hartwig- and Ullmann-*N*-arylations, from the *N*-alkyl 7-bromo-3-formyl phenothiazines **1c** and **1d** as key intermediates (Scheme 1). The latter are synthesized in three steps starting from phenothiazine by alkylation, Vilsmeier-Haack formylation and bromination (Scheme 2). For increasing the solubility a 2-decyltetradecyl substituent, the so called “dovetail”, was chosen as side chain. The “dovetail bromide” required for the alkylation can be obtained by bromination of the corresponding alcohol with *N*-bromo succinimide in the presence of triphenylphosphane.

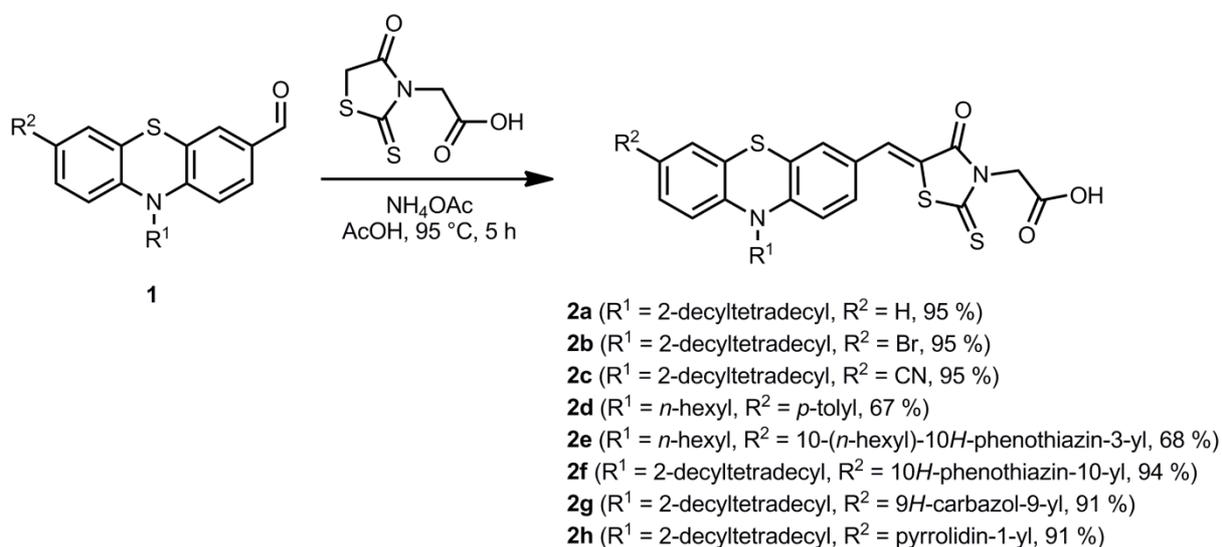


Scheme 1. Synthesis of *N*-alkyl 7-substituted 3-formyl phenothiazines **1e-j** (^aBeller cyanation: Pd(OAc)₂, dppf, K₄[Fe(CN)₆], Na₂CO₃, NMP, 120 °C, 18 h. ^bSuzuki coupling: Pd(PPh₃)₄, (hetero)aryl boronate, K₂CO₃, DME, H₂O, 95 °C, 10 h. ^cBuchwald-Hartwig coupling: Pd(dba)₂, HP(*t*-Bu)₃BF₄, sec. amine, NaOC(CH₃)₃, dry 1,4-dioxane, 110 °C, 26 h. ^dUllmann coupling: CuI, *L*-proline, sec. amine, K₂CO₃, dry DMSO, 100 °C, 24 h).



Scheme 2. Synthesis of *N*-alkyl 7-bromo-3-formyl phenothiazines **1c** and **1d**.

With various *N*-alkyl 3-formyl phenothiazines **1** in hand Knoevenagel condensation with rhodanine acetic acid as the methylene active condensation partner gave rise to the formation of various electron-rich phenothiazinyl rhodanylidene acetic acid merocyanines **2** in good to excellent yields as red to violet solids (Scheme 3).



Scheme 3. Synthesis of electron-rich phenothiazinyl rhodanylidene acetic acid merocyanines **2**.

The structures of all merocyanines **2** were unambiguously assigned by ^1H and ^{13}C NMR, UV/Vis and IR spectroscopy, mass spectrometry, and combustion analysis. Interestingly, although two geometrical isomers for the newly formed double bonds can be expected, the appearance of single sets of the signals in the NMR spectra indicates the stereoselective formation of the *Z*-isomers in all cases. Previously, the stereoselectivity was additionally corroborated by X-ray structure analysis of two phenothiazinyl merocyanine derivatives.⁽¹⁸⁴⁾

Photophysical Properties

The phenothiazinyl rhodanylidene acetic acid merocyanine dyes **2a-f** display four distinct broad, unstructured absorption bands in the UV/Vis region at 252–269, 294–307, 358–366, and 462–503 nm (Table 1, Figure 1). In case of dye **2g** an additional band appears at 343 nm instead of the first band, while dye **2h** displays only three absorption bands at 271, 374 and 536 nm. As shown before by comparison of phenothiazinyl rhodanylidene merocyanines, and *N,N*-diethyl- and *N,N*-diphenylaniline model systems, the longest wavelength absorption arises from the aniline-rhodanylidene merocyanine substructure, whereas the phenothiazinyl specific bands are found at higher energies.⁽¹⁸⁴⁾ A closer look at the spectroscopic data shows a strong dependence of the

location of the low-energy absorption bands and their corresponding molar extinction coefficients on the electronic nature of the substituents at the peripheral benzene ring of the phenothiazine. While derivatives with electron-withdrawing groups absorb at higher energies and show their largest molar extinction coefficients at the longest wavelength maxima, electron-donating groups exhibit a deviant behavior. The unsubstituted dye **2a** reveals its longest wavelength absorption at 478 nm, which shifts in the presence of a nitrile acceptor to 462 nm, and bathochromically in case of donor substituted dyes. By choosing C-bonded phenothiazine or N-bonded pyrrolidine as donor-fragments (**2e**, **2h**), even a shift of 30 or almost 60 nm to 536 nm is possible. At the same time the molar extinction coefficients of the short wavelength maxima increase strongly, while those of the longest wavelength band drop only slightly in comparison to the unsubstituted derivative. Sterically demanding donor-fragments, such as N-bonded phenothiazine or carbazole (**2f**, **2g**), show no effect on the location of the absorption bands, which can be explained by an out-of-plane rotation of these substituents resulting in the generation of two non-communicable π -systems. The appearance of a new broad absorption band at 343 nm in the spectrum of dye **2g** supports this argumentation, because it is in accord with absorption spectra of N-alkylated carbazoles.⁽¹⁸⁵⁾ All dyes **2** reveal more or less intense fluorescence and show large Stokes shifts ($\Delta\tilde{\nu}$) in a range from 5300–6000 cm^{-1} , which represents a peculiar and characteristic behavior of many phenothiazine based chromophores (Figure 2). Noticeably, dye **2f** shows only a small shift of 3500 cm^{-1} , what can be ascribed to its low-energy absorption. The broad, unstructured emission bands display maxima at 630–688 nm, depending on the substitution pattern.

Table 1. Absorption and emission properties^a of the dyes **2**.

dye	Absorption ^b $\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm] ($\epsilon \cdot 10^3$ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$])	Emission ^c $\lambda_{\text{max,em}}$ [nm] (Φ_f) ^d	Stokes shift $\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] ^e
2a	252 (18), 305 (14), 366 (14), 478 (20)	651 (0.01)	5600
2b	256 (28), 297 (20), 361 (21), 473 (29)	643 (0.05)	5600
2c	265 (18), 297 (21), 363 (16), 462 (22)	630 (0.21)	5800
2d	269 (29), 303 (25), 358 (19), 471 (23)	655 (<0.01)	6000
2e	265 (36), 307 (16), 359 (24), 503 (18)	688 (<0.01)	5300
2f	258 (62), 300 (22), 359 (19), 472 (24)	636 (<0.01)	5500
2g	294 (33), 343 (17), 363 (17), 478 (22)	657 (<0.01)	5700
2h	271 (31), 374 (22), 536 (18)	659 (<0.01)	3500

^aAbsorption and emission spectra were measured in CH_2Cl_2 , $T = 293$ K, ^bRecorded in CH_2Cl_2 at $c(\mathbf{2}) = 10^{-3}$ M. ^cRecorded in CH_2Cl_2 at $c(\mathbf{2}) = 10^{-6}$ M. ^dDetermined with 4-dicyanomethylene-2-methyl-6-[*p*-(dimethylamino)styryl]-4H-pyran (DCM) as a standard in DMSO, $\Phi_f = 0.78$. ^e $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\text{max,abs}} - 1/\lambda_{\text{max,em}}$.

However the emission intensity as reflected by the fluorescence quantum yields varies significantly with the peripheral benzo substituent on the phenothiazine. The electron-deficient substituted merocyanines **2b-c** exhibit the highest quantum yields of 5 and 21 % in this series. Increasing the electron density significantly quenches the fluorescence. While the derivative with the electronically neutral hydrogen (**2a**) shows a fluorescence quantum yield of 1 %, for donor-substituted phenothiazinyl merocyanines the yield even decreases considerably.

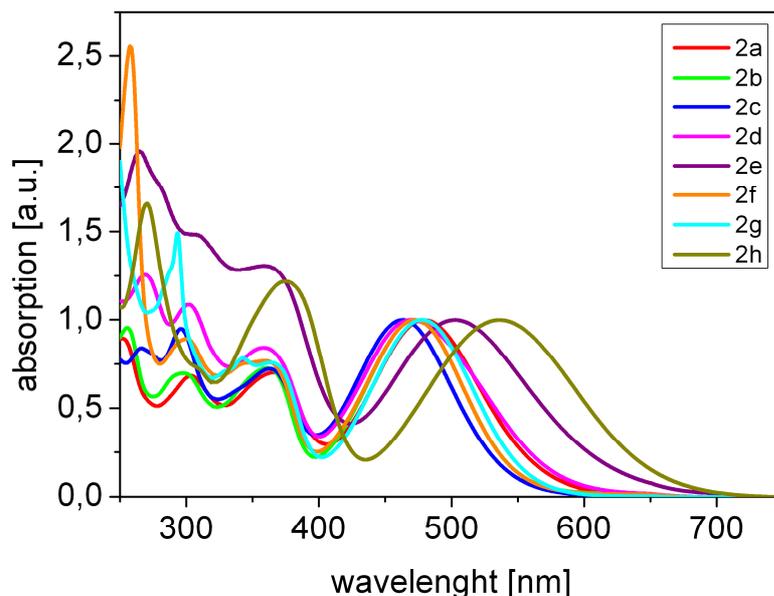


Figure 1. Normalized absorption spectra of **2**. Recorded in CH_2Cl_2 at $T = 293 \text{ K}$ (a.u. = arbitrary units).

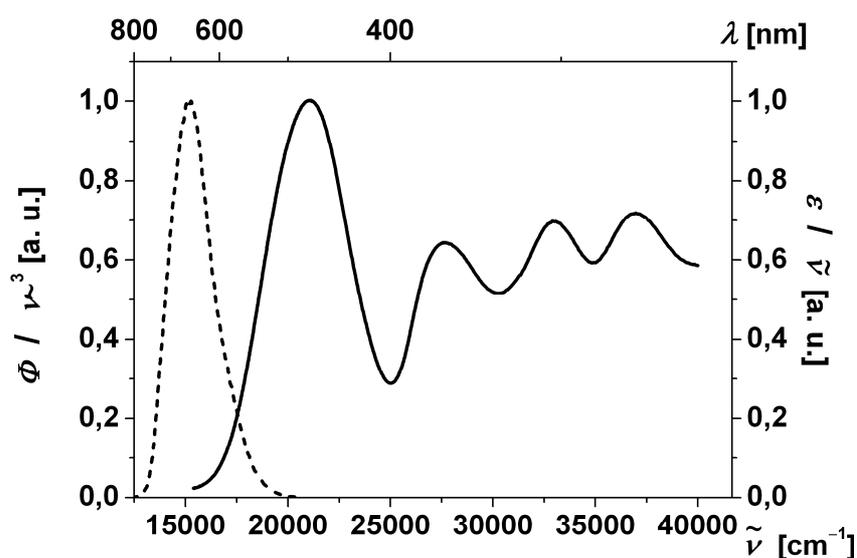


Figure 2. Absorption (solid line) and emission (dashed line) of compound **2d**. Recorded in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, excitation wavelength $\lambda_{\text{exc}} = 471 \text{ nm}$ (a.u. = arbitrary units).

Electrochemical Properties

The cyclic voltammograms of the dyes **2** exhibit two, in the case of **2e** three, reversible oxidations, typical of phenothiazine derivatives (Table 2). Their potential strongly depends on the electronic nature of the substituent of the peripheral benzene ring. The nitrile substituted derivative as the most electron-deficient dye shows the first oxidation wave at 1116 mV, i.e. anodically shifted compared to the unsubstituted dye **2a**. The second oxidation presumably lies outside the measurement range of dichloromethane. In contrast, electron-rich substituents reduce the oxidation potentials significantly. In the case of phenothiazine as donor fragment (**2e**) the decrease is 200 mV, or even the double by using pyrrolidine (**2f**). The linear correlation of the oxidation potential of the phenothiazinyl merocyanines with the Hammett substitution parameter σ_p , as previously discussed,⁽¹⁸⁴⁾ seems to proceed at strongly electron pushing substituted dyes. The sterically loaded derivatives **2f** and **2g** are out of ordinary because these compounds are distinguished with comparable high first oxidation potentials of 719 and 926 mV, respectively. A closer look at the absorption behavior and literature measurements gives the evident explanation; the dyes exhibit in a twisted conformation. Both π -systems subsist orthogonally to each other, wherefore there is no communication in the electronic ground state within the bonded fragments. The detected potentials accord with the measurements of the corresponding *N*-alkylated donor fragments ($E_{O,phenothiazine}^{0/+1} = 701 \text{ mV}$,⁽¹⁸⁶⁾ $E_{O,carbazole}^{0/+1} = 930 \text{ mV}$ ⁽¹⁸⁷⁾). With the help of the photophysical and the electrochemical measurement data, we are able to appreciate the HOMO and LUMO energy levels of the synthesized dyes (Table 2). In connection with the fixed energy potentials of a typical DSSC, the standard potential for the conducting band (CB) of TiO_2 to NHE: $E_{CB} = -0.5 \text{ V}$, and for the iodide/triiodide (I^-/I_3^-) redox couple to NHE: $E = 0.53 \text{ V}$, we can prepare a schematic energy diagram (Figure 4). In order to ensure a satisfied performance of the solar cell, a high energy HOMO level, below the redox potential, and a low energy LUMO level, above the Fermi energy of the semiconductor, are required to assure a low energy absorption, uninhibited charge transitions and an easy oxidizability of the dye. These requirements are given for all dyes. While the HOMO energy level, which correlates directly with the measurements of the cyclovoltammetry, shows the pre-discussed influence of the electronic nature of the substituents, the LUMO level is less influenced. In general, electron donating groups increase, whereas electron withdrawing groups decrease the accordant value.

Table 2. Cyclovoltammetric data^a and electrochemical properties of the dyes **2**.

dye	$E_0^{0/+1}$ [mV] ^b	$E_0^{+1/+2}$ [mV] ^b	$E_0^{+2/+3}$ [mV] ^b	$E_{1/2}^{0/+1}$ vs. NHE [V] ^c	$E_{1/2}^{+1/+2}$ vs. NHE [V] ^c	$E_{1/2}^{+2/+3}$ vs. NHE [V] ^c	E_{0-0} [eV] ^d	$E(S^+/S^*)$ vs. NHE [V] ^e
2a	898	1563	-	1.10	1.76	-	2.13	-1.03
2b	970	1614	-	1.17	1.81	-	2.16	-0.99
2c	1116	.*	-	1.31	-	-	2.24	-0.93
2d	792	1443	-	0.99	1.64	-	2.24	-1.25
2e	686	873	1477	0.88	1.07	1.68	2.03	-1.15
2f	719	1095	-	0.92	1.29	-	2.21	-1.29
2g	926	1400	-	1.12	1.60	-	2.03	-0.91
2h^f	423	1044	-	0.62	1.24	-	1.99	-1.37

^aRecorded in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $\nu = 100$ mV s⁻¹, electrolyte: [Bu₄N][PF₆], Pt working electrode, Pt counter electrode, Ag/AgCl reference electrode. ^b $E_0 = (E_{pa} - E_{pc})/2$ with Fc/Fc⁺. ^c $E_{1/2}$: E_0 vs NHE (E_0 (3M KCl/Ag/Ag⁺) = 0.198 V vs. NHE). ^d E_{0-0} was determined from the cross-section of absorption and emission spectra. ^eThe excited state oxidation potential $E(S^+/S^*) = E_{1/2}^{0/+1} - E_{0-0}$. ^f1,1'-Dimethylferrocen was used as an internal standard.

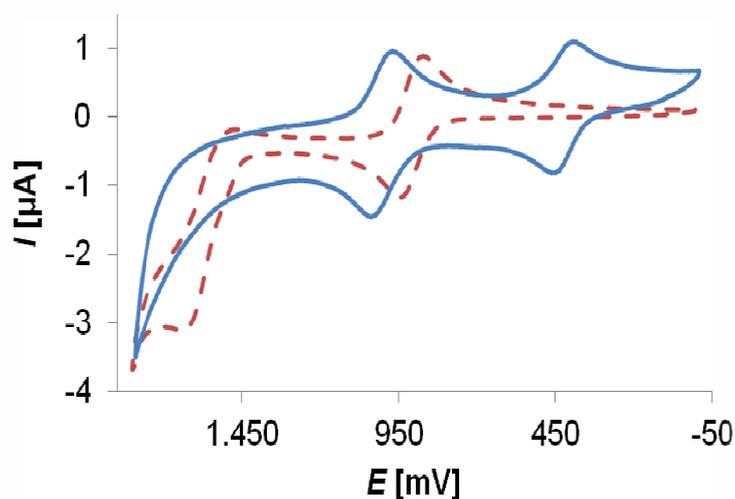

Figure 3. Cyclic voltammogram of dye **2h** (solid line) and **2a** (dashed line) (recorded in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $\nu = 100$ mVs⁻¹, electrolyte: [Bu₄N][PF₆], Pt working electrode, Pt counter electrode, Ag/AgCl reference electrode).



Figure 4. Schematic energy level diagram (HOMO – LUMO) for the dyes **2a-h**.

Photovoltaic Devices and Solar Cell Performance

In order to test the dyes **2a-h** as sensitizers in DSSCs, solar cells with nanocrystalline TiO_2 were prepared. The exact preparation is demonstrated in the experimental part and the results, together with the standard **N3** (*cis*-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II)), are summarized in Table 3. The absorption spectra of the adsorbed dyes on the TiO_2 surface are shown in Figure 5. They are similar to the absorption spectra of the dyes in solution. The main difference is the broadening of the longest wavelength band. The absorption extends from 370- 800 nm compared to 400-700 nm for the dyes in solution. Due to the adsorption on the TiO_2 surface the harvesting of solar light is thus increased. Two reasons could be possible to explain the observed broadening. At first the energy of the π^* level is lowered due to the interaction of the carboxylic acid with the Ti^{4+} ions on the TiO_2 surface. The increased electron delocalization of the π^* level leads to a bathochromic shift of the absorption spectra. Furthermore dye aggregation and excimer formation (J-aggregates) can lead to a broadening of the absorption.⁽¹⁸⁸⁾

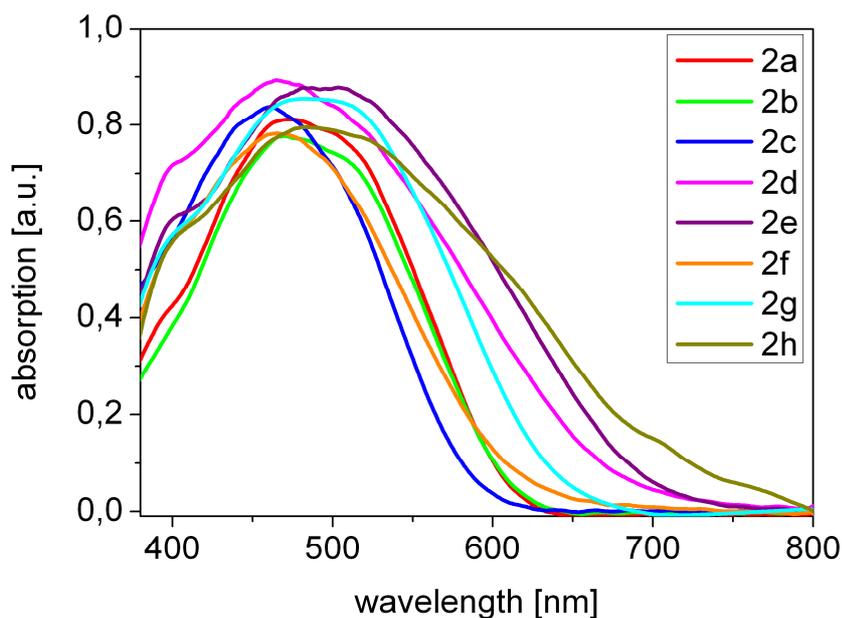


Figure 5. Absorption spectra of the dyes **2** on TiO₂ surface measured in reflection arrangement. The absorption of pure TiO₂ nanoparticles was subtracted.

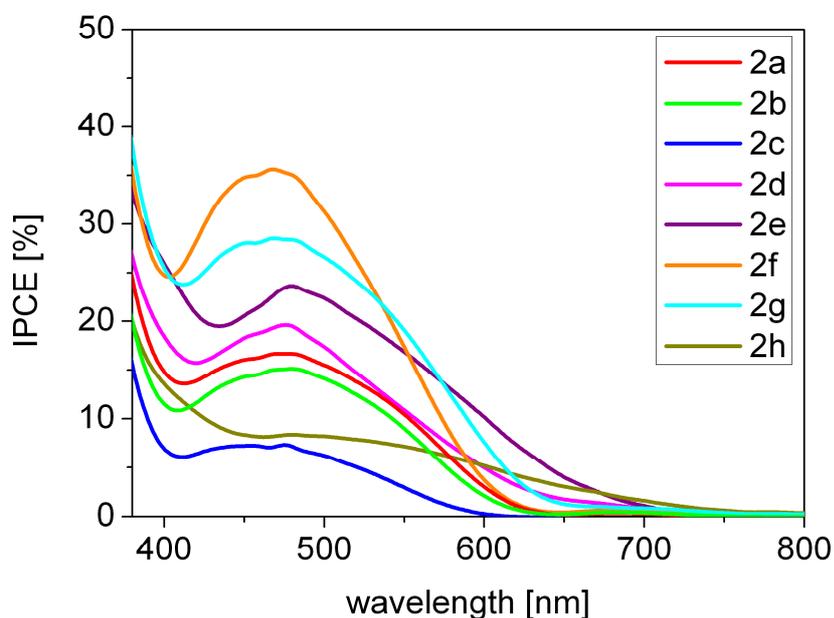


Figure 6. Spectra of the incident photon-to-current conversion efficiencies (IPCE) obtained for nanocrystalline TiO₂ solar cells sensitized by the dyes **2a-h**.

Figure 6 shows the IPCE (Incident photo-to-current conversion efficiency) spectra of the DSSCs. Only moderate IPCEs from 8 % (**2c**) to 37 % (**2f**) were achieved at the absorption maximum of the dyes. One possible reason is a rather low efficiency of electron injection in the conducting band of TiO₂. The photophysical and electrochemical analysis is in line with the measured IPCEs. According to the

absorption spectra, the dyes **2e**, **2g** and **2h** should show the best IPCE values at long wavelengths up to 700 nm. In the case of **2e** we measure efficiencies of 5 % at 650 nm. The highest IPCE value (at about 470 nm) shows the dye **2f**. In this spectral range the dye exhibits its absorption maximum with a relative high molar extinction coefficient of $24000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. At first view the low IPCE value of **2h** surprises as it has the lowest oxidation potential of all dyes and highest absorption in the visible spectral range. Hence electron detachment should be quite easy and efficient. The explanation is given by the tendency of this dye to form aggregates, resulting in low efficiencies.

The solar cells sensitized with the dyes **2a-h** show moderate short circuit photocurrent densities j_{sc} from 1.07 (**2c**) to 4.46 (**2e**) mA/cm^2 and reasonable fill factors in the range 0.51 - 0.65 (Figure 7). Figure 4 indicates that all energetic positions of the excited state oxidation potential (LUMO) are more negative than the edge of the TiO_2 conduction band (-0.5 V vs. NHE⁽¹⁸⁹⁾). An electron injection from the LUMO of the dyes into the conducting band can take place. The oxidized dyes can be regenerated by accepting electrons from the iodide/triiodide electrolyte, because the ground state (HOMO) of all used dyes are sufficiently more positive than the potential of the electrolyte ($E^0 = 0.53 \text{ V}^{(78)}$). The dye **2e** sensitized SC achieves the best overall conversion efficiency (η) of 1.9 %, see Table 3. The energetic positions of HOMO (0.88 V) and LUMO (-1.15 V) and the broad absorption up to 700 nm (extended conjugated π -system) enhance the photovoltaic performance. Keeping in mind that the efficiency of a DSSC prepared from the standard **N3** with the preparation technique described in section 4 was 4.1 %, we achieved reasonable 46 % of this value using **2e** as sensitizer. The SC sensitized with dye **2f** shows a similar efficiency (1.8 %). In this case the absorption extends only to 630 nm. However dye **2f** has the highest IPCE-values of all investigated dyes (37 % at 470 nm). The dyes **2c** and **2h** represent a group of sensitizers which are not suitable for DSSCs. The overall efficiencies of 0.5 % (**2h**) and 0.4 % (**2c**) are too low. Dye **2c** features a strong electron withdrawing substituent (cyano group) at the donor part of the molecule. The decreased electron density in the phenothiazine moiety hinders the oxidation of the dye and efficient charge transfer. As stated before, aggregation of dye **2h** is observed during preparation of the DSSC as indicated by the opacity of the solution and precipitation. The precipitated dye in the pores of the TiO_2 film decreases the yield of charge carrier injection so that only low conversion efficiencies are obtained. The neutral substitution (-H) of dye **2a** results in a DSSC overall efficiency of 0.7 %. The photocurrent lies in the range between the values of DSSCs based on sensitizers with strong electron push or pull moieties. The bromide substituted dye **2b** achieves similar solar cell efficiencies ($\eta = 0.6 \%$) as dye **2a**. Probably because of the marginally larger bathochromic shift of **2a** ($\lambda_{\text{abs}}(\text{max}) = 478 \text{ nm}$ (**2a**), 473 nm (**2b**)) and its lower fluorescence quantum yield the efficiencies of dye **2a** sensitized SCs are higher than those of dye **2a** sensitized SCs.

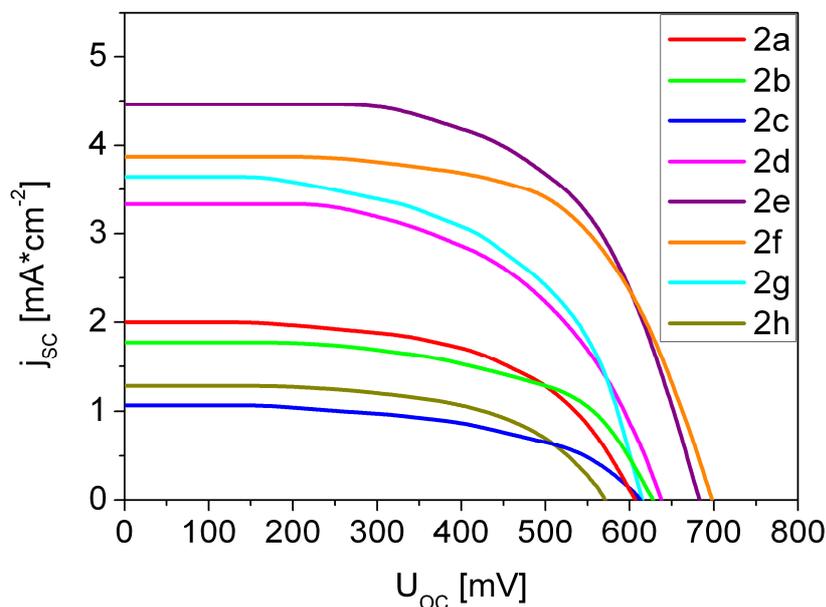


Figure 7. Photocurrent density vs. voltage curves of DSSCs based on the dyes **2** with iodine/iodide electrolyte under irradiation at AM 1.5 simulated solar light (100 mW cm^{-2}).

Table 3. Photovoltaic performance DSSCs based on the dyes **2**.

dye	j_{sc} [$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$]	U_{oc} [mV]	ff	η [%]
2a	2.00	607	0.58	0.7
2b	1.77	627	0.59	0.6
2c	1.07	613	0.53	0.4
2d	3.33	638	0.57	1.2
2e	4.46	683	0.60	1.9
2f	3.87	698	0.65	1.8
2g	3.64	615	0.57	1.3
2h	1.28	575	0.58	0.5
N3	11.73	690	0.51	4.1

Measured under irradiation with AM 1.5 G simulated solar light (100 mW cm^{-2}) at room temperature, $13 \mu\text{m}$ of film thickness, 0.78 cm^2 of working area. The concentrations of the dyes are 0.2 mM in CH_2Cl_2 and of the electrolyte 0.6 M tetrabutylammonium iodide (TBAI), 0.1 M lithium iodide, 0.05 M iodine and 0.5 M 4-*tert*-butylpyridine (TBP) in 5 mL of acetonitrile.

Conclusion

A series of new phenothiazinyl rhodanylidene acetic acid merocyanine dyes were successfully synthesized and characterized by photophysical and electrochemical analysis. The dyes exhibit a distinct donor- π -acceptor behavior comprising phenothiazine derivatives as an electron donor and rhodanylidene acetic acid as an electron acceptor. Electron-rich or electron-deficient substituents in the phenothiazine moiety modify the physical and chemical properties of the system. An electron-rich substituent like a second phenothiazinyl group (dye **2e**) decreases the first oxidation potential ($E_0^{0/+1} = 686$ mV (**2e**)) compared to the unsubstituted phenothiazine and an efficient intramolecular charge transfer can take place. An electron withdrawing group, e.g. a cyanide group (dye **2c**), reduces the electron density in the phenothiazine donor, which hinders oxidation of the dye ($E_0^{0/+1} = 1116$ mV (**2c**)). The substituent also influences the absorption region of the synthesized dyes. A pronounced conjugated π -system shifts the absorption to the red. The electron deficient merocyanines **2b-c** exhibit the highest fluorescence quantum yields in this series (5 and 21%). However, a higher electron density in the phenothiazine part quenches the fluorescence significantly. These properties are favorable for a possible application as sensitizer in DSSCs. The obtained efficiencies (IPCE and overall efficiencies) are in good agreement with the photophysical and electrochemical results. The best performance sensitizer dye **2e** ($\eta = 1.9$ %) corresponds to 46 % of the performance of a DSSC prepared with the standard dye **N3** under our experimental conditions. As expected the sensitizer **2c** leads to a low DSSC efficiency ($\eta = 0.5$ %). Beside the energetic properties the tendency to form aggregates affects the efficiencies of the DSSCs. Dye **2h** has the lowest oxidation potential of all dyes ($E_0^{0/+1} = 423$ mV). Hence it should be quite easy to oxidize, but its aggregation results in low efficiencies ($\eta = 0.4$ %). Furthermore, the steric constitution of the substituent influences the characteristics of the dyes. In the case of the dyes **2f** and **2g** the substituent is rotated out of the plane of the chromophore and conjugation is thus prevented.

The use of phenothiazine based building blocks as sensitizers has several distinct advantages over other sensitizers. At first the synthesis of phenothiazinyl rhodanylidene acetic acid merocyanine dyes with various substituents is easier, more efficient compared, and less expensive than the commonly used metal (e.g. ruthenium) complexes. The flexible substitution of the donor or the acceptor moieties, whereby the energetic positions of HOMO and LUMO can be adjusted exactly, is a great advantage of these sensitizers.

