

SYNTHESE, CHARAKTERISIERUNG  
UND OPTOELEKTRONISCHE  
ANWENDUNGEN VON Nb:TiO<sub>2</sub>

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
der Doktorin der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Universität des Saarlandes

von

Jana Staudt

Saarbrücken, 2019

Tag des Kolloquiums: 04.März 2020  
Dekan: Prof. Dr. Guido Kickelbick  
Berichterstatter: Prof. Dr. Eduard Arzt  
Prof. Dr. Rolf Hempelmann

Vorsitz: Prof. Dr. Volker Presser  
Akad. Mitarbeiter: Dr. Frank Aubertin





# Inhaltsverzeichnis

Danksagungen	III
Kurzzusammenfassung	V
Abstract	VII
Abkürzungsverzeichnis	IX
Symbolverzeichnis	XI
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Titandioxid und dessen Dotierung . . . . .	3
1.1.1 Polymorphe von $\text{TiO}_2$ . . . . .	3
1.1.2 $\text{TiO}_2$ -Nanostrukturen aus metallorganischen Vorstufen . . . . .	4
1.1.3 Defekte in $\text{TiO}_2$ . . . . .	6
1.1.4 Phasendiagramm $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ . . . . .	9
1.2 Transparente leitfähige Oxide . . . . .	10
1.2.1 Elektrische Leitfähigkeit . . . . .	10
1.2.2 Bändermodell . . . . .	11
1.2.3 Zusammenhang elektrische und optische Eigenschaften . . . . .	13
1.2.4 Transparenz von Schichten . . . . .	15
1.2.5 Stabilisierung von Dispersionen aus Nanopartikeln . . . . .	17
1.3 Solarzellen . . . . .	19
1.3.1 Aufbau und Funktionsweise von Solarzellen . . . . .	19
1.3.2 Farbstoffsensibilisierte Solarzellen . . . . .	21
1.3.3 Strom-Spannungs-Kennlinien einer Solarzelle . . . . .	23
<b>2 Stand der Forschung</b>	<b>25</b>
2.1 Synthese von Titandioxid . . . . .	25
2.2 Transparente leitfähige Schichten aus TNO . . . . .	26
2.3 Pellets aus TNO . . . . .	29
2.4 Farbstoffsolarzellen mit TNO als Photoanoden . . . . .	31
<b>3 Materialien und Methoden</b>	<b>33</b>
3.1 $\text{TNO}_x$ -Nanopulver . . . . .	33
3.1.1 Synthese von $\text{TNO}_x$ -Nanopulvern . . . . .	33
3.1.2 Charakterisierungsmethoden . . . . .	33
3.2 Schichten aus $\text{TNO}_x$ -Pulvern . . . . .	35
3.2.1 Herstellung von $\text{TNO}_x$ -Tinten und -Schichten . . . . .	35
3.2.2 Nachbehandlung der $\text{TNO}_x$ -Schichten . . . . .	37

3.3	Pellets aus TNO <sub>x</sub> -Pulvern . . . . .	39
3.3.1	Herstellung von TNO <sub>x</sub> -Pellets und deren Nachbehandlungen	39
3.3.2	Charakterisierung der Pellets . . . . .	40
3.4	Farbstoffsensibilisierte Solarzellen (DSSCs) . . . . .	42
3.4.1	Herstellung der DSSCs . . . . .	42
3.4.2	Charakterisierung der DSSCs . . . . .	43
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>45</b>
4.1	Synthese von Nb:TiO <sub>2</sub> Nanopartikeln . . . . .	45
4.1.1	Mikrostruktur und Phasencharakterisierung der Pulver . . .	45
4.1.2	Spezifische Oberfläche und Porengrößenverteilung . . . . .	55
4.1.3	Fazit . . . . .	59
4.2	Schichten aus TNO <sub>x</sub> -Pulvern . . . . .	61
4.2.1	Oberflächenmodifikatoren und Stabilität von Dispersionen .	61
4.2.2	Untersuchung der Binder . . . . .	64
4.2.3	Herstellung von Schichten und Widerstandsmessung . . . . .	67
4.2.4	Fazit . . . . .	76
4.3	Pellets . . . . .	78
4.3.1	Elektrische Eigenschaften . . . . .	78
4.3.2	Mikrostruktur und Phasencharakterisierung der Pellets . . .	82
4.3.3	Detaillierte Untersuchung eines TNO <sub>20</sub> -Pellets . . . . .	91
4.3.4	Fazit . . . . .	105
4.4	Farbstoffsolarzellen . . . . .	107
4.4.1	Optische Eigenschaften der TNO <sub>x</sub> -Pulver . . . . .	107
4.4.2	Leistung der farbstoffsensibilisierten Solarzellen . . . . .	111
4.4.3	Fazit . . . . .	115
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>119</b>
	<b>Literatur</b>	<b>123</b>
	<b>Anhang</b>	<b>i</b>
	<b>A - Pulver</b>	<b>i</b>
	<b>B - Schichten</b>	<b>vii</b>
	<b>C - Pellets</b>	<b>xiii</b>
	<b>D - Solarzellen</b>	<b>xxvi</b>