Our results show impressively the systematic optical and electrochemical behavior of these compounds. The development of one-pot routes to synthesize other merocyanine dyes with electron-rich substituents in favorable steric constitutions as well as optimal energetic positions of HOMO and LUMO, and their application as sensitizers in DSSCs will be subject of further research.

Experimental

Chemicals. Reagents, catalysts, ligands, and solvents were purchased reagent grade from Aldrich, ABCR, TCI, and ACROS, and used without further purification. DMSO was dried and distilled from CaH_2 under argon atmosphere. 2-Bromo-2-decyl-tetradecane,⁽¹⁹⁰⁾ 10-hexyl-10*H*-phenothiazine,⁽¹⁵⁶⁾ 10-hexyl-10*H*-phenothiazine-3-carbaldehyde (**1a**),^{(191), (192)} and 7-bromo-10-hexyl-10*H*-phenothiazine-3-carbaldehyde (**1c**)⁽¹⁹³⁾ were prepared according to literature procedures. Column chromatography: silica gel 60, mesh 70-230, Macherey-Nagel. TLC: silica gel plates 60 F₂₅₄, Merck.

Instrumentation. The ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra were obtained on a Bruker Avance DRX 500 or AV III 300. Chemical shifts δ are reported in ppm relative to deuterated solvents (CD_2Cl_2 , THF-d_8 , acetone- d_6 , or DMSO-d_6). The assignments of quaternary C, CH, CH_2 , and CH_3 signals were made by using DEPT spectra. The absorption spectra of the dyes **2** in solution were recorded on an 84252 A Diode Array UV-vis spectrometer by Hewlett-Packard. Fluorescence measurements were carried out with a Perkin Elmer LS55 fluorescence spectrometer. Cyclic voltammetry experiments were performed under argon in dry and degassed CH_2Cl_2 at room temperature and at scan rates of 100, 250, 500 and 1000 mVs^{-1} using an electrochemical workstation (hardware: E&G Princeton Applied Research, model; software: E&G Princeton Applied Research, PowerSuite Revision 2.12.1263A). The electrolyte was Bu_4NPF_6 (0.025 M). The working electrode was a 1 mm platinum disk, the counter electrode was a platinum wire, and the reference electrode was an Ag/AgCl electrode. The potentials were corrected to the internal standard of Fc/Fc^+ in CH_2Cl_2 ($E_0^{0/+1} = 450 \text{ mV}$).

Preparation of the DSSCs. TiO_2 nanopowder (5 g Aerosil TiO_2 P25, Evonik) was suspended in nitric acid (1 N, Fluka) to prepare a suitable TiO_2 paste. This suspension was heated at $80 \text{ }^\circ\text{C}$ for 24 hours.⁽⁷⁴⁾ Afterwards the nitric acid was evaporated and the TiO_2 solid was dried for 3 days at $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Finally the TiO_2 solid was treated with 25 mL of water, acetylacetone (2.5 g, 24.97 mmol, Merck), Triton-X-100 (1.25 g, 1.92 mmol, Avocado) and polyethylene oxide (M.W. 100000, Alfa Aesar).⁽⁴⁰⁾

We used aluminoborosilicate glass coated with fluorine doped tin oxide ($\text{SnO}_2:\text{F}$) as conducting transparent substrate (resistivity $\sim 10 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-2}$; Solaronix SA, Switzerland). The active area was masked with scotch tape and was coated with TiO_2 suspension by use of a glass scraper and dried at $80 \text{ }^\circ\text{C}$ for 10 min. After removal of the scotch tape we measured $\sim 11 \text{ } \mu\text{m}$ deposit thickness. This primed photo electrode was sintered in a muffle furnace for $\sim 45 \text{ min}$ at $450 \text{ }^\circ\text{C}$. The cooled TiO_2 electrode was immersed in dye solution (0.2 mM in CH_2Cl_2) for 24 hours at room temperature. A thin platinum layer was spread on the FTO coating of the counter electrode (Platisol; Solaronix SA, Switzerland). Few

drops of the active redox couple iodine/iodide (0.1 M lithium iodide (Fluka), 0.05 M iodine (Aldrich), 0.6 M tetrabutylammonium iodide (Aldrich), and 0.5 M 4-tert-butylpyridine (Aldrich) in acetonitrile (Aldrich)) were added to the photoelectrode for reduction of the oxidized dyes. Finally the counter electrode was clamped to the photoelectrode/electrolyte system.⁽⁸⁰⁾

Measurements of the DSSCs. Measurements of the wavelength dependence of the short circuit current (j_{sc}) were carried out in a light-proof box with a 70 W Xenon lamp (Oriel, Germany) and a grating monochromator (Zeiss, Germany) in the spectral range of 300-800 nm at 1 nm resolution. Data were transmitted to a computer and processed there. The light intensity incident on the electrode (I_{inc}) was measured with a power meter (Coherent, USA). The IPCE is defined by the following expression:⁽¹³³⁾

$$\text{IPCE (\%)} = \frac{j_{sc} (\text{A/cm}^2) \cdot 1240}{\lambda (\text{nm}) \cdot I_{inc} (\text{W/cm}^2)} \cdot 100 \quad (1)$$

The photocurrent-voltage (I - V) curves were measured using a 120 W Xenon lamp (Oriel, Germany) and a special filter, which was focused to give 100 mW/cm² (1 sun) at Air Mass (AM) 1.5 at the surface of the solar cell. The fill factors ff and overall efficiencies η were calculated according to equations (2) and (3). Here MPP is the “maximum power point” and U_{oc} the open-circuit voltage.⁽⁹³⁾

$$ff = \frac{\text{MPP (W/cm}^2\text{)}}{j_{sc} (\text{A/cm}^2) \cdot U_{oc} (\text{V})} \quad (2)$$

$$\eta (\%) = \frac{j_{sc} (\text{A/cm}^2) \cdot U_{oc} (\text{V}) \cdot ff}{I_{inc} (\text{W/cm}^2)} \cdot 100 \quad (3)$$

Optical absorption spectra of the synthesis products were recorded by using a Cary 300 UV-Vis spectrophotometer operated at a resolution of 1 nm. The absorption spectra of the electrodes were measured in a reflection arrangement.

Synthesis

10-(2-Decyl-tetradecyl)-10H-phenothiazine. 10H-Phenothiazine (9.00 g, 45.2 mmol) and potassium *tert*-butoxide (5.73 g, 51.1 mmol) were dissolved in 100 mL of dry THF and stirred for 70 min at room temperature. Then, 2-bromo-2-decyl-tetradecane (31.9 g, 76.4 mmol) was added to the resulting, dark brown solution and the mixture was heated to reflux for 18 h. After cooling to room temperature, the reaction mixture was filtered through a short pad of silica gel, which was washed several times with THF. The solvents were removed *in vacuo* and the crude product was

chromatographed on silica gel (*n*-hexane) to give 21.81 g (90 %) of 10-(2-decyl-tetradecyl)-10*H*-phenothiazine as a colorless oil. ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ 0.89 (t, *J* = 6.9 Hz, 6 H), 1.17-1.43 (m, 40 H), 1.91-2.00 (m, 1 H), 3.73 (d, *J* = 6.8 Hz, 2 H), 6.88-6.94 (m, 4 H), 7.11-7.18 (m, 4 H). ¹³C NMR (125.5 MHz, CD₂Cl₂): δ 14.5 (two CH₃), 23.3 (two CH₂), 26.8 (two CH₂), 29.93 (CH₂), 29.95 (CH₂), 30.0 (two CH₂), 30.18 (two CH₂), 30.20 (CH₂), 30.24 (two CH₂), 30.27 (CH₂), 30.5 (two CH₂), 32.1 (two CH₂), 32.5 (two CH₂), 35.0 (CH), 52.0 (CH₂), 166.5 (two CH), 122.8 (two CH), 126.3 (two C_{quat}), 127.7 (two CH), 127.9 (two CH), 146.4 (two C_{quat}). MALDI-TOF MS *m/z* = 535.3. UV/vis λ_{max} (ε) [nm] = 258 (3400), 311 (6000). IR (film): ν̄ [cm⁻¹] = 2925 (m), 2852 (m), 2345 (w), 1923 (w), 1594 (m), 1572 (m), 1485 (m), 1459 (s), 1339 (m), 1285 (m), 1250 (s), 1128 (w), 1106 (w), 1039 (m), 926 (w), 848 (w), 748 (s), 726 (m), 625 (w). Anal. calcd. for C₃₆H₅₇NS (535.9): C 80.68, H 10.72, N 2.61; Found: C 81.02, H 11.02, N 2.67.

10-(2-Decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazine-3-carbaldehyde (1b). 10-(2-decyl-tetradecyl)-10*H*-phenothiazine (7.63 g, 14.3 mmol), and *N*-methylformanilide (1.9 mL, 15.6 mmol) were dissolved in 14 mL of dry 1,2-dichloroethane and the reaction mixture was cooled to 0 °C. Phosphorus oxychloride (1.6 mL, 17.7 mmol) dissolved in 3 mL of 1,2-dichloroethane was added drop wise within 4 h to the reaction mixture. The reaction was heated to reflux temperature for 48 h. Then, after cooling to room temperature, 90 mL of an aqueous solution of sodium acetate (40 wt%) was added and the resulting biphasic reaction mixture was stirred for 3 h. The aqueous layer was extracted several times with small amounts of diethyl ether. The combined organic fractions were dried with anhydrous sodium sulfate and the solvents were removed *in vacuo*. The residue was chromatographed on silica gel (*n*-hexane/diethyl ether 25:1) to give 4.67 g (58 %) of compound **1b** as a yellow oil. ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ 0.89 (t, *J* = 7.0 Hz, 6 H), 1.16-1.44 (m, 40 H), 1.93-2.01 (m, 1 H), 3.80 (d, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 6.93 (dd, *J* = 0.7, 8.2 Hz, 1 H), 6.96 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H), 6.98 (dt, *J* = 1.1, 7.5 Hz, 1 H), 7.15 (dd, *J* = 1.5, 7.7 Hz, 1 H), 7.19 (dt, *J* = 1.5, 7.5 Hz, 1 H), 7.59 (d, *J* = 1.9 Hz, 1 H), 7.65 (dd, *J* = 1.9, 8.4 Hz, 1 H), 9.79 (s, 1 H). ¹³C NMR (125.5 MHz, CD₂Cl₂): δ 14.5 (two CH₃), 23.3 (two CH₂), 26.7 (two CH₂), 29.93 (CH₂), 29.95 (CH₂), 30.0 (two CH₂), 30.16 (two CH₂), 30.19 (CH₂), 30.23 (two CH₂), 30.27 (CH₂), 30.5 (two CH₂), 32.0 (two CH₂), 32.50 (CH₂), 32.51 (CH₂), 35.2 (CH), 52.4 (CH₂), 166.2 (CH), 117.3 (CH), 124.1 (CH), 125.5 (C_{quat}), 126.7 (C_{quat}), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.8 (CH), 130.4 (CH), 131.8 (C_{quat}), 144.7 (C_{quat}), 152.0 (C_{quat}), 190.4 (CH). MALDI-TOF MS *m/z* = 563.31. UV/vis λ_{max} (ε) [nm] = 276 (19000), 289 (20000), 383 (8000). IR (film): ν̄ [cm⁻¹] = 2924 (s), 2854 (s), 2721 (w), 2170 (w), 1695 (s), 1587 (m), 1574 (m), 1557 (m), 1494 (m), 1463 (s), 1416 (m), 1376 (m), 1344 (m), 1309 (w), 1288 (w), 1198 (m), 1149 (w), 1102 (m), 898 (w), 816 (w), 747 (m), 690 (w). Anal. calcd. for C₃₇H₅₇NOS (563.9): C 78.80, H 10.19, N 2.48; Found: C 78.60, H 10.37, N 2.49.

7-Bromo-10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazine-3-carbaldehyde (1d). Bromine (0.8 mL, 15.4 mmol) dissolved in 2 mL of acetic acid was added quickly to a solution of 10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazine-3-carbaldehyde (**1b**) (8.70 g, 15.4 mmol) in 30 mL of glacial acetic acid. The reaction mixture was stirred at room temperature for 10 h. Then, an oversaturated aqueous solution of Na₂CO₃ was added, and the mixture was stirred for another 2 h. The resulting green reaction mixture was extracted several times with diethylether. The combined organic layers were dried with anhydrous sodium sulfate, and the solvents were removed *in vacuo*. The residue was chromatographed on silica gel (*n*-hexane/diethylether 30:1) to give 8.69 g (88 %) of compound **1d** as a yellow viscous oil. ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ 0.88 (t, *J* = 7.0 Hz, 6 H), 1.20-1.44 (m, 40 H), 1.89-1.98 (m, 1 H), 3.75 (d, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 6.78 (d, *J* = 8.6 Hz, 1 H), 6.96 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H), 7.26 (d, *J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.28 (dd, *J* = 2.3, 8.6 Hz, 1 H), 7.59 (d, *J* = 1.9 Hz, 1 H), 7.66 (dd, *J* = 1.9, 8.4 Hz, 1 H), 9.79 (s, 1 H). ¹³C NMR (125.5 MHz, CD₂Cl₂): δ 14.5 (two CH₃), 23.3 (two CH₂), 26.7 (two CH₂), 29.93 (CH₂), 29.95 (CH₂), 30.0 (two CH₂), 30.15 (two CH₂), 30.19 (CH₂), 30.23 (two CH₂), 30.27 (CH₂), 30.4 (two CH₂), 31.9 (two CH₂), 32.50 (two CH₂), 35.1 (CH), 52.6 (CH₂), 166.1 (C_{quat}), 116.4 (CH), 118.5 (CH), 126.0 (C_{quat}), 127.8 (C_{quat}), 128.9 (CH), 130.3 (CH), 130.6 (CH), 130.8 (CH), 132.1 (C_{quat}), 144.0 (C_{quat}), 151.6 (C_{quat}), 190.3 (CH). MALDI-TOF MS *m/z* = 641.30. UV/vis λ_{max} (ε) [nm] = 247 (19000), 276 (24000), 292 (16000), 329 (5000), 383 (7000). IR (film): ν̄ [cm⁻¹] = 3368 (w), 2925 (s), 2853 (s), 2725 (m), 1695 (s),

1595 (s), 1557 (m), 1456 (s), 1416 (m), 1393 (m), 1337 (m), 1306 (m), 1271 (m), 1198 (s), 1156 (m), 1104 (m), 868 (w), 814 (m), 741 (m), 656 (w), 636 (w), 554 (w). Anal. calcd. for C₃₇H₅₆BrNOS (642.8): C 69.13, H 8.78, N 2.18; Found: C 69.52, H 9.08, N 2.06.

10-(2-Decyltetradecyl)-7-formyl-10H-phenothiazine-3-carbonitrile (1e). Anhydrous Na₂CO₃ (0.33 g, 3.11 mmol), K₄[Fe(CN)₆] (0.29 g, 0.79 mmol) (ground to a fine powder and dried under vacuum), Pd(OAc)₂ (7.00 mg, 0.03 mmol), 1,1'-bis(diphenylphosphanyl)ferrocene (35.0 mg, 0.06 mmol) and 7-bromo-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazine-3-carbaldehyde (**1d**) (2.00 g, 3.11 mmol) were dissolved in 3 mL of *N*-methylpyrrolidinone under an argon atmosphere and the reaction mixture was stirred at 125 °C for 14 h. After cooling to room temperature, the solution was diluted with deionized water, a saturated aqueous solution of Na₂SO₃, and dichloromethane. The aqueous phase was extracted several times with small portions of dichloromethane, and the combined organic phases were washed with brine and dried with anhydrous sodium sulfate, and the solvents were removed *in vacuo*. The residue was chromatographed on silica gel (*n*-hexane/ethyl acetate 30:1 to 10:1) to give 1.04 g (55 %) of compound **1e** as a yellow viscous oil. ¹H NMR (500 MHz, acetone-d₆): δ 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 6 H), 1.16-1.49 (m, 40 H), 1.96-2.03 (m, 1 H), 4.02 (d, *J* = 7.3 Hz, 2 H), 7.26 (d, *J* = 8.6 Hz, 1 H), 7.28 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H), 7.54 (d, *J* = 1.9 Hz, 1 H), 7.62 (dd, *J* = 1.9, 8.5 Hz, 1 H), 7.67 (d, *J* = 1.9 Hz, 1 H), 7.79 (dd, *J* = 1.9, 8.4 Hz, 1 H), 9.88 (s, 1 H). ¹³C NMR (125.5 MHz, acetone-d₆): δ 14.5 (two CH₃), 23.4 (two CH₂), 26.7 (two CH₂), 30.2 (three CH₂), 30.35 (CH₂), 30.36 (CH₂), 30.39 (CH₂), 30.41 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.6 (two CH₂), 31.9 (two CH₂), 32.7 (two CH₂), 35.5 (CH), 52.7 (CH₂), 107.5 (C_{quat}), 118.1 (CH), 118.4 (CH), 118.9 (C_{quat}), 125.8 (C_{quat}), 126.8 (C_{quat}), 129.2 (CH), 131.0 (CH), 131.5 (CH), 133.1 (CH), 133.6 (C_{quat}), 149.5 (C_{quat}), 150.6 (C_{quat}), 190.6 (CH). MALDI-TOF MS *m/z* = 588.36. UV/vis λ_{max} (ε) [nm] = 248 (11000), 258 (11000), 283 (37000), 384 (7000), 299 (14000). IR (film): ν̄ [cm⁻¹] = 2926 (m), 2854 (m), 2723 (w), 2226 (m), 1896 (w), 1694 (m), 1602 (m), 1578 (m), 1464 (s), 1375 (w), 1341 (w), 1283 (w), 1197 (s), 1100 (m), 884 (w), 820 (m), 723 (m), 592 (w), 526 (w). Anal. calcd. for C₃₈H₅₆N₂OS (588.9): C 77.50, H 9.58, N 4.76; Found: C 77.21, H 9.64, N 4.72.

General Procedure for the Suzuki Cross-Coupling Reaction (GP1). Under a nitrogen atmosphere, 1.0 equiv of the pinacolylboronic ester and 7.2 equiv of K₂CO₃ were dissolved in 9 mL of a mixture (2:1) of dimethoxyethane and distilled water. The solution was degassed with nitrogen for 20 min. Then, 1.1 equiv of 7-bromo-10-hexyl-10H-phenothiazine-3-carbaldehyde (**1c**)⁽¹⁹³⁾ and 3 mol % equiv of Pd(PPh₃)₄ were added and the reaction mixture was stirred at 95 °C for 10 h. After cooling to room temperature, the solution was diluted with deionized water, a saturated aqueous solution of Na₂SO₃, and dichloromethane. The aqueous phase was extracted several times with small portions of dichloromethane, the combined organic phases were washed with brine and dried with anhydrous sodium sulfate, and the solvents were removed *in vacuo*. The residue was chromatographed on silica gel to give the aldehydes **1f** and **1g** as yellow resins.

Table 5. Experimental details of the Suzuki Cross-Coupling Reaction (GP1).

pinacolylboronic ester [g] (mmol)	1c [g] (mmol)	K ₂ CO ₃ [g] (mmol)	Pd(PPh ₃) ₄ [g] (mmol)	product [g] (%)
<i>p</i> -tolyl-pinacolyl boronate 0.31 (1.40)	0.60 (1.54)	1.39 (10.1)	0.049 (0.042)	0.51 (90) of 1f
10-hexyl-phenothiazine-3-pinacolyl boronate 0.51 (1.25)	0.54 (1.38)	1.24 (9.00)	0.043 (0.038)	0.66 (89) of 1g

10-Hexyl-7-*p*-tolyl-10*H*-phenothiazine-3-carbaldehyde (1f). According to GP1 and flash chromatography on silica gel (*n*-hexane/acetone 50:1) 0.51 g (90 %) of compound **1f** were obtained as a yellow highly viscous resin. ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.88 - 0.94 (m, 3 H), 1.30-1.36 (m, 4 H), 1.41-1.48 (m, 2 H), 1.76-1.83 (m, 2 H), 2.38 (s, 3 H), 3.85 (t, $J = 7.3$ Hz, 2 H), 6.88 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H), 6.90 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H), 7.23 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H), 7.32 (d, $J = 2.0$ Hz, 1 H), 7.38 (dd, $J = 2.0, 8.4$ Hz, 1 H), 7.42 (d, $J = 8.0$ Hz, 2 H), 7.54 (d, $J = 1.6$ Hz, 1 H), 7.60 (dd, $J = 1.6, 8.4$ Hz, 1 H), 9.76 (s, 1 H). ^{13}C NMR (125.5 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.2 (CH_3), 21.2 (CH_3), 23.0 (CH_2), 26.8 (CH_2), 26.9 (CH_2), 31.7 (CH_2), 48.3 (CH_2), 115.0 (CH), 116.4 (CH), 124.1 (C_{quat}), 124.6 (C_{quat}), 125.6 (CH), 126.1 (CH), 126.5 (two CH), 128.2 (CH), 129.9 (two CH), 130.5 (CH), 131.4 (C_{quat}), 136.6 (C_{quat}), 136.8 (C_{quat}), 137.4 (C_{quat}), 142.6 (C_{quat}), 150.6 (C_{quat}), 190.0 (CH). UV/vis λ_{max} (ϵ) [nm] = 260 (24000), 289 (41000), 395 (9000). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2925 (m), 2854 (m), 2346 (w), 1686 (s), 1579 (s), 1467 (s), 1244 (m), 1197 (m), 883 (w), 804 (m), 737 (w). ESI HR MS calcd. for ($\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{NOSNa}$) m/z = 424.1706; Found: 424.1703.

10,10`-Dihexyl-10*H*,10*H`*-3,3`-bisphenothiazine-7-carbaldehyde (1g). According to the GP1 and flash chromatography on silica gel (*n*-hexane/acetone 50:1) 0.66 g (89 %) of compound **1g** were obtained as a yellow highly viscous resin. ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 3 H), 0.89 (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H), 1.28-1.38 (m, 8 H), 1.39-1.50 (m, 4 H), 1.74-1.86 (m, 4 H), 3.85 (t, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 3.90 (t, $J = 7.3$ Hz, 2 H), 6.87 - 6.95 (m, 5 H), 7.12 (dd, $J = 1.4, 7.6$ Hz, 1 H), 7.14 - 7.19 (m, 1 H), 7.29 (dd, $J = 2.1, 8.1$ Hz, 2 H), 7.33 (dd, $J = 2.4, 5.7$ Hz, 1 H), 7.34 (dd, $J = 2.3, 5.6$ Hz, 1 H), 7.56 (d, $J = 1.9$ Hz, 1 H), 7.63 (dd, $J = 1.9, 8.4$ Hz, 1 H), 9.77 (s, 1 H). ^{13}C NMR (125.5 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.30 (CH_3), 14.32 (CH_3), 23.15 (CH_2), 23.17 (CH_2), 27.0 (CH_2), 27.1 (CH_2), 27.2 (CH_2), 27.3 (CH_2), 31.9 (CH_2), 32.0 (CH_2), 48.0 (CH_2), 48.6 (CH_2), 115.3 (CH), 116.0 (CH), 116.1 (CH), 116.7 (CH), 122.9 (CH), 124.5 (C_{quat}), 124.7 (C_{quat}), 124.9 (C_{quat}), 125.4 (CH), 125.5 (CH), 125.7 (CH), 125.9 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 128.5 (CH), 130.7 (CH), 131.7 (C_{quat}), 134.1 (C_{quat}), 135.8 (C_{quat}), 142.8 (C_{quat}), 142.9 (C_{quat}), 145.1 (C_{quat}), 145.6 (C_{quat}), 150.9 (C_{quat}), 190.3 (C_{quat}). MALDI-TOF MS m/z = 592.2. UV/vis λ_{max} (ϵ) [nm] = 289 (48000), 399 (12000). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2924 (m), 2825 (m), 1686 (s), 1602 (m), 1578 (m), 1459 (s), 1414 (m), 1376 (m), 1333 (m), 1242 (s), 1196 (s), 873 (w), 806 (m), 745 (m). Anal. calcd. for $\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{OS}_2$ (592.9): C 74.96, H 6.80, N 4.73; Found: C 74.94, H 7.08, N 4.65.

General Procedure for the Buchwald-Hartwig Cross-Coupling Reaction (GP2). Under a nitrogen atmosphere, 1.0 equiv of 7-bromo-10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazine-3-carbaldehyde (**1d**), 1.15 equiv of the amine, 1.4 equiv of sodium *tert*-butoxide, 0.10 equiv of tris-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate and 0.05 equiv of bis(dibenzylidene acetone)palladium(0) were dissolved in 4 mL of dry 1,4-dioxane. Then, the reaction mixture was stirred at 110 °C for 26 h. After cooling to room temperature, the solution was diluted with deionized water, a saturated aqueous solution of Na_2SO_3 , and dichloromethane. The aqueous phase was extracted several times with small portions of dichloromethane, the combined organic phases were washed with brine, dried with anhydrous sodium sulfate, and the solvents were removed *in vacuo*. The residue was chromatographed on silica gel to give the products **1h** and **1i** as resins.

Table 6. Experimental details of the Buchwald-Hartwig Cross-Coupling Reaction (GP2).

1d [g] (mmol)	amine [g] (mmol)	NaOC(CH ₃) ₃ [g] (mmol)	[(<i>t</i> -Bu) ₃ PH]BF ₄ [g] (mmol)	Pd(dba) ₂ [g] (mmol)	product [g] (%)
2.00 (3.11)	phenothiazine 0.71 (3.60)	0.42 (4.35)	0.09 (0.31)	0.09 (0.15)	0.52 (22) of 1h
1.72 (2.68)	carbazole 0.52 (3.08)	0.36 (3.75)	0.08 (0.27)	0.08 (0.14)	0.55 (28) of 1i

10-(2-Decyltetradecyl)-10H-[3,10'-biphenothiazine]-7-carbaldehyde (1h). According to the GP2 and flash chromatography on silica gel (*n*-hexane/diethylether 20:1) 0.52 g (22 %) of compound **5d** were obtained as a yellow highly viscous resin. ¹H NMR (300 MHz, acetone-d₆): δ 0.86 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H), 0.87 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H), 1.15-1.53 (m, 40 H), 2.07-2.15 (m, 1 H), 4.04 (d, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 6.25-6.30 (m, 2 H), 6.72-6.92 (m, 4 H), 6.99-7.04 (m, 2 H), 7.23-7.30 (m, 3 H), 7.38 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H), 7.67 (d, *J* = 1.9 Hz, 1 H), 7.79 (dd, *J* = 1.9, 8.4 Hz, 1 H), 9.84 (s, 1 H). ¹³C NMR (75 MHz, acetone-d₆): δ 14.4 (two CH₃), 23.4 (two CH₂), 26.78 (CH₂), 26.81 (CH₂), 29.1 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.8 (CH₂), 30.1 (CH₂), 30.16 (CH₂), 30.18 (CH₂), 30.35 (two CH₂), 30.41 (CH₂), 30.6 (CH₂), 32.02 (CH₂), 32.04 (two CH₂), 32.7 (2 CH₂), 35.4 (CH), 52.6 (CH₂), 117.0 (two CH), 117.4 (CH), 119.7 (CH), 121.0 (two C_{quat}), 123.5 (two CH), 126.2 (C_{quat}), 127.5 (CH), 127.95 (two CH), 128.0 (C_{quat}), 129.1 (two CH), 130.3 (CH), 130.8 (CH), 131.0 (CH), 132.9 (C_{quat}), 137.2 (C_{quat}), 145.0 (two C_{quat}), 145.2 (C_{quat}), 151.7 (C_{quat}), 190.5 (CH). MALDI-TOF MS *m/z* = 760.4. UV/vis λ_{max} (ε) [nm] = 258 (48000), 277 (44000), 382 (12000). IR (film): ν̄ [cm⁻¹] = 2920 (s), 2851 (m), 2722 (w), 1690 (s), 1591 (m), 1574 (w), 1497 (w), 1460 (s), 1443 (s), 1402 (w), 1373 (w), 1337 (w), 1306 (m), 1267 (m), 1236 (m), 1198 (m), 1153 (w), 1128 (w), 1098 (w), 1082 (w), 1043 (w), 995 (w), 957 (w), 922 (w), 897 (w), 881 (w), 820 (m), 741 (s), 717 (m), 703 (w), 687 (w), 635 (m), 617 (w). Anal. calcd. for C₄₉H₆₄N₂OS₂ (760.5): C 77.32, H 8.47, N 3.68; Found: C 77.01, H 8.56, N 3.51.

7-(9H-Carbazol-9-yl)-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazine-carbaldehyde (1i). According to the GP2 and flash chromatography on silica gel (*n*-hexane/diethylether 20:1) 0.55 g (28 %) of compound **1i** was obtained as yellow highly viscous resin. ¹H NMR (300 MHz, acetone-d₆): δ 0.79-0.90 (m, 6 H), 1.15-1.50 (m, 40 H), 2.07-2.13 (m, 1 H), 3.98 (d, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 7.18 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H), 7.23-7.45 (m, 9 H), 7.66 (d, *J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.72 (dd, *J* = 1.8, 8.4 Hz, 1 H), 8.19 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 9.83 (s, 1 H). ¹³C NMR (75 MHz, acetone-d₆): δ 14.4 (two CH₃), 23.3 (two CH₂), 26.75 (CH₂), 26.78 (CH₂), 30.1 (CH₂), 30.16 (CH₂), 30.18 (CH₂), 30.3 (CH₂), 30.36 (two CH₂), 30.38 (two CH₂), 30.42 (two CH₂), 30.60 (CH₂), 30.62 (CH₂), 31.98 (CH₂), 32.00 (CH₂), 32.62 (CH₂), 32.64 (CH₂), 35.3 (CH), 52.5 (CH₂), 110.5 (two CH), 117.2 (CH), 118.9 (CH), 120.7 (two CH), 121.1 (two CH), 124.1 (two C_{quat}), 126.1 (C_{quat}), 126.6 (CH), 126.9 (two CH), 127.2 (CH), 127.3 (C_{quat}), 129.0 (CH), 130.8 (CH), 132.8 (C_{quat}), 133.8 (C_{quat}), 141.7 (two C_{quat}), 144.4 (C_{quat}), 151.7 (C_{quat}), 190.4 (CH). MALDI-TOF MS *m/z* = 728.4. UV/vis λ_{max} (ε) [nm] = 282 (46000), 293 (44000), 328 (13000), 341 (13000), 386 (12000). IR (film): ν̄ [cm⁻¹] = 3055 (w), 2922 (s), 2851 (m), 2722 (w), 1690 (s), 1599 (m), 1580 (m), 1557 (w), 1503 (m), 1464 (s), 1452 (s), 1412 (m), 1373 (m), 1333 (m), 1312 (m), 1273 (m), 1228 (s), 1198 (s), 1148 (m), 1119 (w), 1098 (w), 1026 (w), 1016 (w), 1003 (w), 970 (w), 918 (m), 897 (m), 881 (m), 818 (m), 748 (s), 723 (s), 685 (m), 642 (m), 615 (m). Anal. calcd. for C₄₉H₆₄N₂OS (729.1): C 80.72, H 8.85, N 3.84; Found: C 80.49, H 8.94, N 3.83.

10-(2-Decyltetradecyl)-7-(pyrrolidin-1-yl)-10H-phenothiazine-3-carbaldehyde (1j). Under a nitrogen atmosphere 7-bromo-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazine-3-carbaldehyde (**1d**) (1.53 g, 2.38 mmol) pyrrolidine (0.60 mL, 7.14 mmol), potassium carbonate (0.66 g, 4.76 mmol), copper(I)iodide (0.03 g, 0.24 mmol), and *L*-proline (0.09 g, 0.48 mmol) were dissolved in 3 mL of dry DMSO. After 20 h at 100 °C, pyrrolidine (0.30 mL, 3.57 mmol), potassium carbonate (0.33 g, 2.38 mmol), copper(I)iodide (0.02 g, 0.16 mmol), and *L*-proline (0.03 g, 0.16 mmol) were added, and the brown reaction mixture was stirred for 24 h at 100 °C. After cooling to room temperature, the solution was

diluted with deionized water, a saturated aqueous solution of Na₂SO₃, and dichloromethane. The aqueous phase was extracted several times with small portions of dichloromethane, the combined organic phases were washed with brine and dried with anhydrous sodium sulfate, and the solvents were removed *in vacuo*. The residue was chromatographed on silica gel (*n*-hexane/diethylether 20:1 to *n*-hexane/diethylether 10:1) to give 0.61 g (41 %) of compound **1j** as an orange highly viscous resin. ¹H NMR (300 MHz, acetone-d₆): δ 0.85-0.91 (m, 6 H), 1.19-1.46 (m, 40 H), 1.93-2.02 (m, 5 H), 3.81 (t, *J* = 6.5 Hz, 4 H), 3.85 (d, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 6.36 (d, *J* = 2.7 Hz, 1 H), 6.41 (dd, *J* = 2.7, 8.8 Hz, 1 H), 6.92 (d, *J* = 8.8 Hz, 1 H), 7.06 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H), 7.57 (d, *J* = 1.9 Hz, 1 H), 7.66 (dd, *J* = 1.9, 8.4 Hz, 1 H), 9.76 (s, 1 H). ¹³C NMR (75 MHz, acetone-d₆): δ 14.4 (two CH₃), 23.4 (two CH₂), 26.0 (two CH₂), 26.8 (two CH₂), 30.12 (two CH₂), 30.14 (two CH₂), 30.35 (two CH₂), 30.37 (CH₂), 30.41 (two CH₂), 30.5 (CH₂), 30.6 (two CH₂), 32.0 (two CH₂), 32.7 (two CH₂), 35.5 (CH), 48.4 (two CH₂), 52.3 (CH₂), 110.9 (CH), 111.5 (CH), 115.9 (CH), 118.7 (CH), 126.0 (C_{quat}), 126.5 (C_{quat}), 128.6 (CH), 130.7 (CH), 131.4 (C_{quat}), 133.2 (C_{quat}), 146.1 (C_{quat}), 153.2 (C_{quat}), 190.1 (CH). MALDI-TOF MS *m/z* = 632.3. UV/vis λ_{max} (ε) [nm] = 268 (12000), 352 (5000), 422 (5000). IR (film): ν̄ [cm⁻¹] = 2920 (s), 2851 (s), 2718 (w), 1686 (s), 1607 (m), 1584 (m), 1551 (w), 1508 (s), 1474 (s), 1460 (s), 1422 (m), 1368 (m), 1342 (m), 1309 (m), 1298 (m), 1275 (m), 1244 (s), 1196 (s), 1167 (m), 1146 (m), 1103 (m), 1055 (w), 987 (m), 918 (w), 897 (w), 880 (w), 812 (m), 793 (m), 745 (m), 721 (m), 709 (m), 685 (w), 648 (w), 625 (w). Anal. calcd. for C₄₁H₆₄N₂OS (633.0): C 77.79, H 10.19, N 4.43; Found: C 77.96, H 10.44, N 4.21.

General Procedure for the Knoevenagel-Condensation Reaction (GP3). A mixture of 1.0 equiv of the phenothiazinyl carbaldehydes **1**, 1.0 equiv of ammonium acetate, and 1.1 equiv of rhodanine-*N*-acetic acid at a 0.5 M concentration of glacial acetic acid was stirred at 95 °C for 5 h. After cooling to room temperature, the solution was diluted with deionized water, a saturated aqueous solution of Na₂SO₃, and dichloromethane. The aqueous phase was extracted several times with small portions of dichloromethane, the combined organic phases were washed with brine, dried with sodium sulfate, and the solvents were removed *in vacuo*. The residue was chromatographed on silica gel to give the products **2** as red to violet solids.

Table 7. Experimental details of the Knoevenagel-Condensation Reaction (GP3).

Aldehyde [g] (mmol)	Rhodanine <i>N</i> -acetic acid [g] (mmol)	Ammonium acetate [g] (mmol)	Acetic acid [mL]	Product [g] (%)
1.13 (2.00) of 1b	0.42 (2.20)	0.154 (2.000)	4.0	1.402 (95) of 2a
1.24 (1.92) of 1d	0.404 (2.113)	0.148 (1.921)	4.0	1.473 (94) of 2b
1.06 (1.80) of 1e	0.379 (1.980)	0.139 (1.800)	3.5	1.262 (92) of 2c
0.246 (0.613) of 1f	0.128 (0.674)	0.047 (0.613)	1.2	0.235 (67) of 2d
0.751 (0.634) of 1g	0.133 (0.697)	0.049 (0.634)	1.3	0.330 (68) of 2e
0.54 (0.71) of 1h	0.149 (0.781)	0.055 (0.710)	1.4	0.623 (94) of 2f
0.511 (0.702) of 1i	0.147 (0.772)	0.054 (0.702)	1.4	0.575 (91) of 2g
0.490 (0.774) of 1j	0.163 (0.851)	0.060 (0.774)	1.5	0.512 (82) of 2h

(Z)-2-(5-((10-(2-Decyltetradecyl)-10H-phenothiazine-3-yl)-methylene)-4-oxo-2-thioxothiazolidine-3-yl)acetic acid (2a). According to the GP3 and flash chromatography on silica gel (dichloromethane to dichloromethane/methanol/acetic acid 87:12:1) 1.52 g (95 %) of compound **2a** was obtained as a red solid; mp 79 °C. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆/CS₂ 1:1): δ 0.89 (m, 6 H), 1.17-1.44 (m, 40 H), 1.86-1.95 (m, 1 H), 3.83 (d, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 4.69 (s, 2 H), 6.98 (dt, *J* = 0.9, 7.4 Hz, 1 H), 7.02 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H),

7.10 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H), 7.13 (dd, $J = 1.4, 7.7$ Hz, 1 H), 7.19 (dt, $J = 1.4, 7.7$ Hz, 1 H), 7.37 (d, $J = 2.1$ Hz, 1 H), 7.46 (dd, $J = 2.1, 8.6$ Hz, 1 H), 7.74 (s, 1 H). ^{13}C NMR (125.5 MHz, DMSO- d_6 /CS $_2$ 1:1): δ 14.0 (two CH $_3$), 22.4 (two CH $_2$), 25.7 (two CH $_2$), 28.99 (CH $_2$), 29.00 (CH $_2$), 29.05 (CH $_2$), 29.06 (CH $_2$), 29.21 (CH $_2$), 29.23 (CH $_2$), 29.26 (CH $_2$), 29.29 (two CH $_2$), 29.31 (CH $_2$), 29.57 (CH $_2$), 29.58 (CH $_2$), 30.8 (two CH $_2$), 31.6 (two CH $_2$), 34.2 (CH), 44.9 (CH $_2$), 51.0 (CH $_2$), 116.4 (CH), 116.7 (CH), 118.8 (C $_{\text{quat}}$), 123.3 (CH), 123.6 (C $_{\text{quat}}$), 125.4 (C $_{\text{quat}}$), 127.1 (C $_{\text{quat}}$), 127.2 (CH), 127.5 (CH), 129.3 (CH), 130.7 (CH), 132.8 (CH), 143.5 (C $_{\text{quat}}$), 147.8 (C $_{\text{quat}}$), 166.1 (C $_{\text{quat}}$), 167.0 (C $_{\text{quat}}$), 192.1 (C $_{\text{quat}}$). MALDI-TOF MS $m/z = 736.34$. UV/vis λ_{max} (ϵ) [nm] = 252 (18000), 305 (14000), 366 (14000), 478 (20000). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 2923 (s), 2825 (s), 1707 (m), 1585 (s), 1561 (m), 1492 (m), 1459 (s), 1403 (m), 1329 (s), 1270 (m), 1196 (s), 1108 (m), 1056 (m), 806 (w), 752 (w), 581 (w). Anal. calcd. for C $_{42}$ H $_{60}$ N $_2$ O $_3$ S $_3$ · 0.25 CH $_2$ Cl $_2$ (737.1 + 21.2): C 66.91, H 8.04, N 3.69; Found: C 66.83, H 7.86, N 3.52.

(Z)-2-(5-((7-Bromo-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazine-3-yl)-methylene)-4-oxo-2-thioxothiazolidine-3-yl)acetic acid (2b). According to the GP3 and flash chromatography on silica gel (dichloromethane to dichloromethane/methanol/acetic acid 87:12:1) 1.47 g (94 %) of compound **(2b)** was obtained as red solid; mp 102 °C. ^1H NMR (300 MHz, acetone- d_6): δ 0.87 (t, $J = 6.9$ Hz, 3 H), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 3 H), 1.13-1.48 (m, 40 H), 1.91-2.02 (m, 1 H), 3.89 (d, $J = 7.1$ Hz, 2 H), 4.87 (s, 2 H), 7.02 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H), 7.18 (d, $J = 8.6$ Hz, 1 H), 7.30 (d, $J = 2.2$ Hz, 1 H), 7.34 (d, $J = 2.2$ Hz, 1 H), 7.37 (dd, $J = 2.1, 8.7$ Hz, 1 H), 7.47 (dd, $J = 2.2, 8.6$ Hz, 1 H), 7.66 (s, 1 H). ^{13}C NMR (75 MHz, acetone- d_6): δ 14.4 (two CH $_3$), 23.4 (two CH $_2$), 26.7 (two CH $_2$), 30.1 (four CH $_2$), 30.32 (CH $_2$), 30.34 (CH $_2$), 30.38 (CH $_2$), 30.42 (two CH $_2$), 30.45 (CH $_2$), 30.59 (CH $_2$), 30.60 (CH $_2$), 31.93 (two CH $_2$), 32.68 (two CH $_2$), 35.4 (CH), 45.4 (CH $_2$), 52.4 (CH $_2$), 116.0 (C $_{\text{quat}}$), 117.8 (CH), 119.3 (CH), 120.7 (C $_{\text{quat}}$), 126.3 (C $_{\text{quat}}$), 127.7 (C $_{\text{quat}}$), 128.7 (C $_{\text{quat}}$), 130.4 (CH), 130.5 (CH), 131.3 (CH), 131.8 (CH), 133.4 (CH), 144.5 (C $_{\text{quat}}$), 148.8 (C $_{\text{quat}}$), 167.4 (C $_{\text{quat}}$), 167.4 (C $_{\text{quat}}$), 193.8 (C $_{\text{quat}}$). MALDI-TOF MS $m/z = 814.3$. UV/vis λ_{max} (ϵ) [nm] = 256 (28000), 297 (20000), 361 (21000), 473 (29000). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 2923 (s), 2852 (s), 1702 (m), 1588 (s), 1589 (s), 1492 (m), 1460 (s), 1403 (m), 1329 (s), 1251 (m), 1196 (s), 1111 (m), 1056 (m), 744 (m), 628 (w), 538 (w). Anal. calcd. for C $_{42}$ H $_{59}$ BrN $_2$ O $_3$ S $_3$ (816.0): C 61.82, H 7.29, N 3.43; Found: C 61.94, H 7.45, N 3.38.

(Z)-2-(5-((7-Cyano-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazine-3-yl)-methylene)-4-oxo-2-thioxothiazolidine-3-yl)acetic acid (2c). According to the GP3 and flash chromatography on silica gel (dichloromethane to dichloromethane/methanol/acetic acid 87:12:1) 1.26 g (92 %) of compound **(2c)** was obtained as a red solid; mp 97 °C. ^1H NMR (500 MHz, acetone- d_6 /CS $_2$ 4:1): δ 0.79-0.93 (m, 6 H), 1.12-1.41 (m, 40 H), 1.80-1.88 (m, 1 H), 3.87 (d, $J = 6.7$ Hz, 1 H), 4.61 (s, 2 H), 7.18 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H), 7.20 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H), 7.39 (d, $J = 1.7$ Hz, 1 H), 7.48 (dd, $J = 1.6, 8.6$ Hz, 1H), 7.56 (d, $J = 1.6$ Hz, 1 H), 7.61 (dd, $J = 1.6, 8.5$ Hz, 1H), 7.72 (s, 1 H). ^{13}C NMR (125 MHz, acetone- d_6 /CS $_2$ 4:1): δ 15.0 (two CH $_3$), 23.8 (two CH $_2$), 27.07 (CH $_2$), 27.09 (CH $_2$), 30.39 (CH $_2$), 30.40 (CH $_2$), 30.5 (two CH $_2$), 30.65 (three CH $_2$), 30.69 (two CH $_2$), 30.72 (CH $_2$), 31.0 (two CH $_2$), 32.1 (two CH $_2$), 32.9 (two CH $_2$), 35.6 (CH), 46.9 (CH $_2$), 52.5 (CH $_2$), 107.4 (C $_{\text{quat}}$), 117.4 (CH), 117.8 (CH), 118.4 (C $_{\text{quat}}$), 122.1 (C $_{\text{quat}}$), 125.9 (C $_{\text{quat}}$), 126.4 (C $_{\text{quat}}$), 129.4 (CH), 129.8 (C $_{\text{quat}}$), 130.3 (CH), 131.1 (CH), 131.5 (CH), 132.5 (CH), 146.7 (C $_{\text{quat}}$), 148.9 (C $_{\text{quat}}$), 167.2 (C $_{\text{quat}}$), 167.4 (C $_{\text{quat}}$), 192.5 (C $_{\text{quat}}$). MALDI-TOF MS $m/z = 761.3$. UV/vis λ_{max} (ϵ) [nm] = 265 (18000), 297 (21000), 363 (16000), 462 (22000). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 2924 (s), 2852 (s), 2224 (m), 1707 (m), 1594 (m), 1572 (s), 1499 (w), 1461 (s), 1401 (m), 1329 (m), 1353 (m), 1196 (s), 1112 (m), 1055 (m), 885 (w), 817 (w), 719 (w), 581 (w). Anal. calcd. for C $_{43}$ H $_{59}$ N $_3$ O $_3$ S $_3$ (783.1): C 66.31, H 7.66, N 5.36; Found: C 66.27, H 7.45, N 5.07.

(Z)-2-(5-((10-Hexyl-7-*p*-tolyl-10H-phenothiazine-3-yl)-methylene)-4-oxo-2-thioxothiazolidine-3-yl)acetic acid(2d). According to the GP3 and flash chromatography on silica gel (dichloromethane to dichloromethane/methanol 22:3) and crystallization (dichloromethane/*n*-hexane) 0.24 g (67 %) of compound **(2d)** were obtained as violet crystals; mp 125 °C. ^1H NMR (500 MHz, THF- d_8): δ 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 3 H), 1.25-1.40 (m, 4 H), 1.43-1.50 (m, 2 H), 1.82 (quint, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 2.34 (s, 3 H), 3.96 (t, $J = 7.1$ Hz, 2 H), 4.79 (s, 2 H), 7.03 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H), 7.06 (d, $J = 8.6$ Hz, 1 H), 7.19 (d, $J = 8.0$ Hz, 2 H), 7.32 (d, $J = 1.8$ Hz, 1 H), 7.37 (d, $J = 1.5$ Hz, 1 H), 7.38-7.44 (m, 2 H), 7.46 (d, $J = 8.0$ Hz, 2 H), 7.65 (s, 1

H). ^{13}C NMR (125.5 MHz, THF- d_8): δ 14.5 (CH_3), 21.3 (CH_3), 23.7 (CH_2), 27.5 (CH_2), 27.8 (CH_2), 32.6 (CH_2), 45.4 (CH_2), 48.5 (CH_2), 116.6 (CH), 117.2 (CH), 120.8 (C_{quat}), 124.9 (C_{quat}), 126.0 (C_{quat}), 126.3 (CH), 126.7 (CH), 127.1 (two CH), 128.8 (C_{quat}), 130.4 (three CH), 131.5 (CH), 133.1 (CH), 137.4 (C_{quat}), 137.7 (C_{quat}), 137.8 (C_{quat}), 143.6 (C_{quat}), 148.5 (C_{quat}), 167.6 (C_{quat}), 167.7 (C_{quat}), 193.9 (C_{quat}). MALDI-TOF MS m/z = 574.1. UV/vis λ_{max} (ϵ) [nm] = 269 (29000), 303 (25000), 358 (19000), 471 (23000). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2924 (m), 1707 (m), 1655 (w), 1637 (w), 1572 (s), 1473 (s), 1404 (m), 1364 (m), 1323 (s), 1193 (s), 1107 (m), 1051 (m), 804 (m). Anal. calcd. for $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_3 \cdot 0.2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (574.8 + 16.8): C 63.32, H 5.18, N 4.73; Found: C 63.47, H 5.15, N 4.92.

(Z)-2-(5-((10,10'-Dihexyl-10H,10'H-3,3'-biphenothiazine-7-yl)-methylene)-4-oxo-2-thioxothiazolidine-3yl)acetic acid(2e).

According to the GP3 followed by flash chromatography on silica gel (dichloromethane to dichloromethane/methanol 22:3) and crystallization (dichloromethane/*n*-hexane) 0.17 g (68 %) of compound (**2e**) was obtained as violet crystals; mp 199 °C. ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 /CS $_2$ 4:1): δ 0.83-1.00 (m, 6 H), 1.26-1.39 (m, 6 H), 1.39-1.55 (m, 6 H), 1.76 (quint, J = 7.2 Hz, 4 H), 3.88 (t, J = 7.0 Hz, 2 H), 3.91 (t, J = 7.1 Hz, 2 H), 4.55 (s, 2 H), 6.88 - 6.97 (m, 3 H), 6.99 (d, J = 8.6 Hz, 1 H), 7.05 (d, J = 8.7 Hz, 1 H), 7.08 (dd, J = 1.1, 7.6 Hz, 1 H), 7.13 - 7.19 (m, 1 H), 7.25 - 7.31 (m, 3 H), 7.35 (d, J = 1.8 Hz, 1 H), 7.37 (d, J = 1.7 Hz, 1 H), 7.43 (dd, J = 1.8, 8.6 Hz, 1H), 7.65 (s, 1 H). ^{13}C NMR (75.5 MHz, DMSO- d_6 /CS $_2$ 4:1): δ 13.9 (two CH_3), 22.3 (two CH_2), 25.9 (CH_2), 26.0 (CH_2), 26.2 (CH_2), 26.3 (CH_2), 31.01 (CH_2), 31.04 (CH_2), 45.3 (CH_2), 46.6 (CH_2), 47.0 (CH_2), 115.6 (CH), 115.8 (CH), 116.4 (CH), 118.7 (C_{quat}), 122.3 (CH), 122.8 (C_{quat}), 123.3 (C_{quat}), 123.6 (C_{quat}), 124.2 (C_{quat}), 124.27 (C_{quat}), 124.29 (CH), 124.33 (CH), 125.1 (CH), 125.3 (CH), 126.9 (C_{quat}), 127.0 (CH), 127.5 (CH), 129.2 (CH), 130.9 (CH), 132.8 (CH), 134.1 (C_{quat}), 141.6 (C_{quat}), 143.8 (C_{quat}), 144.4 (C_{quat}), 146.7 (C_{quat}), 166.3 (C_{quat}), 167.3 (C_{quat}), 192.4 (C_{quat}). MALDI-TOF MS m/z = 765.22. UV/vis λ_{max} (ϵ) [nm] = 265 (36000), 307 (16000), 359 (24000), 503 (18000). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2923 (m), 2852 (m), 2346 (w), 1719 (m), 1561 (s), 1459 (s), 1400 (m), 1328 (m), 1246 (m), 1192 (s), 1105 (m), 802 (m), 745 (m). Anal. calcd. for $\text{C}_{42}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_4 \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (766.1 + 46.0): C 63.13, H 5.49, N 5.20; Found: C 63.38, H 5.34, N 5.37.

(Z)-2-(5-((10-(2-Decyltetradecyl)-10H-3,10'biphenothiazine)-7-yl)-methylene)-4-oxo-2-thioxothiazolidine-3-yl)acetic acid (2f).

According to the GP3 and flash chromatography on silica gel (dichloromethane to dichloromethane/methanol/acetic acid 87:12:1) 0.5 g (94 %) of (**2f**) was obtained as a red solid; mp 87 °C. ^1H NMR (500 MHz, acetone- d_6): δ 0.83-0.89 (m, 6 H), 1.17-1.43 (m, 40 H), 2.06-2.13 (m, 1 H), 4.01 (d, J = 7.1 Hz, 2 H), 4.85 (s, 2 H), 6.27 (dd, J = 1.2, 8.1 Hz, 2 H), 6.78 - 6.89 (m, 4 H), 7.00 (dd, J = 1.7, 7.4 Hz, 2 H), 7.22-7.28 (m, 2 H), 7.34-7.39 (m, 2 H), 7.50 (dd, J = 2.1, 8.7 Hz, 1 H), 7.66 (s, 1 H). ^{13}C NMR (125.5 MHz, acetone- d_6): δ 14.4 (two CH_3), 23.4 (two CH_2), 26.78 (CH_2), 26.81 (CH_2), 30.12 (two CH_2), 30.17 (CH_2), 30.2 (CH_2), 30.35 (CH_2), 30.37 (CH_2), 30.40 (CH_2), 30.41 (CH_2), 30.44 (two CH_2), 30.60 (CH_2), 30.63 (CH_2), 32.01 (CH_2), 32.03 (CH_2), 32.66 (CH_2), 32.67 (CH_2), 35.4 (CH), 45.4 (CH_2), 52.5 (CH_2), 117.0 (two CH), 117.9 (CH), 119.6 (CH), 120.6 (C_{quat}), 120.9 (two C_{quat}), 123.5 (two CH), 126.6 (C_{quat}), 127.4 (two CH), 127.7 (C_{quat}), 127.9 (two CH), 128.8 (C_{quat}), 130.4 (CH), 130.5 (CH), 131.0 (CH), 131.8 (CH), 133.4 (CH), 137.1 (C_{quat}), 145.0 (2 C_{quat}), 145.2 (C_{quat}), 148.8 (C_{quat}), 167.4 (C_{quat}), 167.5 (C_{quat}), 193.9 (C_{quat}). MALDI-TOF MS m/z = 933.3. UV/vis λ_{max} (ϵ) [nm] = 258 (62000), 300 (22000), 359 (19000), 472 (24000). IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2920 (s), 2851 (s), 1712 (s), 1587 (m), 1572 (s), 1460 (s), 1442 (s), 1400 (s), 1366 (m), 1323 (s), 1312 (s), 1302 (s), 1267 (s), 1236 (s), 1194 (s), 1111 (s), 1055 (s), 1045 (m), 983 (m), 957 (m), 922 (m), 908 (m), 864 (w), 816 (m), 741 (s), 718 (m), 634 (m). Anal. calcd. for $\text{C}_{54}\text{H}_{67}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_4$ (934.4): C 69.41, H 7.23, N 4.50; Found: C 69.39; H 7.27; N 4.47.

(Z)-2-(5-((7-(9H-Carbazol-9-yl)-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazine-3-yl)-methylene)-4-oxo-2-thioxothiazolidine-3-yl)acetic acid(2g).

According to the GP3 and flash chromatography on silica gel (dichloromethane to dichloromethane/methanol/acetic acid 87:12:1) 0.29 g (91 %) of compound (**2g**) was obtained as a red solid; mp 85 °C. ^1H NMR (300 MHz, acetone- d_6): δ 0.80-0.88 (m, 6 H), 1.14-1.51 (m, 40 H), 2.07-2.09 (m, 1 H), 3.92 (d, J = 7.1 Hz, 2 H), 4.85 (s, 2 H), 7.09 (d, J = 8.6 Hz, 1 H), 7.21-7.42

(m, 11 H), 7.60 (s, 1 H), 8.17 (d, $J = 7.7$ Hz, 2 H). ^{13}C NMR (75 MHz, acetone- d_6): δ 14.4 (two CH_3), 23.3 (two CH_2), 26.76 (CH_2), 26.80 (CH_2), 30.10 (CH_2), 30.11 (CH_2), 30.17 (CH_2), 30.20 (CH_2), 30.37 (CH_2), 30.39 (CH_2), 30.40 (two CH_2), 30.44 (two CH_2), 30.61 (CH_2), 30.63 (CH_2), 32.01 (CH_2), 32.03 (CH_2), 32.6 (CH_2), 32.7 (CH_2), 35.4 (CH), 45.4 (CH_2), 52.4 (CH_2), 110.5 (two CH), 117.7 (CH), 118.8 (CH), 120.5 (C_{quat}), 120.9 (two CH), 121.1 (two CH), 124.2 (two C_{quat}), 126.5 (C_{quat}), 126.6 (CH), 126.9 (two CH), 127.0 (C_{quat}), 127.1 (CH), 128.7 (C_{quat}), 130.5 (CH), 131.7 (CH), 133.4 (CH), 133.7 (C_{quat}), 141.7 (two C_{quat}), 144.4 (C_{quat}), 148.8 (C_{quat}), 167.4 (two C_{quat}), 193.9 (C_{quat}). MALDI-TOF MS $m/z = 901.4$. UV/vis λ_{max} (ϵ) [nm] = 294 (33000), 343 (17000), 363 (17000), 478 (22000). IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2920 (s), 2851 (m), 1711 (m), 1593 (m), 1572 (m), 1461 (s), 1400 (m), 1323 (s), 1323 (m), 1229 (m), 1193 (s), 1111 (m), 1056 (m), 912 (w), 813 (m), 746 (s), 723 (s). Anal. calcd. for $\text{C}_{54}\text{H}_{67}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_3$ (901.4): C 71.88, H 7.48, N 4.66; Found: C 71.72, H 7.63, N 4.65.

(Z)-2-(5-((10-(2-Decyltetradecyl)-7-(pyrrolidine-1-yl)-10H-phenothiazine-3-yl)-methylene)-4-oxo-2-thioxothiazolidine-3-yl)acetic acid(2h). According to the GP3 and flash chromatography on silica gel (dichloromethane to dichloromethane/methanol/acetic acid 87:12:1) 0.29 g (91 %) of compound (**2h**) was obtained as a red solid; mp = 83 °C. ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.90 (t, $J = 6.9$ Hz, 3 H), 0.91 (t, $J = 6.9$ Hz, 3 H), 1.16-1.43 (m, 40 H), 1.92-1.99 (m, 1 H), 2.02 (t, $J = 6.4$ Hz, 4 H), 3.26 (s, 4 H), 3.72 (d, $J = 5.6$ Hz, 2 H), 4.86 (s, 2 H), 6.36-6.44 (m, 2 H), 6.77 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H), 6.86 (d, $J = 8.6$ Hz, 1 H), 7.22 (s, 1 H), 7.30 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 7.62 (s, 1 H). ^{13}C NMR (125.5 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.7 (two CH_2), 23.5 (two CH_2), 26.1 (two CH_2), 26.99 (CH_2), 27.01 (CH_2), 30.17 (CH_2), 30.18 (CH_2), 30.3 (two CH_2), 30.4 (two CH_2), 30.47 (two CH_2), 30.50 (two CH_2), 30.8 (two CH_2), 32.2 (two CH_2), 32.7 (two CH_2), 35.6 (CH), 45.0 (CH_2), 48.8 (two CH_2), 52.3 (CH_2), 111.4 (CH), 111.5 (CH), 115.9 (CH), 118.0 (CH), 118.8 (C_{quat}), 126.2 (C_{quat}), 126.5 (C_{quat}), 126.8 (C_{quat}), 130.1 (CH), 131.6 (CH), 133.4 (C_{quat}), 134.1 (CH), 145.4 (C_{quat}), 167.3 (C_{quat}), 167.4 (C_{quat}), 171.3 (C_{quat}), 192.9 (C_{quat}). MALDI-TOF MS $m/z = 805.3$. UV/vis λ_{max} (ϵ) [nm] = 271 (31000), 374 (22000), 536 (18000). IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2920 (s), 2851 (s), 1708 (m), 1595 (m), 1572 (s), 1508 (m), 1474 (s), 1458 (s), 1402 (m), 1363 (m), 1321 (s), 1298 (m), 1277 (m), 1251 (s), 1225 (s), 1190 (s), 1105 (s), 1053 (s), 986 (m), 957 (m), 903 (m), 874 (m), 795 (m), 743 (m), 722 (m), 690 (m), 661 (m), 619 (m). Anal. calcd for $\text{C}_{47}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_3$ (805.3): C 68.53, H 8.38, N 5.21; Found: C 68.35, H 8.30, N 5.12.

Acknowledgement

Financial support from Evonik Stiftung and the Fonds der Chemischen Industrie is gratefully acknowledged.

6.3 New 1,3-Thiazole Based Donor-Acceptor Dyes: Characterization, Quantum Chemical Calculations and Test as Sensitizers for DSSC

Roberto Menzel,¹ Daniel Ogermann,² Stephan Kupfer,³ Michel Pfeifer-Legg,¹ Dieter Weiß,¹ Karl Kleinermanns*², Leticia Gonzáles*³ and Rainer Beckert*¹

(to be published in 2012)

Abstract

Four donor-(π -conjugated-bridge)-acceptor type dyes **A-D** were designed and synthesized. These new compounds use an unconventional 1,3-thiazole building block as an additional chromophore for light harvesting and to extend the π -conjugated system of the molecules. The synthetic route involved a double *N*-arylation Hartwig-Buchwald reaction using Pd(dba)₂ as precatalyst and P(^tBu)₃ as ligand. Two different triaryl amines and a 4-methoxyphenyl group were used as electron donor moieties. The electron acceptor (anchoring) group was 2-cyanoacrylic acid for all dyes, whereas the π -spacer was varied and the influence was investigated. The dyes were thoroughly characterized by photophysical, electrochemical and density functional theory calculations and, additionally, they were evaluated in nanocrystalline TiO₂-based dye-sensitized solar cells (DSSCs). The DSSCs were prepared with and without deoxycholic acid (DCA) as a co-adsorbent to inhibit dye aggregation. The efficiencies obtained were low for DSSCs fabricated without DCA, but were significantly improved by a factor 4 for DSSCs with co-adsorbed DCA.

Introduction

The 4-hydroxy-1,3-thiazoles are a well known type of heterocyclic compounds.⁽¹⁹⁴⁾ This building block was revived from our group due to the similarity to the naturally occurring luciferine, the light-emitting dye of fireflies, and their interesting optical properties. Since then, they have received interest due to their use as light harvesting ligands in Ru(II) polypyridyl complexes,⁽¹⁹⁵⁾ as blue-emitting dyes in polymers,⁽¹⁹⁶⁾ and because of their tuneable absorption and emission spectra,⁽¹⁹⁷⁾ high quantum yields and extinction coefficients, and easy functionalization.⁽¹⁹⁸⁾

¹ Friedrich Schiller University Jena, Institute of Organic and Macromolecular Chemistry, Humboldtstraße 10, 07743 Jena, Germany. Fax: +49-3641-948212; Tel: +49-3641-9-48230; E-mail: c6bera@uni-jena.de

² Heinrich-Heine-University, Institute of Physical Chemistry I, Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf, Germany. Fax: +49-211-81-12179; Tel: +49-211-81-12100; E-mail: kleinermanns@uni-duesseldorf.de

³ Friedrich Schiller University Jena, Institute of Physical Chemistry, Helmholtzweg 4, 07743 Jena, Germany. Fax: +49-3641-9 48302; Tel: +49-3641-9-48360; E-mail: leticia.gonzalez@uni-jena.de

† Electronic Supplementary Information (ESI) available. See DOI: 10.1039/b000000x/

In this paper, new thiazole dyes were designed, that consist of a donor-(π -conjugated-bridge)-acceptor structure (D- π -A), *e.g.* a main prerequisite of sensitizers in dye-sensitized solar cells (DSSCs). Molecules with this special structural architecture have attracted attention since they can be used as emissive materials in molecular electronics,^{(199), (200)} as fluorescent probes in biochemical applications,⁽²⁰¹⁾ as nonlinear optical (NLO) materials,^{(202), (203)} in organic light-emitting diodes (OLEDs)⁽²⁰⁴⁾ and of course, in DSSCs.