---

## Danksagungen

Diese Arbeit wurde am INM – Leibniz-Institut für Neue Materialien in Saarbrücken im Programmbereich *Optische Materialien* verfasst. Ohne die Unterstützung zahlreicher Personen hätte sie in dieser Form nicht realisiert werden können. Für die erfahrene Hilfe möchte ich mich an dieser Stelle sehr herzlich bedanken.

Zunächst gilt mein Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Eduard Arzt und meinem Programmbereichsleiter Dr. Peter W. de Oliveira für die Möglichkeit diese Arbeit am INM anzufertigen und die fortwährende Unterstützung in dieser Zeit. Ebenso möchte ich Prof. Dr. Dr. h.c. Rolf Hempelmann danken, der die Rolle des Zweitgutachters meiner Doktorarbeit übernommen hat.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Peter König, der meine Arbeit langfristig begleitet hat, immer ein offenes Ohr für Fragen hatte und mir mit wertvollen Hilfestellungen zur Seite stand. Ohne seine Unterstützung wäre es nicht möglich gewesen die Arbeit abzuschließen. Dr. Thiago Martins Amaral möchte ich für die fachlichen Diskussionen und die Unterstützung bei einigen Messungen danken.

Mein Dank gilt auch den restlichen Kollegen des Programmbereichs *Optische Materialien*. Besonders erwähnen möchte ich Prof. Dr. Naji AlDahoudi für die Kooperation bei den Solarzellen, sowie Dr. Peter Rogin, Dr. Sabine Heusing, Dr. Tobias Dörr und Gabi Klein für die vielen Diskussionen und Gabriela Moreira Lana, Bruno Schäfer und Sarah Schumacher für die Hilfe bei Messungen.

Prof. Dr. Roland Bennewitz und Dr. Günther Krämer möchte ich für die Kooperation bei den AFM-Messungen und die ausführliche Diskussion der Ergebnisse danken.

Weiterhin möchte ich mich bei den Mitarbeitern der analytischen Abteilungen und der Werkstätten bedanken. Hierbei sind ganz besonders Dr. Marcus Koch, Rudolf Karos, Andrea Jung und Werner Schneider zu nennen. Außerdem möchte ich mich bei Jonathan Thiemecke für die Unterstützung bei der Synthese und Probenherstellung bedanken.

Außerdem gilt mein Dank den Kooperationspartnern der TU Wien für die XPS-Messungen. Bei Robert Drumm möchte ich mich für die DSC-Messungen und seine fachlichen Ratschläge bei der Herstellung der Dispersionen bedanken. Dr. Karsten Moh möchte ich ebenfalls für die fachlichen Diskussionen danken.

Vielen Dank auch an meine Bürokollegen Dan, Desna und Sam für die wertvolle Unterstützung während der gesamten Promotionszeit, insbesondere während der Schreibphase.

Ich möchte mich außerdem bei vielen weiteren Kollegen und Freunden für die vielen lustigen Stunden, sowohl am INM als auch in der Mensa, und die zahlreichen

---

sportlichen oder sozialen Aktivitäten außerhalb des INM bedanken. Hervorheben möchte ich hierbei: Carmen, Patricia, Lena, Günther, Ella, Henrik, René, Tabea, Amir, Florian, Verena, Benjamin, Alex, Indra und Simon. Ich werde die gemeinsame Zeit mit euch immer in schöner Erinnerung behalten!

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern Joachim und Elke und meiner restlichen Familie für den Rückhalt während meines gesamten Studiums und besonders der Promotionphase. Meinem Vater möchte ich für das gewissenhafte Korrekturlesen meiner Dissertation danken.

Und *last but not least* möchte ich meinem Freund Patrick danken, für die Unterstützung bei den EBSD-Messungen, die fachlichen Diskussion, die Korrektur meiner Arbeit und insbesondere dafür, dass er mich ständig motiviert hat diese Arbeit fertig zu stellen.