DSSCs have received considerable attention as one possibility to convert solar energy into electricity. Numerous compounds have been tested^{(107), (205), (206)} since their description by Grätzel et al. in 1991,⁽⁴⁾ and the efficiency was driven up to 11.1 % for small DSSCs sensitized with N3 and up to 9.8% for DSSCs sensitized by an organic-dye.^{(6), (207)} The advantages of organic sensitizers towards Ru(II) polypyridyl complexes, such as N3, N719, and the black dye, are higher molar absorption coefficients, often simpler synthesis procedures and structure varieties and, naturally, lower costs for the production of a DSSC. The record mentioned for a DSSC with an organic sensitizer was set by a dye containing a triarylamine-based donor. This moiety is extraordinarily promising in various fields of organic dyes^{(8), (208), (209), (210), (211)} and was, therefore, predominantly used in this study.

One important possibility to tune the optical properties of organic sensitizers is by alternating the π -conjugated bridge which typically consists of thiophenes and corresponding derivatives (*e.g.* bithiophene, ethyldioxythiophene). They proved to be more advantageous than an oligoene bridge, which undergoes *cis-trans* isomerisation or oxidation reactions.⁽¹⁴⁾

In this contribution, we substituted the commonly used thiophene unit with an unconventional 1,3-thiazole chromophore to build up D- π -A dyes with high molar extinction coefficient and to expand the absorption spectra further into the solar irradiation region. Consequently, two different triarylamines and one 4-methoxyphenyl unit were used as electron donors and the influence of the length of the conjugated bridge was verified. 2-Cyanoacrylic acid was used as the electron acceptor anchoring group for the nanocrystalline TiO₂ surface. The dyes obtained were characterized by UV/Vis and emission spectroscopy, electrochemical measurements, and quantum chemical methods. Furthermore, they were tested regarding their application as sensitizers in DSSCs.

Results and Discussions

Synthesis and Structure of the dyes

The synthetic route and molecular structures of the triarylamine-based dyes are depicted in **Figure 4**. The starting material, 5-(4-nitrophenyl)-2-(thiophen-2-yl)thiazol-4-ol (**1**), was synthesized using a Hantzsch cyclization of thiophene-2-carbothioamide with ethyl 2-bromo-2-

(4-nitrophenyl)acetate. The 4-hydroxy-1,3-thiazole obtained was alkylated following a Williamson type etherification with K_2CO_3 as the base and methyl iodide as the nucleophile to yield the 4-methoxy-5-(4-nitrophenyl)-2-(thiophen-2-yl)thiazole (**2**). The reduction of the nitro group was realized following a standard protocol using freshly prepared Raney nickel and hydrazine hydrate solution as the hydrogen source in ethanol to almost quantitatively yield the amine 4-(4-methoxy-2-(thiophen-2-yl)thiazol-5-yl)aniline (**3**). The crucial step in the synthetic route was the Hartwig-Buchwald coupling of the aryl amine **3** with an appropriate aryl halide using a Pd-catalyst. Although thoroughly described in literature, this type of coupling is difficult and strongly depends on the nature of the catalysts, ligands and reaction conditions.⁽²¹²⁾ In addition, the coupling has to take place twice to obtain the desired product. This double *N*-arylation of primary amines is not often described in literature. Examples exist for simple triarylamines basically consisting of tolyl or anisole groups,⁽²¹³⁾ or for a catalytic process with a second, intramolecular coupling to generate different types of carbazoles.^{(214), (215)} Tri-*tert*-butylphosphine ($P(tBu)_3$) was chosen as a promising ligand, which has already been successfully applied in the synthesis of different carbazole derivatives.⁽²¹⁶⁾ For the coupling reaction, *bis*(dibenzylideneacetone)palladium(0) ($Pd(dba)_2$) was used as the precatalyst, KO^tBu as the base to deprotonate the amine in the catalytic cycle and toluene as solvent. The aryl halides chosen were *p*-bromotoluene and *p*-bromoanisole because of a better stability of the corresponding triarylamines towards oxidative coupling reactions in *para*-position after excitation and radical formation (charge separation), which is well known for these radicals.^{(217), (218)} Surprisingly, the coupling reaction with $P(tBu)_3$ as ligand (several attempts using, for example, triphenylphosphine or 1,1'-*bis*(diphenylphosphino)ferrocene as ligands failed completely) produced the coupling products in very good yields (> 86%). Furthermore, the two-step process of the reaction was confirmed and the mono-substituted product formed was isolated and identified for **3a** (see experimental section). A noteworthy observation was that when a high excess of coupling agent together with longer reaction times were applied, an additional spot (TLC) eluting in front of the coupling products, occurred. This by-product was identified (MS) as the coupling product of the thiophene moiety at the electron rich 5-position with the aryl halide.

In order to vary the conjugation lengths of the dyes, a further thiophene ring was introduced in **3a** *via* a Stille coupling with 2-bromothiophene to yield 4-(2-(2,2'-bithiophen-5-yl)-4-methoxythiazol-5-yl)-*N,N*-di-4-tolylaniline (**3c**) in very good yields (86 %). The introduction of the aldehyde group *via* a Vilsmeier-Haack reaction with DMF and $POCl_3$ was not successful. Therefore, the thiophene was deprotonated with *n*-BuLi followed by the addition of DMF and quenching with saturated NH_4Cl solution to give the corresponding aldehydes in excellent yields (> 87%). No side product due to a possible directed *ortho*-metalation at the 4-methoxyphenyl

ring for **3b** was observed if *n*-BuLi was added very slowly at -78 °C and the excess was kept small. The last step, the introduction of the 2-cyanoacrylic acid acceptor group, was achieved by a Knoevenagel condensation of the aldehyde group with cyanoacetic acid and catalytical amounts of piperidine in acetonitrile to give the dyes **A-C** in moderate to good yields (>75 %) Similar to the synthesis of **1**, the starting material for **D**, 5-(4-methoxyphenyl)-2-(thiophen-2-yl)thiazol-4-ol (**5**), was obtained by a cyclization reaction of the thiophene-2-carbothioamide and ethyl 2-bromo-2-(4-methoxyphenyl)acetate. The reaction in toluene only resulted in a sluggish conversion to **5**, therefore a second method, with DMF as the solvent and slightly elevated temperature was used, which gave the product in a satisfactory yield (70 %). All the following reactions (alkylation, introduction of the aldehyde and Knoevenagel condensation) were similar to that for dyes **A-C** and are depicted in Figure 3.

Photophysical Properties

The UV/Vis spectra of the protonated and deprotonated dyes are depicted in Figure 1. The small unmodified 1,3-thiazoles usually show an intense band in the region of 380 nm (see experimental section for **2**, **3** and **6**) due to π - π^* transition of the thiazole moiety. These λ_{\max} of absorption were successfully shifted bathochromically after the formation of the electron-donating triarylamine moieties for **3a** and **3b**, furthermore, after the introduction of the electron-accepting aldehyde and up to 505 nm for **B** after the generation of the electron-accepting cyanoacrylic acid group due to an intense intramolecular charge transfer (ICT) transition. The absorption maximum of **A-C** is at considerably longer wavelengths compared to very similar triarylamines using thiophenes and oligothiophenes, ⁽²¹⁹⁾ thiophenes and 3,4-ethylenedioxythiophene, ⁽²²⁰⁾ and thiophenes and 3,4-thienothiophene ⁽²¹⁰⁾ instead of 1,3-thiazoles units as a π -spacer. This is promising in terms of the light harvesting properties of the dyes presented. The influence of the 4-methoxy group at the triarylamine moiety for **B** compared to the tolyl group (**A**) resulted in a bathochromic shift of only 2 nm (0.01 eV) for **B**, which is in accordance with the quantum chemical calculations. In the energetic representations of the HOMO, it can be seen that participation of the 4-methoxy groups is very small and, therefore, the influence to the ICT is negligible (see Figure 6, dye **B**). Surprisingly, the extension of the conjugation length for **C** did not lead to a bathochromic shift of the absorption maximum. This is contrary to the literature examples mentioned and can be attributed to an insufficient ICT transition, which is also in accordance with the quantum chemical calculations (see Figure 6, dye **C**). The bands in the UV-A region at 300 to 310 nm with extinction coefficients (ϵ) from 17 500 to 23 000 M⁻¹ cm⁻¹ correspond to a mixture of π - π^* transitions in triarylamines and ICT states (see 202

ESI, S6). Accordingly, this band is missing in the spectra of **C**, which only shows a weak UV absorption at 277 nm due to the 4-methoxyphenyl ring. The extinction coefficients of the absorption bands in the visible region are up to $40\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, which is characteristic for an ICT and 2½ times higher than those of Ru(polypyridyl) complexes.⁽⁴⁰⁾ Deprotonation of the dyes was carried out by adding the appropriate amount (1.1 equiv) of a tetrabutylammonium hydroxide (TBAOH) solution directly to the cuvette, followed instantaneously by the measurement.

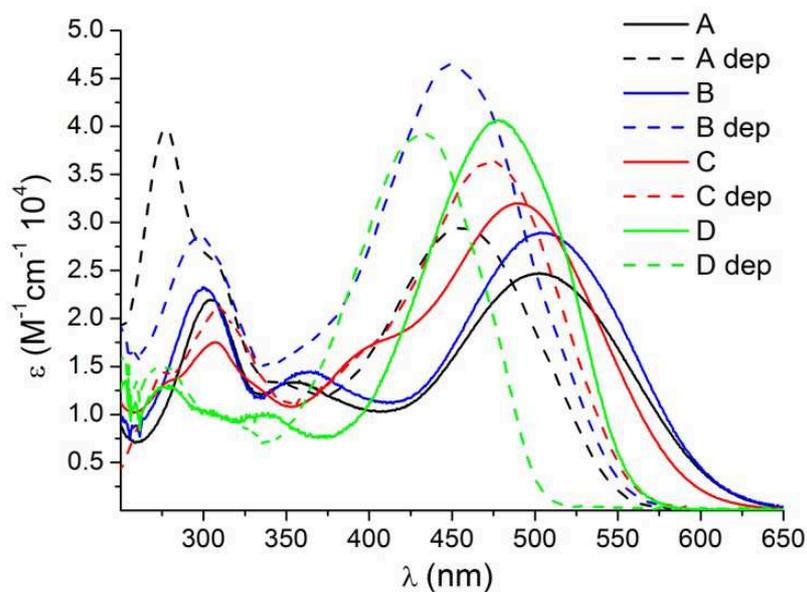


Figure 1. UV/Vis spectra of the protonated and deprotonated dyes A-D in THF solution at room temperature.

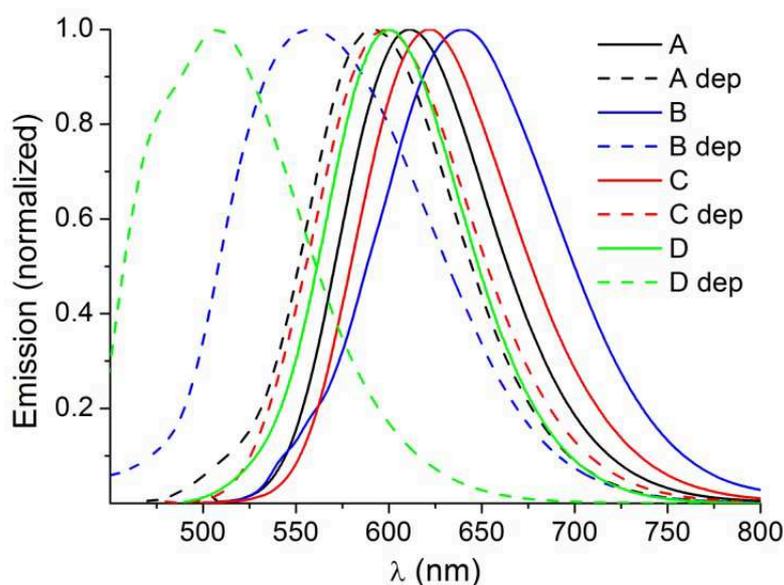


Figure 2. Emission spectra of the protonated and deprotonated dyes A-D in THF solution at room temperature after excitation in the longest-wavelength absorption band.

Veröffentlichungen

The longest wavelength absorptions for all dyes are hypsochromically shifted (46 nm or 0.25 eV for **A**, to 16 nm or 0.09 eV for **C**). The energy acceptor strength (electronegativity) of the cyanoacrylic acid after deprotonation is lowered, which leads to a diminished ICT character of the transition and, consequently, to a hypsochromic shift of the absorption.⁽²²¹⁾ This is also in accordance with the small change of the absorption maximum for **C** and the lower ICT character of the transition in the visible part of the spectra. Furthermore, after deprotonation the extinction coefficients for all triarylamine dyes increased (up to 46 000 M⁻¹ cm⁻¹ for **B**), whereas for **D**, it slightly decreased.

The dyes show intense room temperature fluorescence in THF and DMSO, but not in chloroform and methanol. Their emission spectra in THF solution are shown in Figure 2. The large Stokes Shift is typical for these D- π -A dyes. In accordance with the UV/Vis spectra, the emission is also hypsochromically shifted after deprotonation. The fluorescence lifetimes vary from 1.1 to 2.9 ns for **B** and **D**, respectively. The dye emissions showed the expected monoexponential decay curves, which are presented in the ESI (S1). The values obtained are consistent with the measured fluorescence quantum yields (Φ) of the dyes. They are very low for the triarylamines **A-C** (below 4 %) and higher for the 4-methoxyphenyl-based dye **D** (54%).

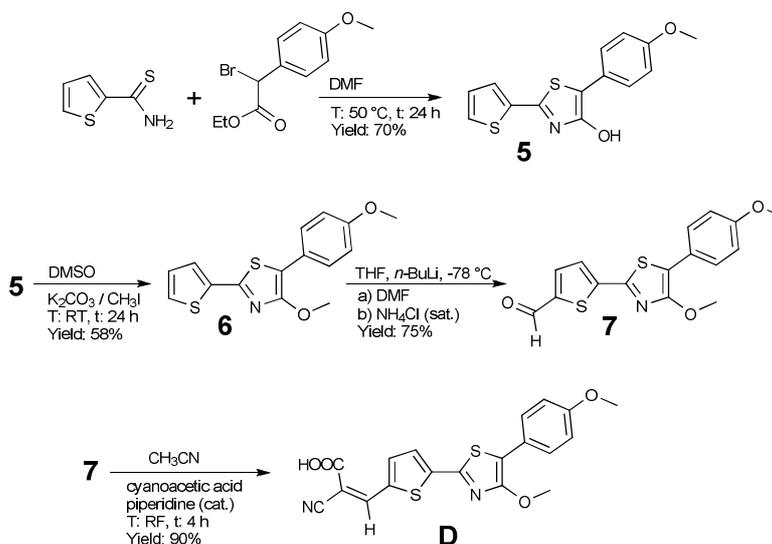


Figure 3. Synthesis and structure of the 4-methoxyphenyl-based dye **D**.

Electrochemical Properties

In order to gain deeper insights into the electrochemical properties of the dyes, cyclic voltammetry (CV) and differential puls polarography (DPP) measurements were applied. They were carried out in THF with 0.1 M TBAPF₆ at 25 °C with a scan rate of 200 mV s⁻¹, with Ag/AgCl

as the reference, carbon as the working and platinum as the auxiliary electrode. Ferrocene was added as the internal standard after every measurement. All potentials discussed here are given relative to the normal hydrogen electrode (NHE) with Fc/Fc^+ vs NHE = 0.63 V.⁽²²²⁾ The cyclic voltammetry spectra of the compounds are depicted in Figure 5 and the data is summarized in Table 1.

Table 1 Spectroscopic properties, and redox potentials of the dyes **A-D**.

Dye	λ_{Abs} (nm) [ϵ ($10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)]	λ_{Fl} (nm) ^a	Stokes-S. (cm^{-1}) ^b	τ (ns) ^c	Φ (%)	$E_{1/2}$ Ox vs Fc/Fc^+ (V) ^d	$E_{1/2}$ Red vs Fc/Fc^+ (V) ^d	E_{0-0} (eV) ^e	E (S^+/S^*) vs NHE (V) ^f
A	305 [220], 355 [133], 503 [247]	611	3500	2.5	4	0.35, 0.59 ^g	-1.95	2.30	-1.32
A (dep)	277 [400], 457 [295]	592	5000			-	-		
B	300 [230], 363 [145], 505 [289]	640	4200	1.1	< 1	0.20, 0.56 ^g	-1.93	2.35	-1.52
B (dep)	297 [280], 450 [460]	558	4300			-	-		
C	307 [175], 400 [170], 490 [320]	622	4300	1.4	1	0.28, 0.68 ^g	-1.99	2.23	-1.32
C (dep)	309 [210], 474 [360]	598	4400			-			
D	277 [130], 339 [100], 477 [400]	599	4300	2.9	54	0.69	-1.53	2.34	-1.02
D (dep)	276 [150], 433 [390]	507	3400			-			

^a Excitation at the longest wavelength absorption; ^b relative to maximum of the absorption; ^c excitation at $\lambda = 650 \text{ nm}$; ^d $E_{1/2} = (E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}})/2$; ^e calc from the onset (10%) of the photoluminescence spectra; ^f the excited-state oxidation potential $E(\text{S}^+/\text{S}^*) = E_{1/2}$ (first oxidation) - E_{0-0} with Fc/Fc^+ vs NHE = 0.63 V; ^g peaks are irreversible; E derived from differential pulse polarographic (DPP) measurements.

All triarylamine dyes show a reversible first oxidation wave, caused by the oxidation of the triarylamine donor in the region from 0.98 to 0.83 V for **A** and **B**, respectively. This suggests that the first oxidized state of these dyes is stable, which is one prerequisite for a good long term stability of DSSCs.⁽²⁰⁵⁾ The oxidation potential for **B** is lowered by 0.15 V compared to **A** due to the introduction of the electron-donating 4-methoxy group at the triarylamine core, which facilitates the oxidation of the amine. Additional, compound **C** is oxidized more easily than **A** after the incorporation of the thiophene unit in the conjugation pathway, leading to an increase of the electron density of the aromatic linker which, consequently, lowers the oxidation potential of the end-capped amine unit.⁽²²³⁾ The oxidation wave for compound **D** is superimposed by the oxidation of the solvent and, therefore, it is not possible to assign if the oxidation process is reversible or not.

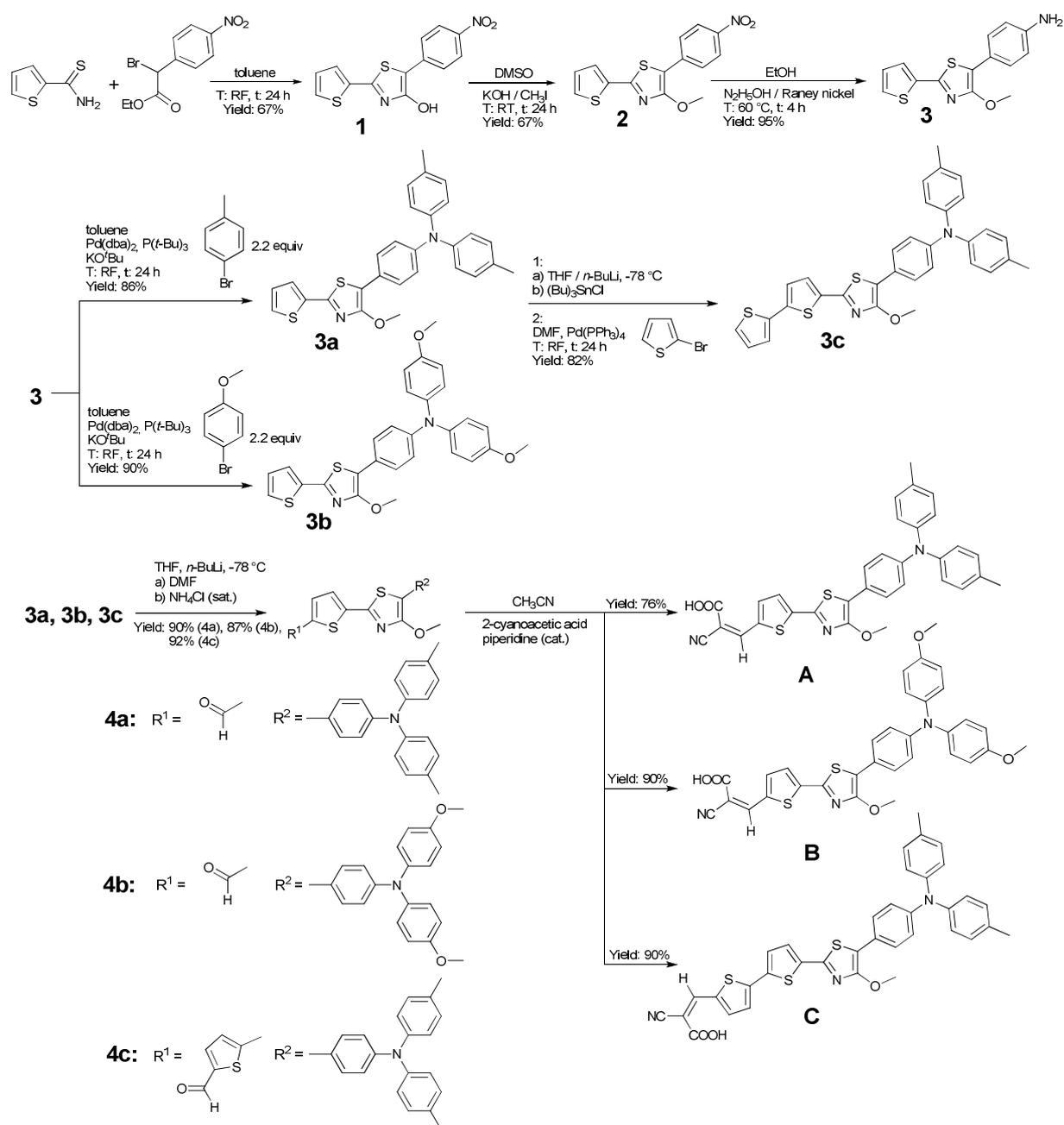


Figure 4. Synthesis and structure of the triarylamine-based dyes A-C.

Nonetheless, due to the missing triarylamine moiety, the oxidation occurs at a significant higher potential (1.32 V) compared to the dyes **A-C**, but it could not be clarified where the oxidation and radical formation takes place.

The first reduction peaks appear to be irreversible for all dyes. They are very similar for the triarylamines (-1.30 for **B** to -1.33 V for **C**) and shifted to a higher potential for compound **D**

(-0.90 V). In a water-free environment, it could be attributed to the reduction of the double bond forming a radical which then undergoes dimerization or hydrodimerization reactions (if traces of water are present).^{(224), (225)} This would explain the overall irreversible nature of the process. The higher potential for **D** is in agreement with the lower ICT character and a reduced dipole moment, which leads to a less pronounced electron density at the cyanoacrylic acid group, which makes it easier to reduce.⁽²²⁶⁾

In order to judge the possibility for efficient charge injection in the conducting band of TiO₂, the excited-state oxidation potential $E(S^+/S^*)$ was calculated from the first oxidation potential and the zero-zero transition energy E_{0-0} , which was determined from the onset (10%) of the emission spectra ($E(S^+/S^*) = E_{1/2} Ox - E_{0-0}$). The calculated potentials vary from -1.52 to -1.02 V for **B** and **D**, respectively. They are sufficiently more negative ($\Delta E > 0.2 \text{ V}$)⁽¹⁸⁹⁾ than the conducting band (CB) edge of the TiO₂ (standard potential $E_{CB} = -0.5 \text{ V vs NHE}$)⁽²²⁷⁾ and electron injection should be possible. The regeneration of the oxidized dyes is also energetically favored. The oxidation potential, the energy of the HOMO, lies in the range of 0.98 (**A**) to 0.69 V (**D**), which is high enough for an efficient reduction by the iodide/triiodide (I^-/I_3^-) redox couple ($E = 0.35 \text{ V vs NHE}$).⁽²²⁸⁾ Thus, electron injection of the excited molecules and, subsequently, regeneration of the oxidized species is energetically permitted. This allows the application of the dyes in DSSC.

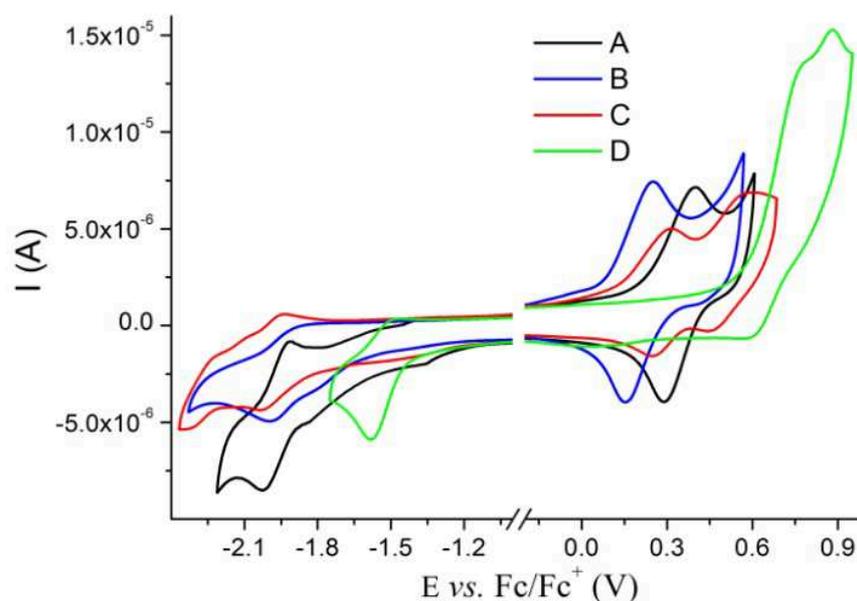


Figure 5. Cyclic voltammograms of dyes A-D in THF; experimental conditions: 0.1 M TBAPF₆, $c \approx 10^{-4} \text{ M}$, 25 °C, scan rate 200 mV s⁻¹, RE: Ag/AgCl, WE: carbon, AE: platinum.

Computational Results

In order to gain more detailed insight into the structural and the spectroscopic properties of the chromophores, density functional theory (DFT) and its time-dependent version (TDDFT) was applied. The four dyes **A**, **B**, **C**, and **D** were investigated in the protonated form. The ground state equilibrium geometries of the protonated species show similar structural features. The conjugated π -system from the bridge to the anchoring group is planar in all dyes. The phenyl groups of the triphenylamine fragment (**A-C**) are twisted out of planarity due to sterical hindrance. All dyes exhibit a torsionated phenyl ring connected to the 1,3-thiazole fragment, with a dihedral angle independent of the length of the bridge, as well as of the size of the donor system. It varies only marginally from 18.3 (**C**) up to 20.4 ° (**D**). The analysis of the harmonic vibrational modes corresponding to the torsion indicates a shallow minimum in this normal coordinate. Wavenumbers of ca. 30 cm^{-1} have been determined for this vibrational mode for all compounds. For this reason, a thermal distribution in this coordinate is to be expected. According to the low frequencies, the HOMOs show a non-constructive overlap of the π -systems from the 1,3-thiazole and the adjacent phenyl moiety leading to a single bond in these positions. The optimized geometries of the S_1 states hold similarities to the ground state equilibrium structures. The reason is the π - π^* nature of the S_1 and the partial occupation of the LUMOs. Therefore, the excited state structures show only minor shifts in the bond lengths and angles. However, the 1,3-thiazole-phenyl fragments are planarized as a result of the bonding character of the LUMOs in these positions. The most important molecular orbitals involved in the electronic excitations are shown in Figure 6. The absorption spectra of the four dyes were calculated using the Franck-Condon (FC) geometry and the first ten singlet excited states. Table 2 collects vertical and adiabatic excitations from the S_1 state. The absorption energies to higher excited states, together with an overlay of the experimental and calculated absorption spectra and the molecular orbitals contributing to those states, are summarized in the ESI (S2-S7). In all dyes the S_1 is assigned to a π - π^* excitation, with the main transition occurring from the HOMO to the LUMO. The main contribution to the HOMO of **A**, **B** and **C** is due to the π -systems of the donor and thiazole fragments, while in the case of **D**, the donor and the entire bridge contribute to the HOMO. The LUMO for all dyes is spread over the anchoring group and the bridge. Hence, an ICT from the donor to the acceptor occurs. The expansion of the aromatic π -system tends to increase the weight of further configurations. The HOMO/LUMO transition for **D** has a weight of 88 %, while the implementation of the *N,N*-di-4-tolyl (**A**) and *N,N*-bis(4-methoxyphenyl) (**B**) donor groups decreases the weight to 72 and 71 %, respectively.

The weight is decreased further to 54% by the introduction of an additional thiophene moiety (**C**). As a consequence, the S_1 of **C** features a less pronounced ICT leading to an increase of the excitation energy and, consequently, to a hypsochromic shift of the λ_{\max} of the absorption compared to **A** and **B**. Additionally, **D** shows a blue shift of the S_1 . The reason is the more local π - π^* transition between the frontier orbitals. The wavelength dependency of the first absorption band is in good agreement to the experiment. In general, the excitation energies of the S_1 are marginally overestimated (**A**: 0.12, **B**: 0.09, **C**: 0.11, and **D**: 0.16 eV), showing that the CAM-B3LYP functional is very well suited to describe ICT in these dyes. By comparing the oscillator strengths (f), summarized in Table 2, with the experimentally obtained molecular extinction coefficients, a general trend of increasing absorption is obvious for **A**, **B** and **C**. The first absorption band of **D** exhibits the largest measured molecular extinction coefficient, while the calculated oscillator strength is considerably too small. This is caused by the more local HOMO/LUMO transition for **D**, and the fact that CAM-B3LYP tends to underestimate the oscillator strength of such systems

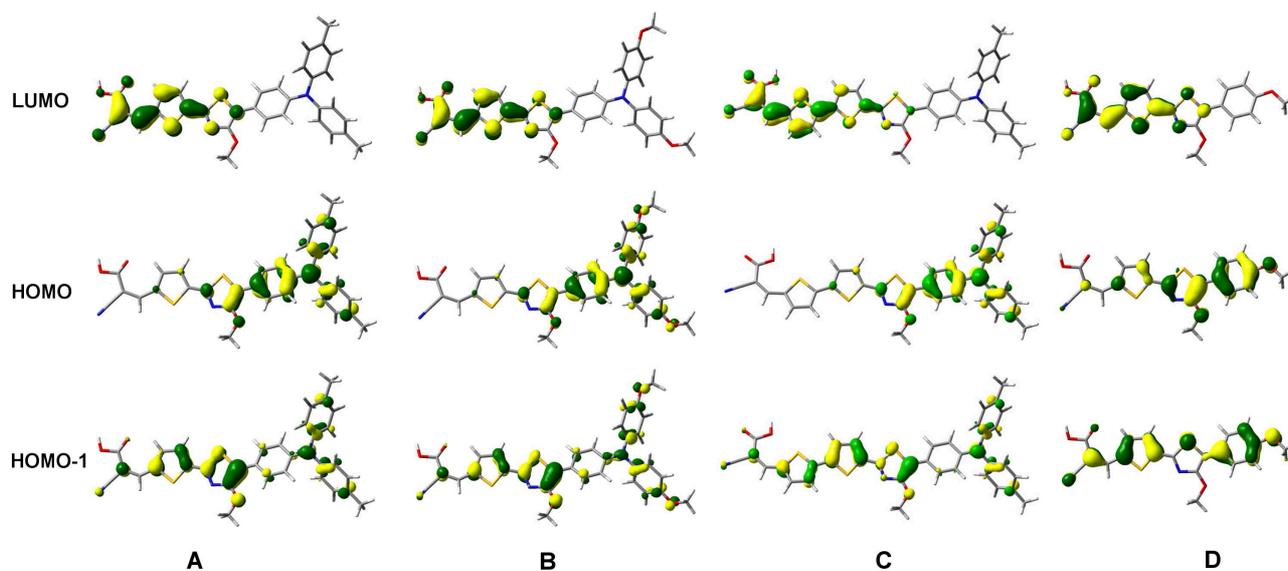


Figure 6. Frontier orbitals of the four dyes optimized at the CAM-B3LYP/6-31G(d,p) level of theory.

The adiabatic emission spectra were obtained using the optimized geometry of the first excited singlet state. The measured and simulated fluorescence wavelengths are also collected in Table 2. A comparison of the theoretical and experimental fluorescence spectra, as well as the molecular orbitals contributing to the relevant transitions, can be found in the ESI (S8 and S9). In agreement with the configurations of the S_1 in the ground state equilibrium structure, the weight of the LUMO/HOMO transitions decreases with the enhancement of the π -system. Nevertheless, the weight is significantly increased (**A**: 91, **B**: 89, **C**: 85, and **D**: 95 %) compared to the vertical excitations in the FC region. The emission wavelengths obtained are in excellent agreement with the

Veröffentlichungen

experimental data: Only minor deviations of -0.02, -0.06 and 0.01 eV for **A**, **B** and **D**, respectively, were generated, while **C** shows a slight underestimation of -0.15 eV.

Table 2 Calculated absorption/emission (fluorescence) properties to/from the first excited state S_1 . Main contributions to the wavefunction (weight), vertical (absorption) or adiabatic (emission) excitation energies (ΔE^e in eV and nm), oscillator strengths (f) and deviations from experimental values (ΔE_{Exp}). H = HOMO, L = LUMO

	Transition	Weight (%)	ΔE^e (eV)	(nm)	f	ΔE_{Exp} (eV)
Absorption						
A	H→L	72	2.58	479	1.511	0.12
	H-1→L	20				
B	H→L	71	2.54	487	1.502	0.09
	H-1→L	20				
C	H→L	54	2.64	470	1.958	0.11
	H-1→L	26				
	H→L+1	12				
D	H→L	88	2.75	451	1.364	0.16
Emission						
A	H←L	91	1.91	650	-	-0.02
B	H←L	89	1.88	658	-	-0.06
C	H←L	85	1.85	669	-	-0.15
D	H←L	95	2.12	586	-	0.01

Photovoltaic Devices and Solar Cell Performance

In order to test the dyes for a possible application as sensitizers, DSSCs with nanocrystalline TiO_2 (70 % anatase, 30 % rutile) were prepared. The exact protocol is given in the experimental part and the results, together with the standard N3 (*cis*-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II)), are summarized in Table 3. The incident photon-to-current conversion efficiencies (IPCE) spectra obtained are shown in Figure 7. Only moderate IPCEs were achieved, with values varying from 25 (**D**) to 13 % (**C**) for the absorption maximum of the dyes, though several different preparation conditions (different solvents, dye concentrations) were utilized. IPCEs of up to 80 % are usually expected for these types of compounds.^{(107) (210)} Therefore, it can be assumed that the electron injection efficiency in the CB of TiO_2 is low. The absorption spectra of the adsorbed dyes are depicted in Figure 8. They were similar to the absorption spectra of the dyes in solution. The main difference is the broadening of the longest wavelength ICT band (absorption from approx. 370-700 nm compared to 425-600 nm for the dyes in solution) due to the absorption on the TiO_2 surface. This ensures a sufficient light harvesting over a broad wavelength range. Two reasons can be assumed for this broadening:

Firstly, the energy of the π^* level is lowered due to interaction of the carboxylic acid with the Ti^{4+} ions on the TiO_2 surface, which consequently leads to an bathochromic shift of the absorption spectra,⁽¹⁸⁸⁾ and (more importantly) secondly, unfavorable dye aggregation and excimer formation (J-aggregates) would lead to this behavior.^{(229), (230)} The DSSCs prepared only showed a low short circuit photocurrent density j_{SC} (Figure 9) from 1.81 to 1.03 mA cm^{-2} for **A** and **D**, respectively. Because of the low j_{SC} , the maximum power outputs ($\text{MPP} = j_{\text{mp}} \cdot V_{\text{mp}}$) and, consequently, the fill factors (FF) were small. The resulting solar energy-to-electricity conversion yield (η) is low and follows the trend **A**>**B**>**C**>**D** with values from 0.44 to 0.25 %. Considering that the regeneration of the dyes through the I^-/I_3^- redox couple is not the limiting factor as supported by the electrochemical measurements, possible reasons for the weak solar cell performance can be: (i) The short lifetime of the excited state as expressed in the short fluorescence lifetimes, (ii) the electron accepting property of the 1,3-thiazole, which can effect an efficient electron injection in the CB of TiO_2 ,⁽²³¹⁾ or (iii) the formation of aggregates leading to a loss of excitation energy through intermolecular processes.^{(232), (233)} In order to verify the latter as a possible reason for the low performance, DSSCs were prepared using deoxycholic acid (DCA) as a co-adsorbent. It has been proven several times that co-adsorption of either DCA or chenodeoxycholic acid (CDCA) can efficiently suppress dye aggregation.^{(229), (234), (235)} Therefore, DCA (10 mM in THF) was chosen for the preparation of more elaborated DSSCs, and the results are summarized in Table 3. The IPCE values (Figure 7) were improved by about the factor two (from 14 to 30 % for **A** and up to 35 % for **D**) at the longest wavelength absorption band. Consequently, the short circuit photocurrent densities and the open circuit voltages were also significantly improved (Figure 9). The FF was increased by 35 % for **A** (FF = 0.62), whereas they remained almost unchanged for the other dyes. Finally, the overall efficiencies of the optimized DSSCs obtained varied from 0.61 to 1.7 % for **D** and **A**, respectively. This equals a remarkable increase of a factor 4 of the efficiency in the case of dye **A**. Keeping in mind that the efficiency of a DSSC prepared from the standard N3 with the preparation technique described was 4.1%, the best performance DSSC using **A** as sensitizer achieved reasonable 42 % of this value. The trend of the efficiencies of the cells equals the trend without co-adsorbed DCA. For **A** and **B** the efficiency is very similar, whereas for **C** it is decreased. Most likely electron recombination is enhanced for compound **C** due to the extended bridge and, therefore, electron injection in the CB of TiO_2 is less favored leading to lower IPCE values.⁽²³⁶⁾ Most likely due to the missing strong electron donor and the low ICT character of the first excited state, DSSCs sensitized with **D** showed the lowest performance.

In summary, the dyes tend to aggregate on the surface of TiO₂. This effect was more pronounced for the triarylamine-based dyes than for **D**. Further improvements to overcome this aggregation could be the introduction of long alkyl chains,⁽²³⁷⁾ for example, *via* the alkylation reaction.

Table 3. Photovoltaic performance of DSSCs based on dyes A-D without and with the addition of DCA (10 mM) as a co-adsorbent.

Dye	j_{sc} (mA cm ⁻²)	U_{oc} (mV)	FF	η (%)
without DCA				
A	1.81	519	0.46	0.44
B	1.42	558	0.51	0.41
C	1.37	524	0.47	0.36
D	1.03	468	0.52	0.25
N3	11.73	690	0.51	4.1
with DCA				
A	4.49	612	0.62	1.70
B	3.55	611	0.50	1.08
C	3.27	616	0.51	1.02
D	2.23	511	0.52	0.61

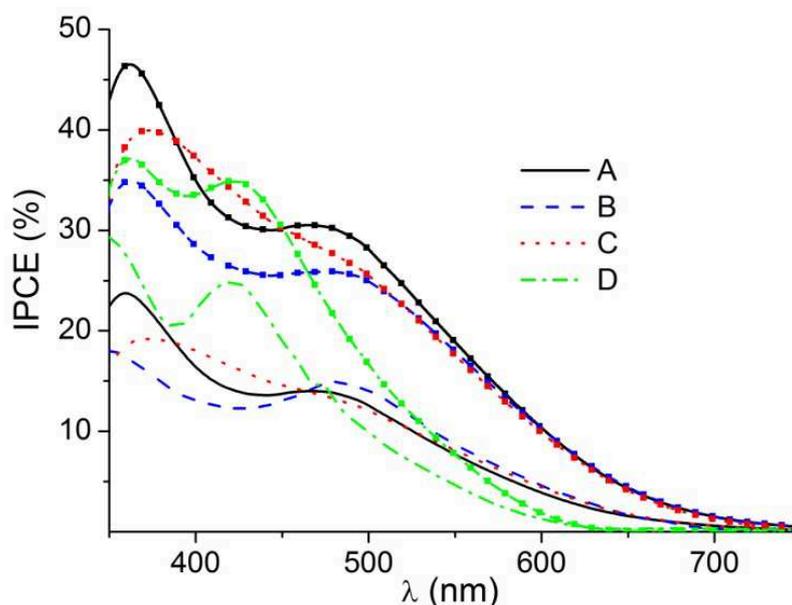


Figure 7. Spectra of the incident photon-to-current conversion efficiencies obtained for nanocrystalline TiO₂ solar cells sensitized by the dyes A-D without (without dots) and with (with dots) co-adsorption of DCA (10 mM).

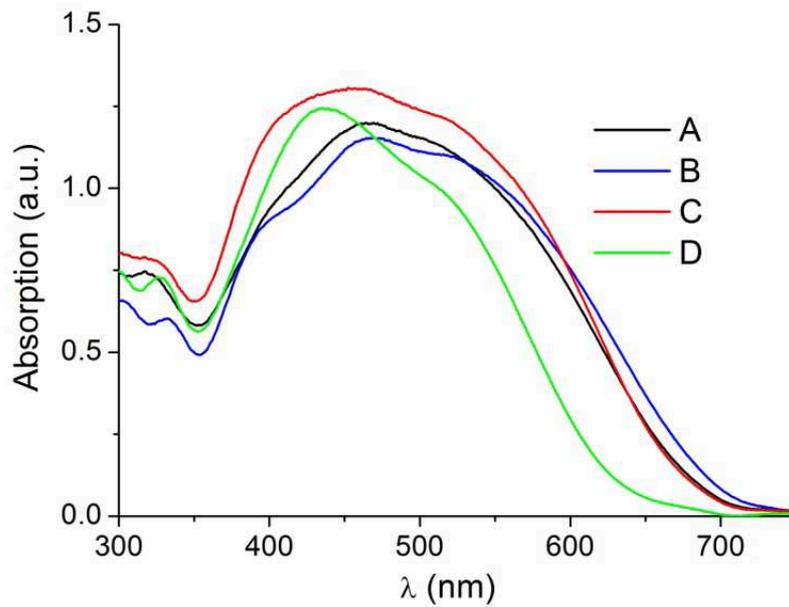


Figure 8. Absorption spectra of the dyes adsorbed on the TiO₂ surface measured in reflection arrangement. The absorption of pure TiO₂ nanoparticles was subtracted.

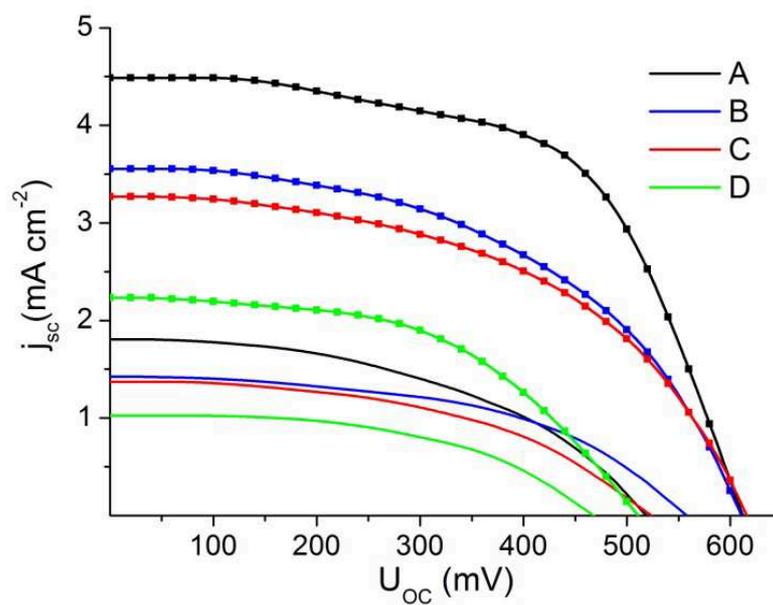


Figure 9. Photocurrent-voltage characteristics for A-D sensitized DSSCs under illumination of simulated solar light (100 mW cm⁻², 1.5 AM global) without (solid line) and with (solid line with dots) co-adsorption of DCA (10 mM).

Conclusion

A series of donor- π -acceptor dyes were successfully synthesized. They have been fully characterized including a series of spectroscopic and theoretical methods. A double *N*-arylation Hartwig-Buchwald reaction was successfully applied in the synthetic route for the triarylamine-based dyes. Instead of the commonly used thiophene derivatives, an unconventional chromophore based on a 4-hydroxy-1,3-thiazole was used in the conjugation pathway of the dyes. This shifted the absorption maximum towards longer wavelengths compared to similar triarylaminines. Electrochemical measurements and DFT calculations approved a possible application of the synthesized dyes as sensitizers in DSSCs. The efficiencies obtained of DCCSs without co-adsorption of DCA proved to be very low. Nevertheless, the performance was significantly increased after the addition of DCA. This demonstrated the distinct tendency of the dyes to form aggregates on the surface of nanocrystalline TiO₂. The best performance of the DSSC sensitized with dye **A** equaled 42 % of the performance of a DSSC prepared with the standard N3 dye. In further investigations, the NLO properties of this class of molecules will be reviewed. For molecules of type **D** this property has already been proven in experiment. Furthermore, the use as fluorescent probes, bearing a reactive -OH group instead of the methoxy ether to interact with biological systems, will be the subject of further research.

Acknowledgements

The authors thank the Thuringian Ministry for Education, Science and Culture (grant #B514-09049, Photonische Mizellen (PhotoMIC)) for financial support. Johann Schäfer is also gratefully acknowledged for measuring the fluorescence lifetimes and the quantum yields of the dyes.

Experimental

¹H-, ¹³C-NMR and the corresponding correlation spectra were recorded on a Bruker AC-250 (250 MHz) and AC-400 (400 MHz) spectrometer. Chemical shifts (δ) are given relative to solvents and all coupling constants are given in Hz. UV/Vis data of the compounds were collected on a Lambda 19 from PERKIN-ELMER and fluorescence spectra were measured on a Jasco FP 6500. Optical absorption spectra of the adsorbed dyes were recorded by using a Cary 300 UV/Vis spectrophotometer operated at a resolution of 1 nm. The absorption spectra of the electrodes were measured in a reflection arrangement and the absorption of pure TiO₂ nanoparticles was

subtracted. Measurements of the fluorescence intensity were carried out on a Perkin Elmer lambda16 UV/VIS spectrometer in the perpendicular excitation-emission geometry, at excitation conditions where the absorbance in the most red-shifted absorption was < 0.05 . The emission quantum yields were determined by comparing the corrected emission spectra with the reference spectrum of quinine sulfate ($\Phi = 0.55$). All compounds were excited in their absorption maximum. The fluorescence lifetimes of the thiazoles were obtained by time-correlated single photon counting (TCSPC) after excitation with a frequency-doubled Ti-sapphire laser (Tsunami, Newport Spectra-Physics GmbH), *i.e.* $\lambda_{\text{ex}} = 650$ nm. The repetition rate of the laser was adjusted to 0.8 MHz by a pulse selector (Model 3980, Newport Spectra-Physics GmbH). The emission of the thiazoles was detected using a streak-camera in TCSPC mode. Elemental analysis was carried out on a Leco CHNS-932. Mass spectra were measured either on a Finnigan MAT SSQ 710 (EI) or MAZ 95 XL (FAB) system. MALDI TOF MS was performed on a Bruker Ultraflex TOF/TOF mass spectrometer equipped with a 337 nm nitrogen laser operated in the reflectron mode using an acceleration voltage of 25 kV, and dithranol (Bruker, #209783) was used as matrix. Electrochemical measurements were performed on a Metrohm Autolab PGSTAT30 potentiostat with a standard three-electrode configuration. The experiments were carried out in degassed solvents containing 0.1 M Bu_4NPF_6 salt. At the end of each measurement ferrocene (Fc/Fc^+) was added as an internal standard. Starting materials were commercially obtained from Sigma-Aldrich and used as received. TLC was from Merck (Polygram SIL G/UV254, aluminum oxide 60 F254). The material for Column chromatography was also obtained from Merck (Silica gel 60).

Preparation of the DSSC

TiO_2 nanopowder (5 g, AEROXIDE[®] TiO_2 P25, Evonik) was suspended in HNO_3 (1 N, Fluka) to prepare a suitable TiO_2 paste. This suspension was heated at 80 °C for 24 h. The HNO_3 was evaporated and the TiO_2 solid was dried for three days at 100 °C. Finally, the TiO_2 solid was treated with 25 mL H_2O , acetylacetone (2.5 g, 25.0 mmol, Merck), Triton X-100 (1.25 g, 1.92 mmol, Avocado), and polyethylene oxide (M.W. 100 000, Alfa Aesar). Aluminoborosilicate glass, coated with fluorine doped tin oxide (FTO, $\text{SnO}_2:\text{F}$), was used as a conducting, transparent substrate (resistance ~ 10 ohm/ cm^2 , Solaronix SA, Switzerland). The active area was masked with scotch tape and was coated with TiO_2 suspension by using a glass scraper and dried at 80 °C for 10 min. After removal of the scotch tape, approx. 11 μm were measured as deposit thickness. This primed photo electrode was sintered in a muffle furnace for ~ 45 min at 450 °C. The TiO_2 electrode was then immersed in the dye solution (0.2 mM in THF) for 24 h at room temperature. A thin platinum layer was spread on the FTO coating of the counter electrode (Platisol,

Veröffentlichungen

Solaronix SA, Switzerland). A few drops of the active redox couple iodine/iodide (0.1 M LiI (Fluka), 0.05 M I₂ (Aldrich), 0.6 M Bu₄NI (Aldrich) and 0.5 M 4-*tert*-butylpyridine (Aldrich) in CH₃CN) were added to the photoelectrode. Finally, the counter electrode was clamped to the photoelectrode/electrolyte system.

Measurements

Measurements of the wavelength dependence of the short circuit current density (j_{sc}) were carried out in a light-proof box with a 70 W Xenon lamp (Oriel, Germany) and a grating monochromator (Zeiss, Germany) in the spectral range of 300-800 nm with a resolution of 1 nm. The light intensity incident (I_{inc}) on the electrode was measured with a power meter (Coherent, USA). The IPCE was calculated using the following expression: ⁽¹³³⁾

$$\text{IPCE}(\%) = \frac{j_{sc}[\text{A cm}^{-2}] \cdot 1240}{\lambda[\text{nm}] \cdot I_{inc}[\text{W cm}^{-2}]} \cdot 100$$

The photocurrent-voltage (I-V) curves were measured using a focused 120 W Xenon lamp (Oriel, Germany) and a special filter to simulate solar irradiation (100 mW cm⁻², 1 sun, 1.5 air mass (AM) global). The fill factors (FF) and overall efficiencies (η) were calculated according to following equations.

$$\text{FF} = \frac{\text{MPP}[\text{W cm}^{-2}]}{j_{sc}[\text{A cm}^{-2}] \cdot U_{oc}[\text{V}]}$$

$$\eta(\%) = \frac{j_{sc}[\text{A cm}^{-2}] \cdot U_{oc}[\text{V}] \cdot \text{FF}}{I_{inc}[\text{W cm}^{-2}]} \cdot 100$$

Here MPP is the “maximum power point” and U_{oc} the open-circuit voltage. ⁽²³⁸⁾

Computational Methods

All calculations were performed with the GAUSSIAN 09 program ⁽²³⁹⁾ in the presence of solvent (tetrahydrofuran, $\epsilon = 7.4257$, $n = 1.4070$) *via* the integral equation formalism of the polarizable continuum model. ⁽²⁴⁰⁾ The ground state equilibrium structures were optimized with the long-range corrected CAM-B3LYP XC functional ⁽²⁴¹⁾ and the 6-31G(d,p) double- ξ basis set. ⁽²⁴²⁾ Harmonic vibrational frequencies at the same level of theory proved that the stationary points obtained corresponded to the minima of the potential energy surfaces. Excited state properties, such as

excitation energies, oscillator strengths and excited states geometries, were computed *via* TDDFT and the same XC functional and basis set as was employed for the ground state. The absorption spectra in the FC region were simulated by the first ten singlet excited states. According to Kasha's rule fluorescence occurs from the lowest excited singlet state,⁽²⁴³⁾ the S_1 state was optimized to obtain the emission energies from the S_1 .

Synthesis of the Compounds

5-(4-Nitrophenyl)-2-(thiophen-2-yl)thiazol-4-ol (1). A mixture of thiophene-2-carbothioamide (2.50 g, 17.5 mmol) and ethyl 2-bromo-2-(4-nitrophenyl)acetate (5.46 g, 19.0 mmol, 1.1 equiv) in 100 mL toluene was heated under reflux for 24 h, and an orange precipitate occurred. After the reaction was cooled down to 50 °C, pyridine (5 mL) was added and stirring was continued for additional 30 min. The mixture was cooled to 0 °C, filtered through a glass frit, washed with cold EtOH and pentane, and dried *in vacuo*. The orange product was pure in terms of elemental analysis and used without further purification (3.57 g, 11.7 mmol, 67%). ^1H NMR (250 MHz, DMSO- d_6): δ 7.19 (dd, $J = 4.0$ Hz, $J = 4.8$ Hz, 1H), 7.69 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H), 7.78 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 7.87 (m, 2H), 8.20 (m, 2H), 12.53 (s, 1H). ^{13}C NMR (63 MHz, DMSO- d_6): δ 160.42, 156.86, 144.09, 138.77, 136.05, 129.949, 128.76, 127.60, 125.63, 124.19, 104.65. MS-EI: m/z 304 (M^+ , 100%), 110 ($\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_3\text{S}$, 60%). Anal. Calc. for $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$: C, 51.30; H, 2.65; N, 9.20; S, 21.07. Found: C, 51.43; H, 2.84; N, 9.16; S, 20.92. UV/Vis (DMSO): λ_{max} (log ϵ): 325 (3.78), 429 (4.10), 611 (4.39).

4-Methoxy-5-(4-nitrophenyl)-2-(thiophen-2-yl)thiazole (2). A mixture of **1** (1.86 g, 6.11 mmol) and KOH (0.41 g, 7.33 mmol, 1.2 equiv) in DMSO (50 mL) was stirred for 30 min followed by the addition of CH_3I (1.04 g, 7.33 mmol, 1.2 equiv). The deep blue mixture was stirred for 24 h at room temperature. The solution was poured into H_2O (150 mL) and was extracted with CHCl_3 (3 x 50 mL). The combined organic phases were additionally washed with H_2O (3 x 50 mL) to remove the DMSO, dried over MgSO_4 and concentrated *in vacuo* to give a brown oil which was further purified by a short gel filtration (silica, CHCl_3) to yield the ether as an orange solid (1.3 g, 4.09 mmol, 67%). ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ 4.22 (s, 3H), 7.10 (dd, $J = 3.8$ Hz, $J = 5.0$ Hz, 1H), 7.44 (dd, $J = 1.1$ Hz, $J = 5.1$ Hz, 1H), 7.54 (dd, $J = 1.1$ Hz, $J = 3.7$ Hz, 1H), 7.81 (m, 2H), 8.20 (m, 2H). ^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3): δ 161.00, 157.02, 145.14, 138.48, 137.18, 128.63, 128.17, 126.71, 126.24, 124.12, 107.81, 58.12. MS-EI: m/z 318 (M^+ , 100%), 288 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{O}$, 10%). Anal. Calc. for $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$: C, 52.82; H, 3.17; N, 8.80; S, 20.14. Found: C, 52.67; H, 2.90; N, 9.11; S 20.02. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ϵ): 254 (3.80), 413 (4.30).

4-(4-Methoxy-2-(thiophen-2-yl)thiazol-5-yl)aniline (3). $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1.7 mL, 18.7 mmol, 5 equiv, solution 80% in H_2O) was added to a suspension of **2** (1.18 g, 3.73 mmol) and freshly prepared Raney nickel (catalytic amounts) in MeOH (100 mL) at 50 °C. The suspension turned green and became clear as the reaction proceeded. After the reaction had finished, as indicated by TLC (if the conversion was not complete, more hydrazine was added), the mixture was diluted with CH_2Cl_2 (100 mL) and filtered through a frit on which a 2 cm-thick silica bed was applied to efficiently remove the Raney nickel. The mixture was concentrated till dryness and the crude product was either purified using flash chromatography (silica, $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}$ 5:1) or by recrystallization from heptane/ CH_2Cl_2 by slow evaporation of the CH_2Cl_2 , yielding the pure amine as a yellow solid (1.02 g, 3.54 mmol, 95%). ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ 7.56-7.47 (m, 2H), 7.44 (dd, $J = 3.7$ Hz, $J = 1.1$ Hz, 1H), 7.34 (dd, $J = 5.1$ Hz, $J = 1.1$ Hz, 1H), 7.06 (dd, $J = 5.1$, $J = 3.7$ Hz, 1H), 6.77-6.64 (m, 2H), 4.12 (s, 3H), 3.73 (s, 2H). ^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3): δ 157.86, 152.60, 145.36,

138.27, 128.22, 127.99, 126.98, 125.20, 121.92, 115.35, 111.55, 57.93. MS-EI: m/z 288 (M^+ , 70%), 136 (M^+ - C_7H_6NOS , 100%). Anal. Calc. for $C_{14}H_{12}N_2S_2O$: C, 58.31; H, 4.19; N, 9.71; S 22.24. Found: C, 57.98; H, 4.12; N, 9.51; S, 22.01. UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (log ϵ): 233 (4.05), 248 (4.03), 283 (3.92), 397 (4.35).

4-(4-Methoxy-2-(thiophen-2-yl)thiazol-5-yl)-*N,N*-dip-tolyl-aniline (3a). To a solution of **3** (740 mg, 2.57 mmol) in dry and degassed toluene (30 mL) were added $Pd(dba)_2$ (74 mg, 0.128 mmol, 5 mol%), $P(tBu)_3$ (130 μ L of a 1 M solution in toluene, 0.130 mmol, 5 mol%), *p*-bromotoluene (970 mg, 5.70 mmol, 2.2 equiv) and KO^tBu (633 mg, 5.70 mmol, 2.2 equiv). The mixture was degassed for 30 min and heated to 90 °C for 2 days till no educt and monosubstituted product was left as indicated by TLC (silica, $CHCl_3$ /heptane 3:1 R_f educt = 0.2, R_f monosubstituted product = 0.6, R_f disubstituted product = 0.7). After the reaction was finished, the mixture was allowed to cool down to RT, was washed with H_2O (3 x 50 mL), dried over $MgSO_4$ and concentrated *in vacuo* till dryness. Purification using column chromatography yielded the product as a yellow solid (1.10 g, 2.34 mmol, 91%). 1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ 2.32 (s, 6H), 4.12 (s, 3H), 7.13-6.96 (m, 11H), 7.35 (dd, $J = 5.1$ Hz, $J = 1.0$ Hz, 1H), 7.45 (dd, $J = 3.7$ Hz, $J = 1.1$ Hz, 1H), 7.57-7.49 (m, 2H). ^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$): δ 158.21, 153.04, 146.70, 145.05, 138.01, 132.64, 129.87, 127.87, 127.41, 127.03, 125.24, 124.65, 124.51, 122.47, 110.83, 57.77, 20.79. MS-EI: m/z 468 (M^+ , 100%), 316 (M^+ - C_7H_6NOS , 90%). Anal. Calc. for $C_{28}H_{24}N_2OS_2$: C, 71.76; H, 5.16; N, 5.98; S, 13.68. Found: C, 71.98; H, 5.18; N, 5.82; S, 13.44. UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} (log ϵ): 311 (4.23), 417 (4.35).

If the reaction was aborted earlier (after 2 h), the monosubstituted product, 4-(4-methoxy-2-(thiophen-2-yl)thiazol-5-yl)-*N-p*-tolylaniline, was obtained in 70% yield after purification. 1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ 7.58 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.45 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H), 7.35 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H), 7.21-6.89 (m, 2H), 5.69 (s, 1H), 4.14 (s, 1H), 2.32 (s, 1H). MS-EI: m/z 378 (M^+ , 70%), 226 (M^+ - C_7H_6NOS , 100%).

4-Methoxy-*N*-(4-(4-methoxy-2-(thiophen-2-yl)thiazol-5-yl)phenyl)-*N*-(4 methoxyphenyl) aniline (3b). The procedure was similar to that for **3a**. **3** (170 mg, 0.59 mmol), $Pd(dba)_2$ (10.2 mg, 0.018 mmol, 3 mol%), $P(tBu)_3$ (30 μ L of a 1 M solution in toluene, 0.030 mmol, 5 mol%), *p*-bromoanisole (243 mg, 1.29 mmol, 2.2 equiv), KO^tBu (146 mg, .29 mmol, 2.2 equiv), toluene (10 ml). After purification (silica, $CHCl_3$ /heptane 3:1 R_f educt = 0.2, R_f monosubstituted product = 0.7, R_f disubstituted product = 0.8), the product was obtained as an orange oil which solidified after a few hours (266 mg, 0.53 mmol, 90%). 1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ 7.56-7.47 (m, 2H), 7.45 (dd, $J = 3.7$ Hz, $J = 1.0$ Hz, 1H), 7.34 (dd, $J = 5.1$ Hz, $J = 1.0$ Hz, 1H), 7.13-7.02 (m, 5H), 6.93 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.89-6.79 (m, 4H), 4.12 (s, 3H), 3.81 (s, 6H). ^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$): δ 158.19, 156.04, 152.88, 147.40, 140.86, 138.18, 128.00, 127.55, 127.10, 126.67, 125.31, 123.59, 120.73, 114.84, 111.15, 57.90, 55.62; HRMS Micro-ESI: m/z 500.123743 (calc. for $C_{28}H_{24}N_2O_3S_2$: 500.12283). UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (log ϵ): 238 (4.20), 302 (4.30), 414 (4.42).

4-(2-(2,2'-Bithiophen-5-yl)-4-methoxythiazol-5-yl)-*N,N*-dip-tolylaniline (3c). To a solution of **3a** (600 mg, 1.28 mmol) in dry THF (15 mL) at -78 °C under a nitrogen atmosphere was added *n*-BuLi (0.615 mL, 1.54 mmol, 1.2 equiv, 2.5 M solution in hexanes) and the mixture was stirred for 30 min. After warming up to room temperature and additional stirring for 30 min, the mixture was cooled again to -78 °C and tributyltin chloride (625 mg, 1.92 mmol, 1.5 equiv) was added, and stirring was continued for 30 min more, followed by warming up to room temperature and stirring for 24 h. The mixture was concentrated and dried *in vacuo* and used without further purification. The tin organyl thereby obtained was dissolved in dry DMF (15 mL) and the mixture was degassed for 15 min. To this solution, 2-bromothiophene (313 mL, 1.92 mmol, 1.5 equiv) and freshly prepared $Pd(PPh_3)_4$ (60 mg, 0.052 mmol, 4 mol%) were added, and the mixture was heated to 95 °C for 16 h till no educt was left, as indicated by TLC (silica, $CHCl_3$ /heptane 5:2, R_f educt = 0.6, R_f product = 0.8). The mixture was concentrated and directly applied to column chromatography yielding the product as a red solid (578 mg, 1.05 mmol, 82%). 1H NMR 218

(300 MHz, CDCl₃): δ 7.58 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.34 (d, J = 3.9 Hz, 1H), 7.27 (d, J = 4.4 Hz, 2H), 7.20-7.01 (m, 12H), 4.17 (s, 3H), 2.37 (s, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 158.37, 152.55, 146.76, 145.13, 138.96, 137.02, 136.46, 132.72, 130.00, 128.10, 127.49, 125.91, 125.12, 124.78, 124.60, 124.35, 124.29, 122.52, 111.02, 57.84, 20.94. HRMS Micro-ESI: m/z 551.12687 (calc. for C₃₂H₂₆N₂O₃ + H⁺: 551.12855). UV/Vis (CH₃CN): λ_{\max} (log ϵ): 240 (3.93), 304 (4.15), 442 (4.36).