---

## Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine Synthese zur Herstellung von Ti-Nb-Oxid-Nanopartikeln für unterschiedliche Verhältnisse zwischen Ti und Nb entwickelt. Es entstehen mikrometer-große kugelförmige Agglomerate mit einer hierarchisch aufgebauten Kern-Schale-Struktur, deren Kern Nb-arm im Vergleich zur Schale ist. Die Partikel wurden später für (opto-)elektronische Anwendungen getestet. Als erstes wurde der Einsatz als transparent leitfähiges Oxid (TCO) untersucht. Die deagglomerierten Partikel wurden zu Tinten verarbeitet und daraus Schichten auf Glas hergestellt. Der Zusatz der Vorstufen, die auch für die Synthese verwendeten wurden, wirkte sich im Vergleich zu Acrylaten als Binder positiv auf den Widerstand aus. Im Gegensatz zu anderen TCOs zeigt Nb:TiO<sub>2</sub> eine photokatalytische Aktivität, welche bei der Nachbehandlung berücksichtigt werden muss. Weiterhin wurden die elektrischen Eigenschaften von Pellets untersucht, die aus dem Pulver gepresst und nachbehandelt wurden. Der Widerstand der Pellets hängt maßgeblich von den Temperaturen und Gasen während der Nachbehandlung sowie den erhaltenen Strukturen und Phasen ab. Der geringste Widerstand wurde bei Nb-Gehalten um 20 und 66 at% und Temperaturen über 750 °C erzielt. Als weitere Anwendung wurden die Mikrokugeln für Photoanoden von farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit zwei unterschiedlichen Farbstoffen verwendet. Der maximale Wirkungsgrad lag bei 4,1 % und 8,0 % für Eosin Y und N719.



---

## Abstract

In this work, a synthesis for Ti-Nb-oxide-nanoparticles with various Nb-Ti-ratios was developed. The synthesis resulted in microsized spherical agglomerates with hierarchical core-shell-structures where the shell was Nb-rich compared to the core. The particles were subsequently tested in (opto-)electronic applications. First, the application as transparent conductive oxides was investigated. The particles were deagglomerated to produce inks which were coated onto glass substrates. Compared to coatings with an acrylate binder, the resistivity decreased by adding the precursors used in the synthesis of the particles. During the post treatment of coatings, the photocatalytic activity of Nb:TiO<sub>2</sub> had to be considered. Furthermore, the electrical properties of pellets pressed from the powders and post-treated were analyzed. The resistivity depended significantly on the temperatures and gases during post-treatment, as well as the resulting structures and phases within the pellet. Temperatures of more than 750 °C and Nb contents of around 20 or 66 at% yielded the lowest resistivities. Additionally, the microspheres were tested as photoanodes of dye-sensitized solar cells with two different dyes. The cells reached efficiencies of up to 4,1 % and 8,0 % for Eosin Y and N719.



---

# Abkürzungsverzeichnis

<b>AZO</b>	Aluminium-Zink-Oxid
<b>ATO</b>	Antimon-Zinn-Oxid
<b>BET</b>	Brunauer-Emmett-Teller
<b>BJH</b>	Barrett-Joyner-Halenda
<b>CS-AFM</b>	Leitfähigkeitsrasterkraftmikroskopie
<b>DSC</b>	Dynamische Differenzkalorimetrie
<b>DSSC</b>	Farbstoffsensibilisierte Solarzelle
<b>EBSD</b>	Elektronenrückstreubeugung
<b>EDEA</b>	N-Ethylendiethanolamin
<b>EDX</b>	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
<b>EIS</b>	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
<b>EY</b>	Eosin Y
<b>FF</b>	Füllfaktor einer Solarzelle [%]
<b>FIB</b>	Ionenfeinstrahlanlage
<b>FTO</b>	Fluor-Zinn-Oxid
<b>HDDA</b>	1,6-Hexandiol-diacrylat
<b>HOMO</b>	Höchstes besetztes Molekülorbital
<b>IPE</b>	2-Isopropoxyethanol
<b>IPF</b>	Darstellungsmethode für EBSD-Daten (vom Engl. <i>inverse pole figure</i> )
<b>IQ</b>	Darstellungsmethode für EBSD-Daten (vom Engl. <i>image quality</i> )
<b>ITO</b>	Indium-Zinn-Oxid
<b>KAM</b>	Darstellungsmethode für EBSD-Daten (vom Engl. <i>kernel average misorientation</i> )
<b>LUMO</b>	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
<b>MPP</b>	Maximaler Leistungspunkt einer Solarzelle
<b>N719</b>	(Di-tetrabutylammonium-cis-bis(isothio-cyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II))
<b>OFM</b>	Oberflächenmodifikator
<b>PA</b>	Phasenanteil
<b>PDF</b>	Referenzdatensatz für Diffraktogramme
<b>PETA</b>	Pentaerythritoltriacylat