5-(5-(4-(Dip-tolylamino)phenyl)-4-methoxythiazol-2-yl)thiophene-2-carbaldehyde (4a, General Procedure). To a solution of **3a** (626 mg, 1.34 mmol) in dry THF (10 mL) at -78 °C under a nitrogen atmosphere, was added *n*-BuLi (0.59 mL, 1.47 mmol, 1.1 equiv, 2.5 M solution in hexanes) and the mixture was stirred for 30 min. After warming up to room temperature and additional stirring for 30 min, the mixture was cooled again to -78 °C and approx. Dry DMF (1 mL) was added and stirring was continued for 30 min followed by warming up to room temperature and further stirring for 1 h. The mixture was neutralized with saturated NH₄Cl solution, diluted with CHCl₃ (50 mL) and washed with H₂O (3 x 50 mL). The organic phase was dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. Column chromatography (silica, CHCl₃ to CHCl₃/EtOAc 3:1) yielded the product as a red solid (600 mg, 1.21 mmol, 90%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.90 (s, 1H), 7.69 (d, J = 4.0 Hz, 1H), 7.54 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.47 (d, J = 4.0 Hz, 1H), 7.08 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 7.05-6.97 (m, 6H), 4.13 (s, 3H), 2.33 (s, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 182.59, 159.00, 150.45, 147.41, 146.60, 144.84, 143.33, 136.55, 133.01, 129.95, 127.66, 125.00, 124.93, 123.55, 121.96, 114.30, 57.88, 20.81. MS-EI: m/z 496 (M⁺, 100%), 468 (M⁺ - CO, 20%), 316 (M⁺ - C₈H₆NO₂S, 70%). Anal. Calc. for C₂₉H₂₄N₂O₂S₂: C, 70.13; H, 4.87; N, 5.64; S, 12.91; Found: C, 70.08; H, 4.68; N, 5.92; S, 13.04. UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (log ϵ): 311 (4.29), 332 (4.18), 485 (4.39).

5-(5-(4-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-4-methoxythiazol-2-yl)thiophene-2-carbaldehyde (4b). The procedure was similar to that for **4a**. **3b** (249 mg, 0.50 mmol), THF (10 mL), *n*-BuLi (0.22 mL, 0.55 mmol, 1.1 equiv), DMF (1 mL). After purification (silica, CHCl₃), the product was obtained as a deep red solid (230 mg, 0.44 mmol, 87%). ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ 9.89 (s, 1H), 7.68 (d, J = 4.0 Hz, 1H), 7.55-7.47 (m, 2H), 7.45 (d, J = 4.0 Hz, 1H), 7.13-7.00 (m, 4H), 6.96-6.88 (m, 2H), 6.88-6.78 (m, 4H), 4.12 (s, 3H), 3.80 (s, 6H). ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃): δ 182.79, 158.98, 156.27, 150.29, 148.05, 146.79, 143.35, 140.56, 136.81, 127.79, 126.93, 125.06, 122.64, 120.21, 114.90, 114.62, 58.01, 55.63. MALDI-TOF: 528.1 (M⁺). Anal. Calc. for C₂₉H₂₄N₂O₄S₂: C, 65.89; H, 4.58; N, 5.30; O, 12.11; S, 12.13. Found: C, 65.87; H, 4.54; N, 5.30; S, 12.13. UV/Vis (CH₃CN): λ_{\max} (log ϵ): 298 (4.29), 331 (4.18), 476 (4.41).

5'-(5-(4-(Dip-tolylamino)phenyl)-4-methoxythiazol-2-yl)-2,2'-bithiophene-5-carbaldehyde (4c). The procedure was similar to that for **4a**. **3c** (390 mg, 0.715 mmol), THF (5 mL), *n*-BuLi (0.37 mL, 0.93 mmol, 1.1 equiv), DMF (1 mL). After purification (silica, CHCl₃), the product was obtained as a black solid (380 mg, 0.66 mmol, 93%). ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ 2.33 (s, 6H), 4.13 (s, 3H), 7.03 (m, 10H), 7.27 (d, J = 4.3 Hz, 2H), 7.33 (d, J = 4.0 Hz, 1H), 7.52 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.66 (d, J = 4.0 Hz, 1H). ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃): δ 182.29, 158.44, 151.38, 146.93, 146.35, 144.88, 141.99, 139.16, 137.21, 136.83, 132.78, 129.89, 127.42, 126.72, 125.76, 124.76, 124.48, 123.99, 122.14, 112.10, 57.77, 20.80. MS-EI: m/z 578 (M⁺, 100%), 316 (M⁺ - C₁₂H₈NO₂S₂, 80%). Anal. Calc. for C₃₃H₂₆N₂O₂S₃: C, 68.48; H, 4.53; N, 4.84; S, 16.62. Found: C, 68.46; H, 4.65; N, 4.77; S, 16.40. UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (log ϵ): 263 (4.13), 313 (4.32), 376 (4.24), 486 (4.50).

2-Cyano-3-(5-(5-(4-(dip-tolylamino)phenyl)-4-methoxythiazol-2-yl)thiophen-2-yl)acrylic acid (Dye A, General procedure). To a solution of **4a** (143 mg, 0.29 mmol) and cyanoacetic acid (27 mg, 0.32 mmol, 1.1 equiv) in CH₃CN (5 mL) was added piperidine (cat. amounts, one drop). The deep red mixture was heated to reflux under a nitrogen atmosphere for 4 h till no starting material was left as indicated by TLC. After cooling down to room temperature, the suspension was diluted with CHCl₃ (20 mL) and washed with H₂O (3 x 20 mL). The organic phase was dried over MgSO₄, concentrated *in vacuo* and the residue was purified by flash chromatography (silica,

CHCl₃ to CHCl₃/MeOH 5:1) to yield the product as a glasslike black solid (123 mg, 0.22 mmol, 76%). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 8.25 (s, 1H), 7.77 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.65 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.50 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.10 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 6.91 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H), 6.86 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 4.04 (s, 3H), 2.26 (s, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ 163.43, 158.35, 150.87, 146.75, 144.24, 142.38, 141.84, 137.67, 137.47, 132.74, 130.07, 127.51, 126.39, 124.63, 122.98, 121.32, 117.93, 112.72, 106.36, 57.88, 20.37. MS-EI: *m/z* 563 (M⁺, 10%), 519 (M⁺ - CO₂, 30%). UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (log ε): 308 (4.32), 360 (4.16), 517 (4.38). UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (log ε): 302 (4.36), 354 (4.15), 520 (4.43).

3-(5-(5-(4-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-4-methoxythiazol-2-yl)thiophen-2-yl)-2-cyanoacrylic acid (Dye B). The procedure was similar to that for **Dye A. 4b** (163 mg, 0.31 mmol), cyanoacetic acid (29 mg, 0.34 mmol, 1.1 equiv), CH₃CN (5 mL), piperidine. After purification, the product was obtained as a black solid (164 mg, 0.28 mmol, 89%). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 8.16 (s, 1H), 7.67 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.61 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.45 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.03-6.98 (m, 4H), 6.93-6.87 (m, 4H), 6.75 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 4.03 (s, 3H), 3.73 (s, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 158.05, 155.96, 150.77, 147.45, 140.90, 140.84, 139.64, 137.94, 136.46, 127.48, 126.83, 126.23, 121.69, 119.07, 118.72, 115.00, 112.59, 109.27, 57.87, 55.25. MALDI-TOF: 595.1 (M⁺).

2-Cyano-3-(5'-(5-(4-(dip-tolylamino)phenyl)-4-methoxythiazol-2-yl)-2,2'-bithiophen-5-yl)acrylic acid (Dye C). The procedure was similar to that for **Dye A. 4c** (230 mg, 0.40 mmol), cyanoacetic acid (37 mg, 0.44 mmol, 1.1 equiv), CH₃CN (10 mL), piperidine. After purification, the product was obtained as a black solid (230 mg, 0.36 mmol, 90%). ¹H NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆): δ 8.05 (s, 1H), 7.66 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.60 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.58-7.43 (m, 4H), 7.12 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 6.99-6.81 (m, *J* = 8.6 Hz, 6H), 4.04 (s, 3H), 2.26 (s, 6H). ¹³C NMR (63 MHz, DMSO-*d*₆): δ 163.50, 157.98, 151.22, 146.55, 146.11, 144.61, 144.33, 141.28, 137.79, 136.44, 134.67, 132.71, 130.14, 128.01, 127.43, 125.84, 125.82, 124.62, 123.26, 121.48, 116.53, 111.41, 98.71, 57.84, 20.45. MS-Micro-ESI (neg.): *m/z* 644 (M⁺). Anal. Calc. for C₃₆H₂₇N₃O₃S₃: C, 66.95; H, 4.21; N, 6.51; O, 7.43; S, 14.90. Found: C, 66.87; H, 4.44; N, 6.30; S, 15.13.

5-(4-Methoxyphenyl)-2-(thiophen-2-yl)thiazol-4-ol (5). To a solution of thiophene-2-carbothioamide (3.25 g, 22.7 mmol) in DMF (50 mL) was added ethyl 2-bromo-2-(4-methoxyphenyl)acetate (9.30 g, 34.1 mmol, 1.5 equiv). The solution was heated to 50 °C and maintained there for 24 h under continuous stirring. After cooling down to RT, H₂O (100 mL) was added and the product precipitated as a yellow solid. The mixture was stirred for additional 30 min. The product was filtered off, washed thoroughly with EtOH and Et₂O, and dried *in vacuo*. The light yellow solid was used without further purification (4.6 g, 15.9 mmol, 70%). ¹H NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆): δ 3.75 (s, 3H), 6.96 (d, *J* = 8.77 Hz, 2H), 7.15 (dd, *J* = 4.73 Hz, *J* = 3.98 Hz, 1H), 7.65-7.54 (m, 3H), 7.68 (d, *J* = 4.93 Hz, 1H), 11.41 (s, 1H). ¹³C NMR (63 MHz, DMSO-*d*₆): δ 157.56, 156.64, 152.51, 136.71, 128.46, 128.33, 127.12, 125.98, 123.96, 114.23, 106.58, 55.05. MS-EI: *m/z* 289 (M⁺, 100%), 274 (M⁺ - CH₃, 15%). Anal. Calc. for C₁₄H₁₁NO₂S₂: C, 58.11; H, 3.83; N, 4.84; S, 22.16. Found: C, 58.27; H, 4.08; N, 4.47; S, 21.80. UV/Vis (DMSO): λ_{max} (log ε): 394 (4.12).

4-Methoxy-5-(4-methoxyphenyl)-2-(thiophen-2-yl)thiazole (6). The procedure was similar to that for **2. 5** (1.67 g, 5.78 mmol), DMSO (40 mL), K₂CO₃ (96 g, 6.93 mmol, 1.2 equiv, red solution), CH₃I (0.98 g 6.93 mmol, 1.2 equiv), After purification, the product was obtained as a yellow solid (1.01 g, 3.33 mmol, 58%). ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ 7.63 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.45 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H), 7.35 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H), 7.11-7.01 (m, 1H), 6.92 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 4.13 (s, 3H), 3.83 (s, 3H). ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 158.48, 158.19, 153.35, 138.10, 128.21, 128.00, 127.19, 125.41, 124.19, 114.30, 110.62, 57.92, 55.45. HRMS Micro-ESI: *m/z* 304.04572 (calc. for C₁₅H₁₃NO₂S₂ + H⁺: 304.0466). UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (log ε): 252 (3.98), 385 (4.26).

5-(4-Methoxy-5-(4-methoxyphenyl)thiazol-2-yl)thiophene-2-carbaldehyde (7). The procedure was similar to that for **4a. 6** (477 mg, 1.57 mmol), THF (20 mL), *n*-BuLi (0.69 mL, 1.73 mmol, 1.1 equiv), DMF (2 mL). After purification (silica, CHCl₃), the product was obtained as an orange solid (389 mg, 1.17 mmol, 75%). ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 9.91 (s, 1H), 7.69 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.68-7.61 (m, 2H), 7.48 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.01-6.87 (m, 2H), 4.15 (s, 3H), 3.82 (s, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): 182.69, 158.90, 150.80, 146.53, 143.41, 136.60, 130.64, 128.35, 125.09, 123.44, 114.30, 113.80, 57.91, 55.35. MS-EI: *m/z*: 331 (M⁺, 50%), 316 (M⁺ - CH₄, 10%), 151 (M⁺ - C₈H₆NO₂S, 70%). Anal. Calc. for C₁₆H₁₃NO₃S: C, 57.99; H, 3.95; N, 4.23; S, 19.35. Found: C, 58.16; H, 3.99; N, 4.23; S, 19.36.

2-Cyano-3-(5-(4-methoxy-5-(4-methoxyphenyl)thiazol-2-yl)thiophen-2-yl)acrylic acid (Dye D). The procedure was similar to that for **Dye A. 7** (324 mg, 0.98 mmol), cyanoacetic acid (92 mg, 1.08 mmol, 1.1 equiv), CH₃CN (15 mL), piperidine. The product precipitated as a red solid during the reaction. The mixture was diluted with CHCl₃ (50 mL) and washed with H₂O (3 x 50 mL). The organic phase was dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was recrystallized from a mixture THF/EtOH by slow evaporation of the THF, yielding a deep red-black fine crystalline compound (351 mg, 0.88 mmol, 90%). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 8.47 (s, 1H), 7.96 (d, *J* = 4.1 Hz, 1H), 7.75 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 7.62 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 6.99 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 4.08 (s, 3H), 3.78 (s, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ 163.25, 158.63, 158.38, 150.54, 145.94, 143.98, 140.50, 136.33, 128.03, 126.58, 122.53, 116.35, 114.49, 113.32, 99.99, 57.96, 55.19. MS-EI: *m/z*: 398.5 (M⁺, 50%), 354.4 (M⁺ - CO₂, 60%), 151.5 (M⁺ - C₁₁H₇N₂O₃S 100%). Anal. Calc. for C₁₉H₁₄N₂O₄S₂: C, 57.27; H, 3.54; N, 7.03; S, 16.09. Found: C, 57.31; H, 3.49; N, 6.82; S, 16.06.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl die photovoltaischen Eigenschaften von QDSCs, die mit der SMD-Methode präpariert wurden, als auch von DSSCs mit neuartigen organischen Farbstoffen gezeigt. Die Ergebnisse können daher in zwei Bereiche unterteilt werden.

Quantenpunkt-Solarzellen (SMD-Methode)

Die Synthese und Charakterisierung von Nanopartikeln des Typs M_xA_y (M = Cadmium, Blei, Antimon, Indium, Bismut; A = Schwefel, Selen, Tellur) sowie Nanoverbänden der Struktur CdS_xZ_y (Z = Selen, Tellur) stellen einen wichtigen Teil dieser Arbeit dar. Es wurde sowohl auf Synthesen zurückgegriffen, die in der Literatur bekannt sind, als auch populäre Verfahren, die auf die Anforderungen der SMD-Methode angepasst wurden. Die mit der SMD-Methode resultierenden QDSCs wurden sehr ausführlich auf ihre photovoltaischen Eigenschaften untersucht.

Der größte Abschnitt befasst sich mit Quantenpunkt-Solarzellen, die mit CdSe-Nanopartikeln sensibilisiert wurden. Erste nennenswerte Erfolge dieser Solarzellen zeigten CdSe-NP, die mit dem gasförmigen Selenwasserstoff in einer wässrigen Cadmium-Lösung bei Verwendung eines Thiol-Stabilisators synthetisiert wurden. Nach dem Ausfällen und Trocknen konnte bei diesem Ansatz CdSe-Nanopulver gewonnen werden, das für die SMD-Methode nötig ist. Im Vergleich zu den üblichen Präparationsmethoden für QDSCs kann bei der SMD-Methode das Verhältnis zwischen Titandioxid und CdSe-NP durch definierte Mengen präziser kontrolliert werden. Ein Problem bei dieser Methode bestand in der Instabilität der Nanopartikel während des Brennvorganges bei 450°C und einer Reaktion der Cadmiumionen mit den Sulfidationen des eingesetzten Elektrolyten. Die Lösung dieser Problemstellung war die Verwendung von Cadmiumsulfoselenid-Nanoverbänden CdS_xSe_y . Sie werden bei einer Temperatur von 550°C hergestellt, und durch ein gezieltes Einstellen des molaren Verhältnisses von Schwefel zu Selen kann der Bereich der Absorption erweitert werden. Die besten Ergebnisse wurden mit TiO_2/CdS_6Se_1 Solarzellen erreicht. Diese Zellen zeigen nennenswerte IPCE-Werte bis zu 800 nm. Die Gesamteffizienz dieser QDSC von 0,32 % ist zwar niedriger als bei Zellen, die mit der Linker-Methode präpariert wurden, aber für nichtlösliche Sensibilisatoren wie den CdS_xSe_y -Nanoverbänden stellt die SMD-Methode eine gute Alternative dar. Für die üblichen Techniken müssen bei der Sensibilisierung die Nanopartikel in Lösung vorliegen.

Die SMD-Präparation der QDSCs mit weiteren synthetisierten Nanopartikeln des Typs M_xA_y konnte bis zum Brennen bei allen Proben erfolgreich durchgeführt werden. Beim Brennen unter 450°C zeigte sich bei vielen Partikeln wiederum ihre thermische Instabilität. Das Brennen wurde sowohl unter

Zusammenfassung

Raumluft als auch einer Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Nach dem Kontakt mit dem Sulfid/Sulfat Elektrolyten basieren die geringen IPCE-Werte dieser QDSCs auf die beim Elektrolytkontakt entstandenen Metallsulfid-Nanopartikel. Für diese Nanopartikel ist die SMD-Methode wenig geeignet.

Alternativ zum Sulfid/Sulfat-Elektrolyten wurden die Redox-aktiven Spezies $\text{Eu}^{2+/3+}$, $\text{Co}[\text{phen}]_3^{2+/3+}$ und I_3^-/I^- eingesetzt. Diese QDSCs zeigen jedoch geringere IPC-Effizienzen als bei der Verwendung des Sulfid/Sulfat-Elektrolyten.

Farbstoffsensibilisierte Solarzellen mit Donor-Akzeptor-Struktur

In Kooperation mit den Instituten für organische Chemie in Düsseldorf und Jena wurde eine Reihe von Donor- π -Akzeptor Farbstoffen, die der Gruppe der Phenothiazine und Thiazole zuzuordnen sind, erfolgreich synthetisiert und charakterisiert. Diese Farbstoffe besitzen im Vergleich zu den oft genutzten Metallkomplexen wie den Rutheniumkomplexen hohe Absorptionskoeffizienten, die auf eine gute Eignung als Sensibilisatoren für DSSC hinweisen könnten.

In der Arbeitsgruppe von Prof. Müller aus Düsseldorf wurde eine Serie von neuartigen π -konjugierten organischen Farbstoffmolekülen mit Donor-Akzeptor-Strukturen entwickelt, die als Elektronendonator Phenothiazin-Derivate sowie Rhodaninessigsäure als Elektronenakzeptor besitzen. Durch verschiedene Modifizierungen der Phenothiazin-Einheit können die physikalischen und chemischen Eigenschaften verbessert werden. Dies hat auch Auswirkungen auf die Effizienzen der resultierenden DSSCs. Der Farbstoff **2e** zeigt durchweg die besten Effizienzen, sowohl bei der Messung der IPCE als auch bei der Ermittlung der Füllfaktoren und Gesamteffizienzen. Mit der Gesamteffizienz von 1,9 % erreicht dieser Farbstoff 46 % des Wertes, den eine DSSC mit dem Standardfarbstoff N3 unter gleichen Bedingungen aufweist. Der Farbstoff **2e** besitzt als Substituenten eine weitere Phenathiazin-Einheit, wodurch das konjugierte π -System erheblich verlängert wurde. Dies drückt sich in einem Absorptionsmaximum des Farbstoffes (in Dichlormethan) bei 503 nm aus. Die Absorption auf der Titandioxid-Oberfläche selbst reicht bis über 700 nm. Verwunderlich ist auf dem ersten Blick der geringe Absorptionskoeffizient von 18.000 l/(mol*cm). Im Vergleich zu den anderen untersuchten Farbstoffen ist dies der kleinste Wert, zeigt jedoch die langwelligste Absorption. Die planare Struktur des Farbstoffes **2e** könnte sich ebenfalls positiv auf die Effizienz der sensibilisierten Solarzelle auswirken. Desweiteren besitzt der Farbstoff eine gute Langzeitstabilität. Unter Ausschluss von Sauerstoff, d.h. die DSSC wurde mit dem Elektrolyten versiegelt, zeigt die Zelle noch nach vier Monaten Bestrahlung (AM 1.5, 1 Sonne) einen Photostrom, der im Vergleich zum Anfangswert um die Hälfte abgenommen hat (2 mA/cm²).

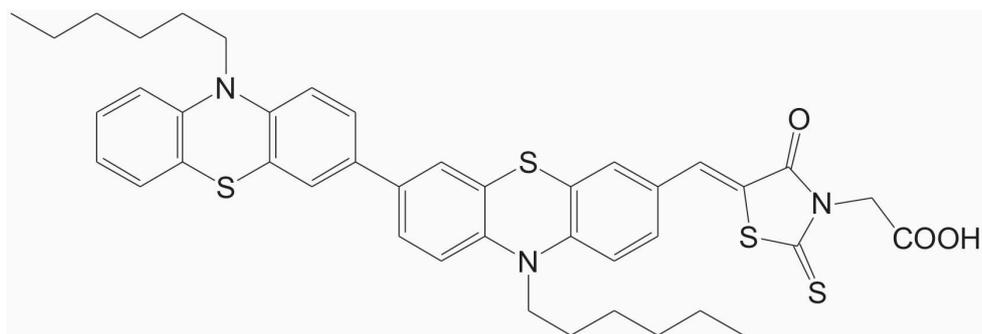


Abbildung 7.1: Struktur von Farbstoff **2e**.

Im Fall der Farbstoffe der Arbeitsgruppe von Prof. Beckert aus Jena, die in dieser Zusammenarbeit als Sensibilisatoren für DSSCs getestet werden sollten, werden anstatt der konventionell verwendeten Thiophen-Derivate eher unübliche Chromophore als Konjugationseinheit benutzt, die auf ein 4-Hydroxy-1,3-thiazol basieren. Im Vergleich zu ähnlichen Triarylaminen ist dadurch eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zu größeren Wellenlängen zu beobachten. Die erzielten Effizienzen der DSSCs waren recht gering, was auf die Aggregation der Farbstoffmoleküle auf der Titandioxid-Oberfläche zurückzuführen war. Die Zugabe des Co-Adsorbers Deoxycholsäure („deoxycholic acid“, DCA) verhindert diese Aggregation und die Effizienzen verbessern sich bis zu einem Faktor von 4. Die beste Effizienz dieser vier untersuchten Derivate wurde mit dem Farbstoff **dye A** erzielt.

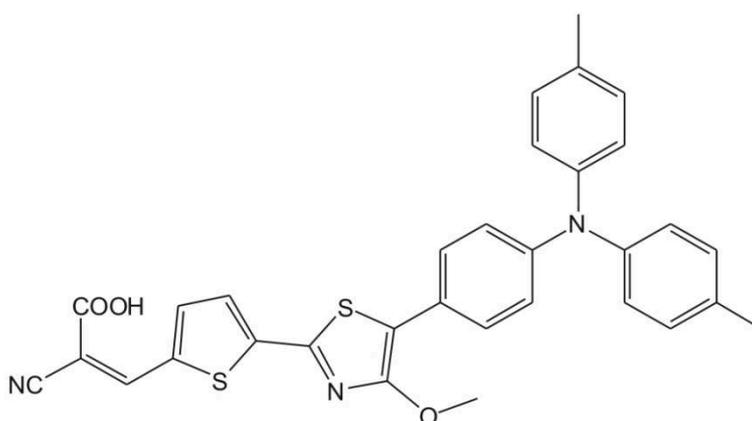


Abbildung 7.2: Struktur von Farbstoff **dye A**.

Mit einer Gesamteffizienz von 1,7 % liegt dieser Wert bei etwa 42 % der Leistungsfähigkeit einer DSSC, die mit dem Standardfarbstoff N3 sensibilisiert und unter gleichen Bedingungen gemessen wurde.

8 Summary

The present dissertation is concerned with the photovoltaic properties of QDSCs, which were prepared by using the SMD-method, and DSSCs sensitized with new organic dyes. The results can be classified in two sections.

Quantum Dot Solar Cells (SMD-method)

The synthesis and characterisation of M_xA_y -nanoparticles (M = cadmium, lead, antimony, indium, bismuth; A = sulphur, selenium, tellurium) and nano-composites like CdS_xZ_y (Z = selenium, tellurium) are an important part of this dissertation. It was made reference to both synthesis, well-known from the literature, as well as popular procedures, adapted to the requirements of the SMD-method. The resulted QDSCs were investigated carefully on their photovoltaic performance.

The major section deals with quantum dots solar cells, which were sensitized with CdSe nanoparticles. First significant successes of these solar cells were shown with CdSe-NP, which were synthesized with selenium-hydrogen in an aqueous cadmium solution using a thiole stabilisator. After precipitation and drying CdSe nano-powder was obtained, which is necessary for the SMD-method. In comparison to the usual preparation methods for QDSCs the relation between TiO_2 and CdSe-NP can be precisely controlled by defined quantities. One problem of the SDM-method was the instability of the nanoparticles during the sinter process at $450^\circ C$ as well as reactions of the cadmium ions with the sulphide anions of the electrolyte used. The solution of this problem was the application of cadmium sulphoselenide nano-composites CdS_xSe_y . They were formed at a temperature of $550^\circ C$. The absorption range can be extended by careful adjustment of the molar ratio (S:Se). The best results were achieved with TiO_2/CdS_6Se_1 solar cells. These cells show noteworthy IPCE-values up to 800 nm. Although the overall efficiency of 0,32 % is lower than in cells prepared by the linker-method, the SMD-method is great alternative for unsolvable sensitizers like CdS_xSe_y nano-composites. For all common sensibilisation techniques the nanoparticles must be present in solution.

SMD-preparation of QDSCs with other synthetized nanoparticles of the type M_xA_y could be carried out successfully for all samples. During the sinter process at $450^\circ C$ however the thermal instability of many particles became apparent again. The sintering was performed under normal and nitrogen atmosphere conditions. The low IPCE-values of these QDSCs based on metal sulphide nanoparticles,

Summary

which were formed during the contact with the sulphide/sulphate electrolyte. For these nanoparticles the SMD-method is not suitable.

Alternatively to the sulphide/sulphate electrolyte the redox-active species $\text{Eu}^{2+/3+}$, $\text{Co}[\text{phen}]_3^{2+/3+}$ and I_3^-/I^- were used. These QDSCs show lower IPC-efficiencies than the cells with the sulphide/sulphate electrolyte.

Dye-sensitized solar cells with donor-acceptor structure

In cooperation with the institutes of organic chemistry in Düsseldorf and Jena a series of donor- π -acceptor dyes, which belong to the group of phenothiazine and thiazole, were synthesized and successfully characterized. In comparison to the often used metal complexes based for instance on ruthenium, these dyes exhibit high extinction coefficients, which might indicate a good suitability as sensitizers in DSSCs.

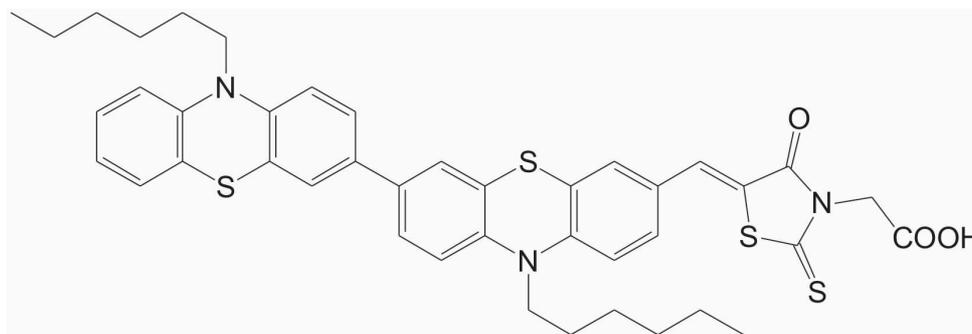


Figure 8.1: Structure of dye **2e**.

In the group of Prof. Müller (Düsseldorf) new π -conjugated organic dye molecules with donor-acceptor structure, comprising phenothiazin derivatives as electron donor and rhodanine acetic acid as electron acceptor were developed. Optimizing the desired chemical and physical properties was done by introduction of new electron acceptors and/or donors to the phenothiazin. The dye **2e** (Figure 8.1) shows consistently the best IPC- and overall efficiencies (1.9 %). Keeping in mind that the efficiency of a DSSC prepared from the standard N3 under the same conditions was 4.1 %, the best performance using **2e** as sensitizer achieved 46 % of that value. The dye **2e** exhibits a second phenothiazin moiety as substituent, whereby the conjugated π -system was extended considerably. This is reflected in an absorption maximum (in dichloromethane) at 503 nm. The absorption of the dye attached to the TiO_2 surface reaches well beyond 700 nm. At first the low extinction coefficient of dye **2e** (18.000 l/(mol*cm)) is surprising. In comparison to the other dyes used it has the lowest coefficient indeed, but it absorbs at longer wavelength than any other dye in this study. The planar structure of the dye **2e** could also have a positive impact on the efficiency of the sensitized solar

cell. Furthermore the dye shows good long time stability. Under exclusion of oxygen the solar cell supplied a photocurrent of around 50 % compared to the initial value (2 mA/cm²) even after four months of irradiation (AM 1.5, 1 sun).

The dyes synthesized and characterized by the group of Prof. Beckert (Jena), which were tested for a possible application as sensitizers in DSSCs, exhibit an unconventional chromophore based on a 4-hydroxy-1,3-thiazole instead of the commonly used thiophene derivatives. This shifted the absorption maximum towards longer wavelength compared to similar triaryl amines. Because of the tendency of the dyes to form aggregates on the TiO₂ surface the obtained efficiencies of the DSSCs were very low. The addition of the co-adsorber deoxycholic acid (DCA) prevents the aggregation and the efficiencies were significantly improved by a factor of 4. The best performance of the DSSC sensitized with **dye A** (Figure 8.2) equalled 42 % ($\eta = 1.7\%$) of the performance of a DSSC prepared with the standard N3 dye.

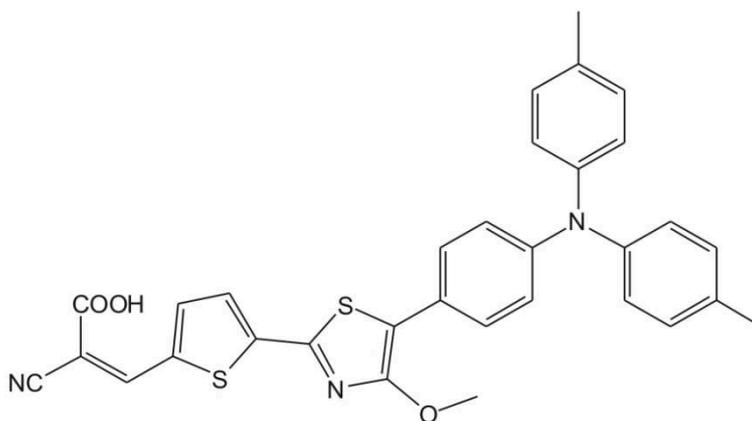


Figure 8.2: Structure of dye A.

9 Anhang

9.1 Chemikalienliste

Die folgende Tabelle 9.1 zeigt alle für die Experimente aus Kapitel 4 verwendeten Chemikalien. Neben der Nennung der Hersteller werden charakteristische Angaben der chemischen Produkte wiedergegeben.

Tabelle 9.1: Chemikalienliste.

Chemikalien	Hersteller	Beschreibung
Aceton (C_3H_6O)	Prolabo	mind. 99 % (p.A.)
Acetonitril (CH_3CN)	J.T. Baker	mind. 95,5 % (p.A.)
Acetylaceton ($C_5H_8O_2$)	Merck KGaA	≥ 99 %
Aluminiumselenid (Al_2Se_3)	Alfa Aesar	99 %
Aluminiumtellurid (Al_2Te_3)	Molekula	-
Ammoniumsulfid ($(NH_4)_2S$)	Sigma-Aldrich	20% (Lösung)
Argon (Ar)	Air Liquide	N50
Bismutnitrat-Pentahydrat ($Bi(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$)	Sigma-Aldrich	98 %
Bleiacetat-Trihydrat ($Pb(OAc)_2 \cdot 3 H_2O$)	Sigma-Aldrich	99,999 %
Bleiperchlorat-Hydrat ($Pb(ClO_4)_2 \cdot H_2O$)	Sigma-Aldrich	98 %
γ -Butyrolaceton ($C_4H_6O_2$)	Sigma-Aldrich	≥ 99 %
Cadmiumacetat-Dihydrat ($Cd(OAc)_2 \cdot 2 H_2O$)	Sigma-Aldrich	> 99 %
Cadmiumperchlorat-Hexahydrat ($Cd(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$)	Sigma-Aldrich	99,9 %
Cadmiumsulfat-Hydrat ($CdSO_4 \cdot 8/3 H_2O$)	Fluka	≥ 99 %
Dichlormethan (CH_2Cl_2)	Carlo Erba	p.A.
Diethanolamin ($C_4H_{11}NO_2$)	Fluka	≥ 99 %
Diethylether ($(CH_3CH_2)_2O$)	Riedel - de Haën	-
Dithioglycerol ($C_3H_8OS_2$)	Sigma-Aldrich	≥ 98 %
Essigsäure (CH_3COOH)	Roth	100 % (p.A.)
Ethanol (C_2H_5OH)	Sigma-Aldrich	p.A.
Europiumnitrat-Pentahydrat ($Eu(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$)	Sigma-Aldrich	99,9 %
Hexachloroplatinatsäure-Hexahydrat ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$)	Merck KGaA	~ 40 % Pt
Indiumchlorid ($InCl_3$)	Sigma-Aldrich	99,999 %

Anhang

Iod (I ₂)	Sigma-Aldrich	-
Isopropanol (C ₃ H ₈ O)	Fluka	> 99,8 % (p.A.)
Kobaltperchlorat-Hexahydrat (Co(ClO ₄) ₂ * 6 H ₂ O)	Sigma-Aldrich	-
Kaliumantimonyltartrat-Hydrat (C ₈ H ₄ K ₂ O ₁₂ Sb ₂ *H ₂ O)	Sigma-Aldrich	≥ 99 %
Kaliumhydroxid (KOH)	Sigma-Aldrich	≥85 %
Kaliumiodid (KI)	Acros Organics	99+ %
Lithiumiodid (LiI)	Fluka	> 98 %
Lithiumperchlorat (LiClO ₄)	Sigma-Aldrich	≥ 95 %
3-Mercaptopropionsäure (C ₃ H ₆ O ₂ S)	Fluka	> 99 %
Methanol (CH ₃ OH)	Sigma-Aldrich	-
N-Methyl-2-pyrrolidon (C ₅ H ₉ NO)	Fluka	-
Natriumborhydrid (NaBH ₄)	J.T. Baker	mind. 97 % (p.A.)
Natriumhydroxid (NaOH)	Merck KGaA	mind. 99 % (p.A.)
Natriumnitritotriacetat (Na ₃ NTA)	Sigma-Aldrich	mind. 98 %
Natriumsulfat (NaSO ₄)	Fluka	> 99%
Natriumsulfid-Nonahydrat (Na ₂ S * 9 H ₂ O)	Sigma-Aldrich	98+ %
Natriumsulfit (Na ₂ SO ₃)	Sigma-Aldrich	98+ %
Nitrosoniumtetrafluoroborat (NOBF ₄)	Sigma-Aldrich	95 %
1,5-Pentandithiol (C ₅ H ₁₂ O ₂)	Sigma-Aldrich	96 %
Perchlorsäure (HClO ₄)	Sigma-Aldrich	70 %
1,10-Phenanthrolin (C ₁₂ H ₈ N ₂)	Sigma-Aldrich	≥ 99 %
Platisol T	Solaronix	-
Polyethyloxid (PEO) ((C ₂ H ₂ O) _n)	Alfa-Aesar	-
Propylencarbonat (C ₄ H ₆ O ₃)	Fluka	> 99 % (p.A.)
Polyvinylpyrrolidone (PVP) ((C ₆ H ₉ NO) _n)	Sigma-Aldrich	40.000
Poly(vinyliden-fluorid-co-hexafluoropropylen) (PVDF-HFP) ((-CH ₂ CF ₂ -) _x [-CF ₂ CF(CF ₃)-] _y)	Sigma-Aldrich	M _n ~ 130.000
Ruthenium 535 (N3)	Solaronix	-
Salpetersäure (HNO ₃)	Prolabo	65 %
Salzsäure (HCl)	Riedel - de Haën	37 % (konz.)
Sauerstoff (O ₂)	Air Liquide	N48
Schwefelsäure (H ₂ SO ₄)	Merck KGaA	0,5 mol/l (1N)
Selen (Se)	Sigma-Aldrich	99,5+ %

Sodiumdodecylsulfat (SDS) (C₁₂H₂₅O₄SNa)	Sigma-Aldrich	~ 73 % SDS
Stickstoff (N₂)	Air Liquide	5.0
Tellur (Te)	Fluka	-
4-Tert-butylpyridin (TBP) (C₉H₁₃N)	Fluka	> 98 %
Tetrabutylammonium-Iodid (TBAI) ((CH₃CH₂CH₂CH₂)₄N(I))	Sigma-Aldrich	-
Thioglycolsäure (C₂H₄O₂S)	Sigma-Aldrich	mind. 98 %
1-Thioglycerol (C₂H₈O₂S)	Sigma-Aldrich	≥ 97 %
Titanbutoxid (Ti(C₄H₉O)₄)	Sigma-Aldrich	97 %
Titandioxid-Nanopartikel (TiO₂)	Evonik	Typ P-25
Titandioxid-Nanopartikel (TiO₂)	Mansolar	Suspension
Triton-X-100 (C₁₄H₂₂O(C₂H₄O)_n)	Avocado	-
Zinkacetat-Dihydrat (Zn(OAc)₂ * 2 H₂O)	Fluka	≥ 99,9 %
Zinkperchlorat-Hexahydrat (Zn(OCl₄)₂ * 6 H₂O)	Sigma-Aldrich	-

9.2 Abkürzungsverzeichnis

Tabelle 9.2: Abkürzungsverzeichnis.

Abkürzung	Bedeutung
AE	Arbeitselektrode
AM	Air Mass (engl.)
abs.	absolute (engl.)
anal. calcd	analytic calculated (engl.)
CBA	Chemical Bath Deposition (engl.)
CDCA	Chendeoxycholic Acid (engl.)
CV	Cyclic Voltammetry (engl.)
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
DA	Direct Adsorption (engl.)
DC	Dünnschichtchromatographie
DCA	Deoxycholic Acid
DCM	Dichormethan

dd	Dublett vom Dublett
dest.	destiliert
DFT	Density Functional Theory (engl.)
DEA	Diethanolamin
DME	Dimethylether
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSSC	Dye Sensitized Solar Cell (engl.)
D-π-A	Donor- π -Acceptor (engl.)
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
E⁰	Standardpotential
E_{1/2}	Halbstufenpotential
ESI	Elektrospray-Ionisation
FF,ff	Füllfaktor
FTO	Fluorine Doped Tin Oxide (engl.)
GE	Gegenelektrode
GP	General Procedure (engl.)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (engl.)
ICT	Intramolecular Charge Transfer (engl.)
IPCE	Incident Photon-to-Current Efficiency (engl.)
IR	Infrarot
ITO	Indium Doped Tin Oxide (engl.)
J	Kopplungskonstante
j_{sc}	Short-circuit Current Density (engl.)
LB	Leitungsband
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (engl.)
m	Multipllett
MALDI	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation (engl.)
NC	Nanocomposite (engl.)
MPA	3-Mercaptopropionsäure
MPP	Maximal Power Point (engl.)
NHE	Normal Hydrogen Electrode (engl.)
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon

NMR	Nuclear Magnetic Resonance (engl.)
NLO	Nonlinear Optical (engl.)
NP	Nanopartikel
NTA	Nitrilotriacetat
OLED	Organic Light-Emitting Diode (engl.)
PEO	Polyethylenoxid
PET	Photoinduced Electron Transfer (engl.)
PVDF-HFP	Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylen)
quin	Quintett
QD	Quantum Dots (engl.)
QDSC	Quantum Dot Solar Cell (engl.)
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
s	Strong (engl.)
SDS	Sodiumdodecylsulfat
SEM	Scanning Electron Microscopy (engl.)
SHE	Standard Hydrogen Electrode (engl.)
SILAR	Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (engl.)
SMD	Sintered Mixture Deposition (engl.)
t	Triplet
T	Temperatur
TBAI	Tetrabutylammoniumiodid
TBAPF₆	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
TBP	4-Tert-butylpyridin
TCSPC	Time-Correlated Single Photon Counting (engl.)
TDDFT	Time-Dependent Density Functional Theory (engl.)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	1-Thioglycerol
TGA	Thioglykolsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
TOF	Time of Flight (engl.)

TOP	Tri-n-octylphosphin
TOPO	Tri-n-octylphosphinoxid
U_{oc}	Open Circuit Voltage (engl.)
UV	Ultraviolett
VB	Valenzband
Vis	Visible (engl.)
w	Weak (engl.)

9.3 Physikalische Fundamentalkonstanten ⁽²⁵⁾

Tabelle 9.3: Physikalische Fundamentalkonstanten.

Symbol	Größe	Wert	Einheit
c	Lichtgeschwindigkeit	299 792 458	m*s ⁻¹
h	Planck-Konstante	6,6260755 * 10 ⁻³⁴	J*s
ħ	Reduzierte Planck-Konstante h/2π	1,0545726 * 10 ⁻³⁴	J*s
R	Gaskonstante	8,314510	J*mol ⁻¹ *K ⁻¹
k_B	Boltzmann-Konstante	1,380658 * 10 ⁻²³	J*K ⁻¹
F	Faraday-Konstante	96485,309	C*mol ⁻¹
e	Elementarladung	1,60217733 * 10 ⁻¹⁹	A*s = C
m_e	Elektronenmasse	9,1093897 * 10 ⁻³¹	kg
ε₀	Dielektrizitätskonstante	8,85418787 * 10 ⁻¹²	A*s*V ⁻¹ *m ⁻¹
R_∞	Rydberg-Konstante	1,0973731534 * 10 ⁷	m ⁻¹
α_B	Bohr-Radius	5,2917725 * 10 ⁻¹¹	m

9.4 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Polypyridylruthenium(II)-komplexe N3, N719 und „Black Dye“.....	4
Abbildung 1.2: Indolin D102.....	5
Abbildung 1.3: Phenothiazin-Rhodaninessigsäure-Farbstoffderivate.....	5
Abbildung 1.4: 1,3-Thiazol Farbstoffderviate mit Triarylamino-/ 4-Methoxyphenyl-Substituenten.....	6
Abbildung 2.1: Eigenschaften der Dirac-Fermi-Verteilungsfunktion.	13

Abbildung 2.2: Bandschema von Leitern, Halbleitern und Isolatoren.	14
Abbildung 2.3: Dotierung zum n-Halbleiter.	17
Abbildung 2.4: Schema für n- / p-Halbleiter.	18
Abbildung 2.5: Schema zum p-n Übergang.	20
Abbildung 2.6: p-n-Übergang mit äußerer Spannung.	22
Abbildung 2.7: Strom-Spannungskurve einer p-n-Diode.	23
Abbildung 2.8: Thiol-Stabilisatoren.	25
Abbildung 2.9: Stabilisierung eines CdSe-NP mit TGA.	25
Abbildung 2.10: Größenquantisierungseffekt bei Halbleitern.	27
Abbildung 2.11: UI-Kennlinie und Leistungsdichte.	29
Abbildung 2.12: Prinzip einer Farbstoffsolarzelle (DSSC).	32
Abbildung 2.13: Zeitskala der Elektronenübergänge zwischen den DSSC-Grenzflächen.	34
Abbildung 2.14: Schema einer TiO ₂ /QD Solarzelle (QDSC).	35
Abbildung 3.1: Elektronenübergänge. ⁽⁵⁶⁾	37
Abbildung 3.2: Aufbau eines UV/Vis-Spektrometers. ⁽⁵⁷⁾	38
Abbildung 3.3: Aufbau eines UV/Vis-Spektrometers in Reflexion.	39
Abbildung 3.4: Aufbau einer TEM-Apparatur. ^{(59) (60)}	41
Abbildung 3.5: SEM-Aufbau. ^{(60), (61)}	42
Abbildung 3.6: "Backscattered Electrons". ⁽⁶²⁾	42
Abbildung 3.7: "Secondary Electrons". ⁽⁶³⁾	43
Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der EDX-Analyse. ⁽⁶⁵⁾	44
Abbildung 3.9: Schalenmodell. ⁽⁶⁶⁾	45
Abbildung 3.10: charakteristisches Röntgenspektrum. ⁽⁶⁷⁾	45
Abbildung 3.11: Aufbau für die Aufnahme von IPCE-Spektren.	47
Abbildung 3.12: Schema des IPCE-Aufbaus.	47
Abbildung 3.13. Aufbau für die Aufnahme von UI-Kennlinien.	48
Abbildung 3.14: AM 1.5 Spektrum.	49
Abbildung 4.1: UV/Vis (Transmission) FTO-Glasplatte.	51
Abbildung 4.2: TEM TiO ₂ -NP (Sol-Gel Verfahren).	53
Abbildung 4.3: UV/Vis (Transmission) TiO ₂ -NP (Sol-Gel Verfahren).	53
Abbildung 4.4: TEM TiO ₂ -NP (Mansolar).	54
Abbildung 4.5: TEM von TiO ₂ -NP (P-25).	54
Abbildung 4.6: TEM ZnO-NP.	56
Abbildung 4.7: SEM TiO ₂ -NP (nach dem Sintern).	57
Abbildung 4.8: EDX-MappingTiO ₂ -Platte (nach dem Sintern).	57

Abbildung 4.9: UI-Kennlinien TiO ₂ /Ru 535 DSSC (verschiedene Kathodenbeschichtung).....	59
Abbildung 4.10: Zyklovoltammetrie an S ²⁻ /SO ₄ ²⁻ -Elektrolyten.....	60
Abbildung 4.11: Struktur von [Co(phen) ₃] ^{2+/3+}	62
Abbildung 4.12: ESI [Co(phen) ₃] ²⁺ - Kation.....	62
Abbildung 4.13: ESI [Co(phen) ₃] ³⁺ - Kation.....	63
Abbildung 4.14: Zyklovoltammetrie an [Co(phen) ₃] ^{3+/2+}	63
Abbildung 4.15: Aufbau des Brennprozesses unter Schutzgas.....	65
Abbildung 4.16: SILAR-Zyklus.....	66
Abbildung 4.17: SILAR-Aufbau für CdSe, CdTe- Schichten.....	66
Abbildung 4.18: UV/Vis (Transmission) CdSe-NP (<i>Route 1</i>) mit und ohne TiO ₂	67
Abbildung 4.19: IPCE TiO ₂ /CdSe-QDSCs (Kombination aus Linking (TG) und SMD (1-2 nm NP)).	68
Abbildung 4.20: IPCE TiO ₂ /CdSe-QDSCs (Kombination aus Linking (TG) + SMD (1-2 nm NP)).....	69
Abbildung 4.21: IPCE TiO ₂ /CdSe-QDSCs (<i>Route 1</i> , 3-5 nm-NP) - mit/ohne Dithiol.	70
Abbildung 4.22: IPCE möglicher TiO ₂ /CdSe (<i>Route 1</i>)- TiO ₂ Core-Shell Partikel-QDSCs.....	71
Abbildung 4.23: SEM TiO ₂ /CdSe (<i>Route 1</i>) - Platte (vor dem Brennen).....	72
Abbildung 4.24: SEM TiO ₂ /CdSe (<i>Route 1</i>)-Platte (nach dem Brennen).....	73
Abbildung 4.25: SEM TiO ₂ /CdSe (<i>Route 1</i>)-Platte (nach dem Brennen + Na ₂ S/Na ₂ SO ₄ -Elektrolyt).	73
Abbildung 4.26: IPCE TiO ₂ /CdSe (3-5 nm, <i>Route 1</i>) -QDSCs (Ar-Brennen).....	74
Abbildung 4.27: TEM CdSe-NP via H ₂ Se-Methode (<i>Route 2</i>).	75
Abbildung 4.28: UV/Vis (Transmission) CdSe-NP (TG, <i>Route 2</i>).....	76
Abbildung 4.29: UV/Vis (Transmission) CdSe-NP (TGA, <i>Route 2</i>).....	76
Abbildung 4.30: UV/Vis (Transmission) CdSe-NP (MPA, <i>Route 2</i>).....	77
Abbildung 4.31: TEM CdSe-NP (erneut gelöst in H ₂ O).	78
Abbildung 4.32: UV/Vis (Reflexion) CdSe-NP (TG).	79
Abbildung 4.33: UV/Vis (Reflexion) CdSe-NP (MPA).....	80
Abbildung 4.34: SEM TiO ₂ /CdSe-NP (<i>Route 2</i>)-Platte (nach dem N ₂ -Brennen).....	81
Abbildung 4.35: EDX-Mapping TiO ₂ /CdSe-NP (<i>Route 2</i>)-Platte (nach dem N ₂ -Brennen).....	82
Abbildung 4.36: UV/Vis (Reflexion) CdSe (TG) (verschiedenen Brenn-Atmosphären).	83
Abbildung 4.37: UV,Vis (Reflexion) CdSe-NP (TG) – erst Stickstoff, dann Sauerstoff.	84
Abbildung 4.38: UV/Vis (Reflexion) CdSe-NP (TGA) (verschiedene Brenntemperatur (30 Minuten)).	85
Abbildung 4.39: UV/Vis (Reflexion) CdSe-NP (TGA) (verschiedene Brenndauer (bei 450°C)).	86
Abbildung 4.40: UV/Vis (Reflexion) CdSe-NP (<i>Route 1</i>) + Elektrolyt (Hg-Lampe (λ >400 nm)).....	87
Abbildung 4.41: UV/Vis (Reflexion) CdSe-NP (<i>Route 2</i> , TGA) + Elektrolyt (Hg-Lampe (λ >400 nm))....	87
Abbildung 4.42: UV/Vis (Reflexion) CdSe –NP (<i>Route 2</i> , TGA) + Elektrolyt (Thermo-Versuche).	88
Abbildung 4.43: UV/Vis (Reflexion) und TEM CdO-NP.....	89

Abbildung 4.44: IPCE TiO ₂ /CdO-QDSC.....	90
Abbildung 4.45: Cd _x Se _y -NP in verschiedenen molaren Verhältnissen.....	90
Abbildung 4.46: UV/Vis (Transmission) Cd _x Se _y -Nanoverbänden.	92
Abbildung 4.47: IPCE TiO ₂ /CdS ₆ Se ₁ -QDSCs (Mischverhältnisse TiO ₂ :QDs).....	93
Abbildung 4.48: IPCE TiO ₂ /CdS _x Se _y -QDSCs (Sulfid/Sulfat-Elektrolyt).	94
Abbildung 4.49: IPCE TiO ₂ /CdS _x Se _y -QDSCs (Iodid/Triiodid-Elektrolyt).....	94
Abbildung 4.50: IPCE Vergleich TiO ₂ /CdS ₁₂ Se ₁ mit ZnO/CdS ₁₂ Se ₁ -QDSCs.	96
Abbildung 4.51: IPCE TiO ₂ /CdS ₆ Se ₁ -QDSCs + CdS Schutzschicht (SILAR).....	97
Abbildung 4.52: IPCE TiO ₂ /CdS ₆ Se ₁ -QDSCs + ZnS – Schutzschicht (SILAR).	98
Abbildung 4.53: IPCE TiO ₂ /CdS ₆ Se ₁ -QDSCs + CdTe - Schutzschicht (SILAR).....	99
Abbildung 4.54: IPCE TiO ₂ /CdS ₆ Se ₁ -QDSCs + CdSe - Schutzschicht (SILAR).....	100
Abbildung 4.55: IPCE TiO ₂ /CdSe (TGA-Linking) -QDSCs (Sulfid/Sulfat - Europium).....	101
Abbildung 4.56: IPCE TiO ₂ /CdS ₆ Se ₁ -QDSCs (Sulfid/Sulfat - Europium).....	102
Abbildung 4.57: IPCE TiO ₂ /CdS ₆ Se ₁ -QDSCs (Co-Komplex).	103
Abbildung 4.58: TiO ₂ /CdS ₆ Se ₁ -QDSC - Langzeitmessung (1 Sonne).	104
Abbildung 4.59: Spektrum der Sonnensimulation in der Lichtbox.	105
Abbildung 4.60: Aufbau der Langzeitmessung.....	106
Abbildung 4.61: TiO ₂ / CdS ₆ Se ₁ -QDSC Langzeitmessung (10 % Sonne).....	106
Abbildung 4.62: UV/Vis (Transmission) und TEM CdTe-NP (MPA, Te ⁰ -Methode).	109
Abbildung 4.63: UV/Vis (Transmission) CdTe-NP (TG, Te ⁰ -Methode).....	109
Abbildung 4.64: UV/Vis (Reflexion) CdTe-NP (TG, Te ⁰ -Methode).	110
Abbildung 4.65: UV/Vis (Transmission) CdTe-NP (TGA, Te ⁰ -Methode).	111
Abbildung 4.66: UV/Vis (Transmission) CdTe-NP (TG/Ethanol, Te ⁰ -Methode).....	112
Abbildung 4.67: UV/Vis (Transmission) CdTe-NP (TG+NTA, Te ⁰ -Methode).	113
Abbildung 4.68: TEM CdTe-NP (TG/TGA, H ₂ Te-Methode).	114
Abbildung 4.69: UV/Vis (Transmission) CdTe-NP (TG, H ₂ Te-Methode).	114
Abbildung 4.70: UV/Vis (Transmission) CdTe-NP (TGA, H ₂ Te-Methode).	115
Abbildung 4.71: Energieschema CdTe/CdS Core-Shell . (23)	116
Abbildung 4.72: Photochemische Zersetzung von TGA.	117
Abbildung 4.73: TEM CdTe (TGA) (ohne a) und nach drei Tagen b) Bestrahlung).	117
Abbildung 4.74: UV/Vis (Transmission) CdTe (TGA) / CdS – Core/Shell Partikel.	118
Abbildung 4.75: IPCE CdTe (TGA) / CdS – Core/Shell-QDSCs.	119
Abbildung 4.76: Cd _x Te _y -NP in verschiedenen molaren Verhältnissen.	120
Abbildung 4.77: UV/Vis (Reflexion) Cd _x Te _y –NP (vor dem Brennen).....	121
Abbildung 4.78: UV/Vis (Reflexion) Cd _x Te _y – NP (nach dem Brennen bei 450°C).	122

Anhang

Abbildung 4.79: UV/Vis (Reflexion) CdS _x Te _y – NP (nach Na ₂ S/Na ₂ SO ₄ Elektrolytkontakt).....	123
Abbildung 4.80: IPCE von TiO ₂ /CdS _x Te _y -QDSCs.	124
Abbildung 4.81: UV/Vis (Reflexion) CdS _x Te _y –NP (hoher S-Anteil) (vor dem Brennen).	124
Abbildung 4.82: UV/Vis (Reflexion) CdS _x Te _y –NP (hoher S-Anteil)(mit Na ₂ S/Na ₂ SO ₄ Elektrolyt).....	125
Abbildung 4.83: IPCE TiO ₂ /CdS _x Te _y (hoher S-Anteil)-QDSCs.....	126
Abbildung 4.84: TEM PbS-NP (Eisbad).....	126
Abbildung 4.85: UV/Vis (Transmission) PbS-NP.	127
Abbildung 4.86: UV/Vis (Reflexion) PbS-NP.	128
Abbildung 4.87: IPCE TiO ₂ / PbS-QDSC.....	129
Abbildung 4.88:UV/Vis (Transmission) Sb ₂ S ₃ -NP.....	130
Abbildung 4.89: TEM Sb ₂ S ₃ -NP.....	130
Abbildung 4.90: UV/Vis (Reflexion) Sb ₂ S ₃ -NP (Luft).	131
Abbildung 4.91: UV/Vis (Reflexion) Sb ₂ S ₃ -NP (Stickstoff).....	131
Abbildung 4.92: IPCE TiO ₂ /Sb ₂ S ₃ -QDSC (Stickstoff).	132
Abbildung 4.93: TEM In ₂ S ₃ -NP.....	133
Abbildung 4.94: UV/Vis (Transmission) In ₂ S ₃ -NP.....	133
Abbildung 4.95: UV/Vis (Reflexion) In ₂ S ₃ - NP (Luft).	134
Abbildung 4.96: UV/Vis (Reflexion) In ₂ S ₃ - NP (Stickstoff).	134
Abbildung 4.97: IPCE TiO ₂ /In ₂ S ₃ -QDSCs.....	135
Abbildung 4.98: UV/Vis (Transmission) Bi ₂ S ₃ -NP.....	137
Abbildung 4.99: UV/Vis-Spektren (Reflexion) von Bi ₂ S ₃ -NP (Na ₂ S-Methode).....	138
Abbildung 4.100: IPCE TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (Na ₂ S-Methode)-QDSCs.....	138
Abbildung 4.101: Syntheserouten der Selenid-Nanopartikel.	139
Abbildung 4.102: TEM PbSe-NP (Produkt E).	141
Abbildung 4.103: UV,Vis (Transmission) PbSe-NP (Produkte E und F).....	141
Abbildung 4.104: UV/Vis (Reflexion) PbSe-NP.	142
Abbildung 4.105: TEM Sb ₂ Se ₃ -NP (Produkt F).	144
Abbildung 4.106: TEM-Aufnahme In ₂ Se ₃ -NP (Produkt E).....	145
Abbildung 4.107: TEM Bi ₂ Se ₃ -NP (Produkt F).	147
Abbildung 4.108: UV/Vis (Transmission) Bi ₂ Se ₃ /In ₂ Se ₃ / Sb ₂ Se ₃ -NP.....	149
Abbildung 4.109: UV/Vis (Reflexion) Bi ₂ Se ₃ , In ₂ Se ₃ , Sb ₂ Se ₃ - NP (vor dem Brennen).....	150
Abbildung 4.110: UV/Vis (Reflexion) Bi ₂ Se ₃ , In ₂ Se ₃ , Sb ₂ Se ₃ - NP (nach dem Brennen bei 450°C).....	150
Abbildung 4.111: IPCE TiO ₂ /Sb ₂ Se ₃ -QDSC.	151
Abbildung 4.112: TEM ZnSe-NP (TG).....	152
Abbildung 4.113: UV/Vis (Transmission) ZnSe-NP (TG).....	152

Abbildung 4.114: IPCE TiO ₂ /ZnSe-QDSC.....	153
Abbildung 5.1: Prinzip des photoaktiven Donor-Akzeptor-Systems.....	156
Abbildung 5.2: HOMO und LUMO einer Phenothiazin-Merocyanin-Diaden.....	156
Abbildung 7.1: Struktur von Farbstoff 2e	225
Abbildung 7.2: Struktur von Farbstoff dye A	225
Figure 8.1: Structure of dye 2e	228
Figure 8.2: Structure of dye A	229

9.5 Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: EDX TiO ₂ -Platte (nach dem Sintern).....	58
Tabelle 4.2: Füllfaktoren und Gesamteffizienz der TiO ₂ /Ru535 DSSC.....	59
Tabelle 4.3: EDX TiO ₂ /CdSe (<i>Route 1</i>)- Platte (vor dem Brennen).....	72
Tabelle 4.4: EDX TiO ₂ /CdSe (<i>Route 1</i>)-Platte (nach dem Brennen).....	73
Tabelle 4.5: EDX TiO ₂ /CdSe (<i>Route 1</i>)-Platte (nach dem Brennen + Na ₂ S/Na ₂ SO ₄ -Elektrolyt).....	74
Tabelle 4.6: EDX TiO ₂ / CdSe-NP (<i>Route 2</i>)-Platte (nach Brennen unter Luft).	80
Tabelle 4.7: EDX TiO ₂ / CdSe-NP (<i>Route 2</i>)-Platte (nach dem O ₂ -Brennen).	81
Tabelle 4.8: EDX TiO ₂ /CdSe-NP (<i>Route 2</i>)-Platte (nach dem N ₂ -Brennen).	82
Tabelle 4.9: Mischungsverhältnisse der CdS _x Se _y -NP.	91
Tabelle 4.10: TEM und EDX CdS ₆ Se ₁ -NP.	92
Tabelle 4.11: EDX CdTe-NP (TGA)- Bestrahlungsversuche.	118
Tabelle 4.12: Mischungsverhältnisse CdS _x Te _y -NP.	120
Tabelle 4.13: TEM und EDX CdS ₆ Te ₁ -NP.	121
Tabelle 4.14: Bi ₂ S ₃ -NP Beobachtungen (Eis-Methode).	136
Tabelle 4.15: Synthese-Produkte (PbSe-NP).	140
Tabelle 4.16: Fällungsexperimente (PbSe-NP).	142
Tabelle 4.17: Synthese-Produkte (Sb ₂ Se ₃ -NP).....	143
Tabelle 4.18: Fällungsexperimente (Sb ₂ Se ₃ -NP).....	144
Tabelle 4.19: Synthese-Produkte (In ₂ Se ₃ -NP).....	145
Tabelle 4.20: Fällungsexperimente (In ₂ Se ₃ -NP).....	146
Tabelle 4.21: Syntheseprodukte (Bi ₂ Se ₃ -NP).....	147
Tabelle 4.22: Fällungsexperimente (Bi ₂ Se ₃ -NP).....	148
Tabelle 9.1: Chemikalienliste.....	231
Tabelle 9.2: Abkürzungsverzeichnis.	233
Tabelle 9.3: Physikalische Fundamentalkonstanten.	236

10 Literaturverzeichnis

1. S. Rühle, M. Shalom, A. Zaban. *J. Chem. Phys. Phys. Chem.* 2010, 11, S. 2290.
2. A. S. Brown, M. A. Green. *Phys. E.* 2002, 14, S. 96.
3. M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta. *Prog. Photovoltaics.* 2009, 17, S. 320.
4. B. O'Regan, M. Grätzel. *Nature.* 1991, 353, S. 737.
5. M. Grätzel. *J. Photochem. Photobiol. A.* 2004, 164, S. 3.
6. Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, L. Han. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2006, Bd. Part 2, 45, S. L638-.
7. S. Ito, S. M. Zakeerudin, R. Humphry-Baker, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida, M. Grätzel. *Adv. Mater.* 2006, 18, S. 1202.
8. S. Hwang, J. H. Lee, C. Park, H. Lee, C. Kim, C. Park, M.-H. Lee, W. Lee, J. Park, K. Kim, N.-G. Park, C. Kim. *Chem. Comm.* 2007, S. 4887.
9. N. Koumura, Z. S. Wang, S. Mori, M. Miyashita, K. Hara. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, S. 14256.
10. Z.-S. Wang, N. Koumura, Y. Cui, M. Takahashi, H. Sekiguchi, A. Mori, T. Kubo, A. Furube, K. Hara. *Chem. Mater.* 2008, 20, S. 3993.
11. Z. S. Wang, Y. Cui, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, K. Hara. *J. Phys. Chem. C.* 2007, 111, S. 7224.
12. H. Imahori, T. Umeyama, S. Ito. *Acc. Chem. Res.* 2009, 42, 11, S. 1809.
13. L. Schmidt-Mende, U. Bach, R. Humphry-Baker, T. Horiuchi, M. Miura, S. Ito, S. Uchida, M. Grätzel. *Adv. Mater.* 2005, 17, S. 813.
14. K. Hara, M. Kurashige, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa. *New J. Chem.* 2003, 27, S. 783.
15. A. Zaban, O. I. Micic, B. A. Gregg, A. J. Nozik. *Langmuir.* 1998, 14, S. 3153.
16. R. Vogel, P. Hoyer, H. Weller. *J. Phys. Chem. B.* 1994, 98, S. 3183.
17. R. Plass, S. Pelet, J. Krueger, M. Grätzel. *J. Phys. Chem. B.* 2002, 106, S. 7578.
18. L. M. Peter, K. G. U. Wijayantha, J. P. Waggett. *J. Phys. Chem. B.* 2003, 107, S. 8378.

Literaturverzeichnis

19. **P. Yu, K. Zhu, A. G. Norman, S. Ferrere, A. J. Frank, A. J. Nozik.** *J. Phys. Chem. B.* 2006, 110, S. 25451.
20. **L. M. Peter, D. J. Riley, E. J. Tull, K. G. U. Wijayantha.** *Chem.Comm.* 2002, S. 1030.
21. **O. Niitsoo, S. K. Sarkar, C. Pejoux, S. Rühle, D. Cahen, G. Hodes.** *J. Photochem. Photobiol. A.* 2006, 181, S. 306 .
22. **I. Robel, V. Subramanian, M. Kuno, P. V. Kamat.** *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, S. 2385.
23. **J. H. Bang, P. V. Kamat.** *ACS Nano.* 2009, 3, S. 1467 .
24. **S. Gimenez, I. Mora-Sero, L. Macor, N. Guijarro, T. Lena-Villareal, R. Gomez, L. J. Diguna, Q. Shen, T. Toyoda, J. Bisquert.** *Nanotechnology.* 2009, 20, S. 295204.
25. **W. Demtröder.** *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle, Festkörper.* Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 1996.
26. **P. Atkins.** *Physikalische Chemie.* Weinheim : Wiley-VCH, 1996.
27. **G. Wedler.** *Lehrbuch für Physikalische Chemie.* 5. Auflage. Weinberg : Wiley-VCH, 2004. S. 110.
28. **L. Bergmann, C. Schaefer.** *Lehrbuch der Experimentalphysik: Gase, Nanosysteme, Flüssigkeiten.* [Hrsg.] K. Kleinermanns. 2. Auflage. Berlin : de Gruyter GmbH & Co. KG, 2006.
29. **M. Wautelet.** *Nanotechnologie.* München : Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2008.
30. **C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi.** *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, S. 8706.
31. **Riedel, E.** *Moderne Anorganische Chemie.* 3. Auflage. Berlin : de Gryter GmbH & Co. KG, 2007. S. 204f.
32. **N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, K. Hoppe, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller.** *J. Phys. Chem. B.* 2002, 106, S. 7177.
33. **U. Rindelhardt.** *Photovoltaische Stromversorgung.* Stuttgart/Leipzig/Wiesbaden : Teubner, 2001.
34. **M. Grätzel.** *Prog.Photovoltaics.* 2000, 8, S. 171 .
35. **M.Kaneko, I.Okura.** *Photocatalysis Science and Technology.* Berlin Heidelberg New York : Springer, 2002.
36. **K. Hauffe, J. Range.** *Z. Naturforsch.* 1963, 23b, S. 736.

37. **R. Memming.** *Faraday Discuss., Chem. Soc.* 1974, 58, S. 261.
38. **S. Anderson, E. C. Constable, M. P. Dare-Edwards, J. B. Goodenough, A. Hamnett, K. R. Seddon, R. D. Wright.** *Nature.* 1979, 280, S. 571.
39. **H. Tsubumura.** [Hrsg.] Tokyo Tokyo Kagaku Doujin. *Photoelectrochemistry and Energy Conversion.* 1980.
40. **M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel.** *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, S. 6382.
41. **K. Schwarzburg, F. Willig.** *J. Phys. Chem. B.* 1999, 103, S. 5743.
42. **J. Nelson.** *Phys. Rev. B.* 1999, 59, S. 15374.
43. **R. J. Ellingson, J. B. Asbury, S. Ferrere, H. N. Ghosh, J. R. Sprague, T. Lian, A. J. Nozik.** *J. Phys. Chem. B.* 1998, 102, S. 6455.
44. **S. A. Haque, Y. Tachibana, D. R. Klug, L. R. Durrant.** *J. Phys. Chem. B.* 1998, 102, S. 1745 .
45. **S. A. Haque, Y. Tachibana, R. L. Willis, J. E. Moser, M. Gätzel, D. R. Klug, J. R. Durrant.** *J. Phys. Chem. B.* 2000, 104, S. 538.
46. **J. S. Salafsky, W. H. Lubberhuizen, E. van Faassen, R. E. I. Schropp.** *J. Phys. Chem. B.* 1998, 102, S. 766.
47. **S. Gorer, G. Hodes.** *J. Phys. Chem.* 1994, 98, S. 5338.
48. **Y.L. Lee, C. H. Chang.** *J. Power Sources.* 2008, 185, S. 584 .
49. **N. Guijarro, T. Lana-Villarrea, I. Mora-Sero, J. Bisquert, R. Gomez.** *J. Phys. Chem. C.* 2009, 113, S. 4208 .
50. **Q. Shen, J. Kobayashi, L. J. Diguna, T. Toyoda.** *J. Appl. Phys.* 2008, 103, S. 084304.
51. **H. Lee, H. C. Leventis, S.-J. Moon, C. Peter, S. Ito, S. A. Haque, T. Torres, F. Nüesch, T. Geier, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin.** *Adv. Funct. Mater.* 2009, 19, S. 2735 .
52. **H. Lee, M. Wang, P. Chen, D. R. Gamelin, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin.** *Nano Lett.* 2009, 9, S. 4221 .
53. **Y. J. Shen, Y. L. Lee.** *Nanotechnology.* 2008, 19, S. 045602.
54. **C. Ratanatawanate, Y. Tao, K. J. Balkus.** *J. Phys. Chem C.* 2009, 113, S. 10755 .

Literaturverzeichnis

55. **Y.-L- Lee, Y. S. Lo.** *Adv. Funct. Mater.* 2009, 19, S. 604 .
56. **Kubick, Prof. Dr. S.** http://www.chemie.uni-kl.de/forschung/oc/kubik/index.php?lan=de&act=0lecoc3&sub_act=uvv&sub_sub_act=gru. [Online] Institut für organische Chemie (Universität Kaiserslautern).
57. **C. Lange. Lichtstreuung, Strukturaufklärung von Biomoleküelen.** <http://www.chemie.uni-freiburg.de/aoanchem/cj/Analytik1/VL18%20UV-Vis-Spektroskopieweb.pdf>. 44. [Online] Institut für Organische Chemie (Universität Karlsruhe), 2005.
58. **Elektronenmikroskopie, Zentrale Einrichtung.** <http://www.uni-ulm.de/elektronenmikroskopie/TEM2001.html>. [Online] (Universität Ulm).
59. **Elektronenmikroskopie, Zentrale Einrichtung.** <http://www.uni-ulm.de/elektronenmikroskopie/TEM.jpg>. [Online] (Universität Ulm).
60. **Lehmann, Arbeitsgruppe Dr.** <http://www.mpi-muelheim.mpg.de/kofo/mpikofohome.html>. [Online] Max-Planck-Institut für Kohlenforschung (Mülheim an der Ruhr).
61. <http://mse.iastate.edu/microscopy/path2.html>. [Online] Department of Materials Science and Engineering (Iowa State University).
62. <http://mse.iastate.edu/microscopy/backscat2.html>. [Online] Department of Materials Science and Engineering (Iowa State University).
63. <http://mse.iastate.edu/microscopy/second2.html>. [Online] Department of Materials Science and Engineering (Iowa State University).
64. <http://mse.iastate.edu/microscopy/prep2.html>. [Online] Department of Materials Science and Engineering (Iowa State University).
65. **Elektronenmikroskopie.** <http://www.ch.tum.de/em/emzentrum/methoden/rem-edx.htm>. [Online] Department Chemie (Technische Universität München.).
66. <http://www.reclot.de/kapitel/21edx.htm>. [Online] Fels Werkstoffanalytik (Stuttgart).
67. **M. Erdmann, F. Eisele.** Vorbereitung Diplomprüfung Experimentalphysik. <http://www.physik.rwth-aachen.de/erdmann/diplomkurs/node31.html>. [Online] Fachgruppe Physik (RWTH-Aachen).
68. <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>. [Online] National Renewable Energy Laboratory (NREL), U.S. Department of Energy.

69. **J. Yu, X. Zao, J. Du, W. Chen.** *J. sol-gel Sci.Techn.* 2000, 17, S. 163.
70. **Industies, Evonik.** AEROXIDE®, AERODISP® and AEROPERL® Titanium Dioxide as Photocatalyst. *Technical Information.*
71. **H. P. Boehm.** *Kolloid Z. & Z. Polym.* 1968, 17, S. 227 (1-2).
72. **D. W. Bahnemann, C. Kormann, M. R. Hoffmann.** *J. Phys. Chem.* 1987, 91, S. 3789.
73. **C. Pacholski, A. Kornowski, H. Weller.** *Angew.Chem. Int. Ed.* 2002, 41, S. 1188.
74. **N. J. Cherepy, G. P. Smestad, M. Grätzel, J. Z. Zhang.** *J. Phys. Chem B.* 1997, 101, S. 9342 .
75. **A. Hauch, A. Georg.** *Electrochim. Acta.* 2001, 46, S. 3457.
76. **N. Papageorgiou, W. F. Maier, M. Grätzel.** *J. Electrochem. Soc.* 1997, 144, S. 876.
77. **G. Henze.** *Polarographie und Voltammetrie: Grundlagen und analytische Praxis.* Berlin, Heidelberg, New York : Springer-Verlag, 2001.
78. **R. C. Weast.** *Handbook of Chemistry and Physics.* Boca Raton, Florida (USA) : CRC Press, Inc., 1979.
79. **Y.-L. Lee, Y.-J. Shen, Y.-M. Yang.** *Nanotechnology.* 2008, 19, S. 455201.
80. **H. Tian, X. Yang, R. Chen, Y. Pan, L. Li, A. Hagfeldt, L. Sun.** *Chem. Comm.* 2007, S. 3741.
81. **P. Chen, R. L. McCreery.** *Anal. Chem.* 1996, 68, S. 3958.
82. **M. J. DeVries, M. J. Pellin, J. T. Hupp.** *Langmuir.* 2010, 26(11), S. 9082.
83. **H.Nusbaumer, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, M. Grätzel.** *Chem. Eur. J.* 2003, 9, S. 3756.
84. **M. Wark, H. Wellmann, J. Rathousky.** *Thin Solid Films.* 2004, 458, S. 20.
85. **Q. Shen, T. Sato, M. Hashimoto, C. C. Chen, T. Toyoda.** *Thin Solid Films.* 2006, 499, S. 299.
86. **A. F. Hollmann, N. Wiberg.** *Lehrbuch für anorganische Chemie.* Berlin, New York : de Gruyter, 2007.
87. **A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Gao, A. Eychmüller, H. Weller.** *J. Phys. Chem. B.* 1999, 103/16, S. 3065.
88. **D.-W. Deng, J.-S. Yu, Y. Pan.** *J. Colloid Interf. Sci.* 2006, 299, S. 225.
89. **M. Kaneko, I. Okura.** *Photocatalysis - Science and Technology.* s.l. : Kodansha, Springer, 2002, 7.

90. **A. Askarinejad, A. Morsali.** *Chem. Eng. J.* 2009, 150, S. 569.
91. **X. Chen, J. L. Hutchison, P. J. Dobson, G. Wakefield.** *Mater. Sci. Eng. B.* 2010, 166, S. 14.
92. **S. Hotchandani, P. V. Kamat.** *J. Phys. Chem.* 1992, 96, S. 6834.
93. **A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Lun, L. Klo, H. Pettersson.** *Chem. Rev.* 2010, 101, S. 6595.
94. **K. Keis, J. Lindgren, S. E. Lindquist, A. Hagfeldt.** *Langmuir.* 2000, 16, S. 4688.
95. **H. J. Lee, P. Chen, S.-J. Moon, F. Sauvage, K. Sivula, T. Bessho, D. R. Gamelin, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, S. I. Seok, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin.** *Langmuir.* 2009, 25(13), S. 7602.
96. **Rogach, A. L.** *Mat. Sci. Eng. B.* 2000, 69-70, S. 435.
97. **A. L. Rogach, T. Franzl, T. A. Klar, J. Feldmann, N. Gaponik, V. Lesnyak, A. Shavel, A. Eychmüller, Y. P. Rakovich, J. F. Donegan.** *J. Phys. Chem. C.* 2007, 111, S. 14628.
98. **H. Bao, Y. Gong, Z. Li, M. Gao.** *Chem. Mat.* 2004, 16, S. 3853.
99. **X. Zhao, I. Gorelikov, S. Musikhin, S. Cauchi, V. Sukhovatkin, E. H. Sargent, E. Kumacheva.** *Langmuir.* 2005, 21, S. 1086.
100. **K. Nagai, Y. Ito, N. Otsuka, A. Muranaka.** *Eur. J. Nucl. Med.* 1982, 7, S. 3966.
101. **W. Chen, J.-O. Bovin, A. G. Joly, S. Wang, F. Su, G. Li.** *J. Phys. Chem. B.* 2004, 108, S. 11927.
102. **N. Revaprasadu, M. A. Malik, J. Carstens, P. O'Brien.** *J. Mat. Chem.* 1999, 9, S. 2885.
103. **L. M. Peter, K. G. U. Wijayanatha, D. J. Riley, J. P. Wagget.** *Journal of Physical Chemistry B.* 2003, 107, S. 8378-8381.
104. **A. Shavel, N. Gaponik, A. Eychmüller.** *J. Phys. Chem. B.* 2004, 108, S. 5905.
105. **M. Grätzel.** *Acc. Chem. Res.* 2009, 11, S. 1788.
106. **J. H. Yum, P. Chen, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin.** *Chem. Sus. Chem.* 2008, 1, S. 699.
107. **A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle.** *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, S. 2474.
108. **M. Hauck, M.** *Dissertation: Phenothiazin als Donorkomponente in kreuzförmigen Fluorophoren, symmetrischen Traden und Merocyaninen.* Düsseldorf, 2010.
109. **M. Grätzel.** *Philos. T. Roy. Soc. A.* 2007, 365, S. 993.

110. D. B. Kuang, C. Klein, Z. P. Zhang, S. Ito, J. E. Moser, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel. *Small*. 2007, 3, S. 2094.
111. W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng. *Chem. Mater.* 2003, 15, S. 2854.
112. R. D. Schaller, V. M. Agranovich, V. I. Klimov. *Nature Phys.* 2005, 1, S. 189.
113. M. C. Beard, K. P. Knutsen, P. R. Yu, J. M. Luther, Q. Song, W. K. Metzger, R. J. Ellingson, A. J. Nozik. *Nano Letters*. 2007, 7, S. 2506.
114. J. A. Nozik. *Physica E*. 2002, 14, S. 115.
115. V. I. Klimov. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2007, 58, S. 635.
116. G. Wary, T. Kachary, A. Rahman. *Int. J. Thermophys.* 2006, 27, S. 332.
117. Sark, W.G.J.H.M. van. *Appl. Phys. Lett.* 2005, 87(15), S. 151117.
118. V. Svrcek, A. Slaouri, J. C. Muller. *Thin Solid Films*. 2004, 451-52, S. 384.
119. K. C. Mandal, O. Savadogo. *J. Mater. Science*. 1992, 27, S. 4355.
120. H. J. Lee, D. Y. Kim, J. S. Yoo, J. Bang, S. Kim, S. M. Park. *B. Korr. Chem. Soc.* 2007, 28, S. 953.
121. T. Mahalingam, S. Thanikaikarasan, M. Raja, C. Sanjeeviraja, S. Lee, H. Moon, Y. D. Kim, P. J. Sebastian. *J. New Mat. Elect. Syst.* 2007, 10, S. 33.
122. R. Chandramohan, T. Mahalingam, J. P. Chu, P. J. Sebastian. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*. 2004, 81, S. 371.
123. X. Mathew, N. R. Mathews, P. J. Sebastian. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*. 2004, 81, S. 397.
124. X. Mathew, G. W. Thompson, V. P. Singh, J. C. Mc Clure, S. Velumani, N. R. Mathews, P. J. Sebastian. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*. 2003, 76, S. 293.
125. T. Mahalingam, C. Sanjeeviraja, S. R. Srikumar. *Bull. Electrochem.* 1996, 12, S. 148.
126. P. Mahawela, G. Sivaraman, S. Jeedigunta, J. Gaduputi, M. Ramalingam, S. Subramanian, S. Vakkalanka, C. S. Ferekides, D. L. Morel. *Mat. Sci. Eng. B-Solid*. 2005, 16, S. 283.
127. S. Vakkalanka, C. S. Ferekides, D. L. Morel. *Thin Solid Films*. 2007, 515, S. 6132.
128. L. Y. Zeng, S. Y. Dai, W. W. Xu, K. J. Wang. *Plasma Sci. Technology*. 2006, 8, S. 172.

Literaturverzeichnis

129. **T. Aramoto, F. Adurodija, Y. Nishiyama, T. Arita, A. Hanafusa, K. Omura, A. Morita.** *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 2003, 75, S. 211.
130. **H. Uda, H. Sonomura, S. Ikegami.** *Meas. Sci. Technol.* 1997, 8, S. 86.
131. **G. A. Matrinez-Castanon, M. G. Sanchez-Loredo, J. R. Martinez-Mendoza, F. Ruiz.** *Azojomo.* 2005, S. DOI: 10.2240/azojomo00170.
132. **V. G. Kulkarni, P. D. Garn.** *Thermochimica Acta.* 1986, 99, S. 33.
133. **S. Barazzouk, S. Hotchandani.** *J. Appl. Phys.* 2004, 96, S. 7744.
134. **A. E. Raevskaya, A. L. Stroyuk, S. Ya. Kuchmiy.** *J. Colloid. Interf. Sci.* 2006, 302, S. 133.
135. **F. M. Hamer.** *The Cyanine Dyes and Related Compounds.* New York : Interscience, 1964.
136. **A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera.** *Chem. Rev.* 2000, 100, S. 1973.
137. **A. V. Kulinich, A. A. Ishchenko.** *Russ. Chem. Rev.* 2009, 78, S. 141.
138. **F. Würthner, R. Wortmann, K. Meerholz.** *Chem. Phys. Chem.* 2002, 3, S. 17.
139. **M. Sainsbury.** *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds.* 2. Edition. Amsterdam : Elsevier, 1998. S. 575.
140. **M. Sainsbury.** *Comprehensive Heterocyclic Chemistry.* [Hrsg.] C.W. Rees A.R. Katritzky. Oxford, New York : Pergamon Press, 1984. S. 995. Bd. 3.
141. **F. Mietzsch.** *Angew. Chem.* 1954, 66, S. 363.
142. **M. Ionescu, M. Mantsch.** *Adv. Heterocycl. Chem.* 1967, 8, S. 83.
143. **C. Bodea, I. Silberg.** *Adv. Heterocycl. Chem.* 1968, 9, S. 321.
144. **L. Valzelli, S. Garattini.** *Principles of Psychopharmacology.* [Hrsg.] W.G. Clark. New York : Academic Press, 1970. S. 255.
145. **C. O. Okafor.** *Heterocycles.* 1977, 7, S. 391.
146. **Z. Eckstein, T. Urbanski.** *Adv. Heterocycl. Chem.* 1978, 23, S. 1.
147. **J. Szabo.** *Chem. Heterocycl. Compd.* 1979, 15, S. 291.
148. **W. J. Albery, A. W. Foulds, K. J. Hall, A. R. Hillman, R. G. Edgell, A. F. Orchard.** *Nature.* 282, S. 793.

149. R. McIntyre, H. Gerischer. *Ber. Bunsen-Ges.* 1984, 88, S. 963.
150. H. Oka. *J. Mater. Chem.* 2008, 18, S. 1927.
151. T. Okamoto, M. Kuratsu, M. Kozaki, K. Hirotsu, A. Ichimura, T. Matsushita, K. Okada. *Org. Lett.* 2004, 6, S. 3493.
152. D. Sun, S. V. Rosokha, J. K. Kochi. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, S. 1388.
153. J. K. Kochi, R. Rathore, P. Le Magueres. *J. Org. Chem.* 2000, 65, S. 6826.
154. T. Nishinaga, R. Inoue, A. Matsuura, K. Komatsu. *Org. Lett.* 2002, 4, S. 1435.
155. D. Pan, D. L. Philips. *J. Phys. Chem. A.* 1999, 103, S. 4737.
156. M. Sailer, A. W. Franz, T. J. J. Müller. *Chem. Eur. J.* 2008, 14, S. 2602.
157. A. W. Franz, L. N. Popa, T. J. J. Müller. *Tetrahedron Lett.* 2008, 49, S. 3300.
158. A. W. Franz, L. N. Popa, F. Rominger, T. J. J. Müller. *Org. Biomol. Chem.* 2009, 7, S. 469.
159. J. J. H. McDowell. *Acta Crystallogr. Sect. B.* 1976, 32, S. 5.
160. T. Uchida, M. Ito, K. Kozawa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1983, 56, S. 577.
161. J. Strauss, J. Daub. *Adv. Mater.* 2002, 14, S. 1652.
162. R. Duesing, G. Tapolsky, T. J. Meyer. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, S. 5378.
163. W. E. Jones Jr., P. Chen, T. J. Meyer. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, S. 387.
164. A. M. Brun, A. Harriman, V. Heitz, J.-P. Sauvage. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, S. 8657.
165. H. D. Burrows, T. J. Kemp, M. J. Welburn. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 1973, S. 969.
166. J.-P. Collin, S. Guilerez, J.-P. Sauvage. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, S. 776.
167. R. C. Wheland, J. L. Gilson. *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, S. 3916.
168. P. Berges, J. Kudnia, G. Klar, E. Sanchez-Martinez, R. Diaz-Calleja. *Synth. Met.* 1992, 46, S. 207.
169. A. Knorr, J. Daub. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, S. 2664.
170. H. Spreitzer, M. Scholz, G. Gescheidt, J. Daub. *Liebigs Ann.* 1996, S. 2069.
171. H. Spreitzer, J. Daub. *Chem. Eur. J.* 1996, 2, S. 1150.

Literaturverzeichnis

172. F. Fungo, S. A. Jenekhe, A.J. Bard. *Chem. Mater.* 2003, 15, S. 1264.
173. S. A. Jenekhe, L. Lu, M. M. Alam. *Macromolecules.* 2001, 34, S. 7315.
174. X. Li, S.-H. Kim, Y.-A. Son. *Dyes Pigm.* 2009, 82, S. 293.
175. S. S. Park, Y. S. Won, Y. C. Choi, J. H. Kim. *Energy Fuels.* 2009, 23, S. 3732.
176. H.-H. Lin, S.-Y. Su, C.-C. Chang. *Org. Biomol. Chem.* 2009, 7, S. 2036.
177. M. J. Cho, J. Y. Kim, K. J. Youn, J. H. Kim, S. H. Lee, L. R. Dalton, D. H. Choi. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2005, 26, S. 77.
178. C. Petry, M. Lang, H. A. Staab, H. Bauer. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, S. 1711.
179. C. S. Krämer, K. Zeitler, T. J. J. Müller. *Tetrahedron Lett.* 2001, 42, S. 8619.
180. C. S. Krämer, T. J. J. Müller. *Eur. J. Org. Chem.* 2003, S. 3534.
181. M. Sailer, M. Nonnenmacher, T. Oeser, T. J. J. Müller. *Eur. J. Org. Chem.* 2006, S. 423.
182. M. Hauck, J. Schönhaber, A. J. Zuccherro, K. I. Hardcastle, T. J. J. Müller, U. H. F. Bunz. *J. Org. Chem.* 2007, 72, S. 6714.
183. A. W. Franz, T. J. J. Müller. *Synthesis.* 2008, S. 1121.
184. M. Hauck, M. Stolte, J. Schönhaber, H.-G. Kuball, T. J. J. Müller. *Chem. Eur. J.* 2011, 17, S. 9984.
185. E. Asker, J. Masnovi. *Spectrochim. Acta A.* 2009, 71, S. 1973.
186. N. Bucci, T. J. J. Müller. *Tetrahedron Lett.* 2006, 47, S. 8323.
187. P. Du, W.-H. Zhu, Y.-Q. Xie, F. Zhao, C.-F. Ku, Y. Cao, C.-P. Chang, H. Tian. *Macromolecules.* 2004, 37, S. 4387.
188. Z.-S. Wang, K. Hara, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, S. Suga, H. Arakawa, H. Sugihara. *J. Phys. Chem. B.* 2005, 109, S. 3907.
189. A. Hagfeldt, M. Grätzel. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.).* 1995, 95, S. 49.
190. M. Kastler, W. Pisula, D. Wasserfallen, T. Pakula, K. Müllen. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, S. 4286.
191. C. S. Krämer. *Dissertation.* 2003.

192. **N. Buu-Hoi, N. Hoan.** *J. Chem. Soc.* 1951, 16, S. 1834.
193. **C. S. Krämer, K. Zeitler, T. J. J. Müller.** *Org. Lett.* 2000, 2, S. 3723.
194. **J. Liebscher.** *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl).* 4. Edition. Stuttgart-New York: Georg Thieme, 1993.
195. **R. Menzel, E. Täuscher, D. Weiß, R. Beckert, H. Görls.** *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2010, 636, S. 1380.
196. **R. Menzel, A. Breul, C. Pietsch, J. Schäfer, C. Friebe, E. Täuscher, D. Weiß, B. Dietzek, J. Popp, R. Beckert, U. S. Schubert.** *Macromol. Chem. Phys.* 2011, 212, S. 840.
197. **E. Täuscher, D. Weiß, R. Beckert, J. Fabian, A. Assumpção, H. Görls.** *Tetrahedron Lett.* 2011, 52, S. 2292.
198. **E. Täuscher, D. Weiß, R. Beckert, H. Görls.** *Synthesis-Stuttgart.* 2010, S. 1603.
199. **E. Kim, S. B. Park.** *Chem. Asian J.* 2009, 4, S. 1646.
200. **T. Otsubo, Y. Aso, K. Takimiya.** *J. Mater. Chem.* 2002, 12, S. 2565.
201. **J. Jose, K. Burgess.** *Tetrahedron.* 2006, 62, S. 11021.
202. **B. A. Reinhardt, L. L. Brott, S. J. Clarson, A. G. Dillard, J. C. Bhatt, R. Kannan, L. X. Yuan, G. S. He, P. N. Prasad.** *Chem. Mater.* 1998, 10, S. 1863.
203. **M. M. Oliva, J. Casado, M. M. M. Raposo, A. M. C. Fonseca, H. Hartmann, V. Hernández, J. T. L. Navarrete.** *J. Org. Chem.* 2006, 71, S. 7509.
204. **L. Duan, J. Qiao, Y. D. Sun, Y. Qiu.** *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.).* 2011, 23, S. 1137.
205. **A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson.** *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.).* 2010, 110, S. 6595.
206. **L. Li, X. Yang, J. Gao, H. Tian, J. Zhao, A. Hagfeldt, L. Sun.** *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, S. 737.
207. **G. Zhang, H. Bala, Y. Cheng, D. Shi, X. Lv, Q. Yu, P. Wang.** *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.).* 2009, S. 2198.
208. **Z. Ning, H. Tian.** *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.).* 2009, S. 5483.
209. **H. Tian, X. Yang, R. Chen, R. Zhang, A. Hagfeldt, L. Sun.** *J. Phys. Chem. C.* 2008, 112, S. 11023.
210. **G. Li, K.-J. Jiang, Y.-F. Li, S.-L. Li, L.-M. Yang.** *J. Phys. Chem. C.* 2008, 112, S. 11591.

Literaturverzeichnis

211. D. P. Hagberg, T. Marinado, K. M. Karlsson, K. Nonomura, P. Qin, G. Boschloo, T. Brinck, A. Hagfeldt, L. Sun. *J. Org. Chem.* 2007, 72, S. 9550.
212. B. P. Fors, P. Krattiger, E. Strieter, S. L. Buchwald. *Org. Lett.* 2008, 10, S. 3505.
213. M. C. Harris, S. L. Buchwald. *J. Org. Chem.* 2000, 65, S. 5327.
214. K. Nozaki, K. Takahashi, K. Nakano, T. Hiyama, H.-Z. Tang, M. Fujiki, S. Yamaguchi, K. Tamao. *Angew. Chem.* 2003, 115, S. 2097.
215. Y. Zhou, J. G. Verkade. *Adv. Synth. Catal.* 2010, 352, S. 616.
216. S. G. Newman, M. Lautens. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, S. 11416.
217. E. T. Seo, R. F. Nelson, J. M. Fritsch, L. S. Marcoux, D. W. Leedy, R. N. Adams. *J. Am. Chem. Soc.* 1966, 88, S. 3498.
218. H. Zhao, C. Tanjutco and S. Thayumanavan. *Tetrahedron Lett.* 2001, 42.
219. K. R. J. Thomas, Y.-C. Hsu, J. T. Lin, K.-M. Lee, K.-C. Ho, C.-H. Lai, Y.-M. Cheng, P.-T. Chou. *Chem. Mater.* 2008, 20, S. 1830.
220. G. Li, K.-J. Jiang, P. Bao, Y.-F. Li, S.-L. Li, L.-M. Yang. *New J. Chem.* 2009, 33, S. 868.
221. J. Y. Lee, K. S. Kim, B. J. Mhin. *J. Chem. Phys.* 2001, 115, S. 9484.
222. V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison. *Inorg. Chim. Acta.* 2000, 298, S. 97.
223. K. R. J. Thomas, P. Singh, A. Baheti, Y. C. Hsu, K.-C. Ho, J. T. Lin. *Dyes Pigm.* 2011, 91, S. 33.
224. S. I. Zhdanov, L. G. Feoktistov. *Russ. Chem. Bull.* 1963, 12, S. 45.
225. M. M. Baizer. *J. Org. Chem.* 1964, 29, S. 1670.
226. F. Dietz, G. Olbrich, S. Karabunarliev, N. Tyutyulkov. *Chem. Phys. Lett.* 2003, 379, S. 11.
227. F. Angelis, S. Fantacci, A. Selloni. *Nanotechnology.* 2008, 19, S. 424002.
228. G. Boschloo, A. Hagfeldt. *Acc. Chem. Res.* 2009, 42, S. 1819.
229. Z.-S. Wang, Y. Cui, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, K. Hara. *J. Phys. Chem. C.* 2007, 111, S. 7224.
230. M. Pastore, F. Angelis. *ACS Nano.* 2009, 4, S. 556.

231. C. Li, X. Yang, R. Chen, J. Pan, H. Tian, H. Zhu, X. Wang, A. Hagfeldt, L. Sun. *Sol. Energ. Mater. Sol. C.* 2007, 91, S. 1863.
232. J.-K. Lee, M. Yang. *Mater. Sci. Eng.* 2011, Bd. B, 176, S. 1142.
233. K. Hara, Y. Dan-oh, C. Kasada, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa. *Langmuir.* 2004, 20, S. 4205.
234. R. Chen, X. Yang, H. Tian, X. Wang, A. Hagfeldt, L. Sun. *Chem. Mater.* 2007, 19, S. 4007.
235. W. Xu, J. Pei, J. Shi, S. Peng, J. Chen. *J. Power Sources.* 2008, 183, S. 792.
236. T. Marinado, K. Nonomura, J. Nissfolk, M. K. Karlsson, D. P. Hagberg, L. Sun, S. Mori, A. Hagfeldt. *Langmuir.* 2009, 26, S. 2592.
237. P. Shen, Y. Liu, X. Huang, B. Zhao, N. Xiang, J. Fei, L. Liu, X. Wang, H. Huang, S. Tan. *Dyes Pigm.* 2009, 83, S. 187.
238. Y. Ooyama, Y. Harima. *Eur. J. Org. Chem.* 2009, S. 2903.
239. M. J. Frisch, et. al. *Wallingford CT.* 2009.
240. J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.).* 2005, 105, S. 2999.
241. T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy. *Chem. Phys. Lett.* 2004, 393, S. 51.
242. P. C. Hariharan, J. A. Pople. *Theor.Chem. Acc.* 1973, 28, S. 213.
243. M. Kasha. *Discuss. Faraday Soc.* 1950, 9, S. 14.