---

<b>PL</b>	Photolumineszenz
<b>PR</b>	Porenradius
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskopie
<b>SSA</b>	spezifische Oberfläche
<b>TCO</b>	transparent leitfähiges Oxid
<b>TEM</b>	Transmissionselektronenmikroskopie
<b>TG</b>	Thermogravimetrie
<b>TNO</b>	Titan-Niob-Oxid
<b>TOCPVD</b>	Leerlaufspannungsabfall
<b>XRD</b>	Röntgendiffraktometrie
<b>XPS</b>	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

---

# Symbolverzeichnis

$A$	Fläche [ $\text{m}^2$ ]
$c$	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum [ $\frac{\text{m}}{\text{s}}$ ]
$d$	Schichtdicke [ $\text{nm}$ ] oder Gitterabstand [ $\text{\AA}$ ]
$d_P$	Partikeldurchmesser [ $\text{nm}$ ]
$d_{XRD}$	Kristallitgröße bestimmt mit XRD [ $\text{nm}$ ]
$d_{BET}$	Partikeldurchmesser berechnet aus den BET-Daten [ $\text{nm}$ ]
$e$	Elementarladung [ $\text{C}$ ]
$\epsilon_0$	Permittivität im Vakuum [ $\frac{\text{A s}}{\text{V m}}$ ]
$\eta$	Wirkungsgrad einer Solarzelle [%]
$\vec{E}$	elektrische Feldstärke [ $\frac{\text{V}}{\text{m}}$ ]
$E_g$	Bandlücke [ $\text{eV}$ ]
$h$	Plancksches Wirkungsquantum [ $\text{J s}$ ]
$\vec{J}$	Strom [ $\text{A}$ ]
$J_{sc}$	Kurzschlussstromdichte [ $\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ ]
$\vec{k}$	Wellenvektor [ $\frac{1}{\text{m}}$ ]
$l$	Länge eines Leiters [ $\text{m}$ ]
$\lambda$	Wellenlänge [ $\text{nm}$ ]
$\mu$	Mobilität der Ladungsträger [ $\frac{\text{m}^2 \text{s}}{\text{V}}$ ]
$m^*$	effektive Elektronenmasse [ $\text{kg}$ ]
$n$	Ladungsträgerdichte [ $\frac{1}{\text{m}^3}$ ]
$\nu$	Frequenz [ $\text{Hz}$ ]
$\text{Nb}_{\text{Ti}}^\bullet$	$\text{Nb}^{5+}$ auf einem Ti-Platz im $\text{TiO}_2$ -Gitter
$\text{O}_{\text{O}}^\times$	Sauerstoffatom auf Sauerstoffplatz im Gitter
$\vec{p}$	Impuls [ $\text{N s}$ ]
$P$	Leistung einer Solarzelle [%]
$Q$	Ladung [ $\text{C}$ ]
$\omega$	Kreisfrequenz [ $\frac{1}{\text{s}}$ ]
$\rho$	spezifischer Widerstand [ $\Omega \text{cm}$ ]
$\rho_{rel}$	relative Dichte der Pellets [%]

---

$R$	Widerstand [ $\Omega$ ]
$R_c$	Ladungstransferwiderstand zwischen Elektrolyt und Gegenelektrode [ $\Omega$ ]
$R_{ct}$	Ladungstransferwiderstand zwischen Elektrolyt und Photoanode [ $\Omega$ ]
$R_d$	Diffusionswiderstand [ $\Omega$ ]
$R_S$	Schichtwiderstand [ $\Omega/\square$ ]
$\sigma$	elektrische Leitfähigkeit [ $\frac{S}{m}$ ]
$t$	Zeit [s]
$\tau$	mittlere freie Weglänge [m]
$\mathbf{Ti}_{\mathbf{Ti}}^{\mathbf{x}}$	$\text{Ti}^{4+}$ auf einem $\text{TiO}_2$ -Ti-Platz im Gitter
$\mathbf{Ti}'_{\mathbf{Ti}}$	$\text{Ti}^{3+}$ auf einem Ti-Platz im $\text{TiO}_2$ -Gitter
$T_g$	Glasübergangstemperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]
$U$	Spannung [V]
$v$	(Drift-)Geschwindigkeit [ $\frac{m}{s}$ ]
$\mathbf{V}_{\mathbf{O}}^{\bullet\bullet}$	Sauerstoff-Leerstelle im $\text{TiO}_2$ -Gitter
$V_{OC}$	Leerlaufspannung [V]
$\mathbf{V}_{\mathbf{Ti}}'''$	Titanleerstelle im $\text{TiO}_2$ -Gitter
$V_{Pore}$	Porenvolumen [ $\frac{m^3}{g}$ ]

# 1 Einleitung

Titandioxid ist ein Material, das industriell sehr vielseitig eingesetzt wird. Sein Haupteinsatzgebiet liegt in der Anwendung als Weißpigment, z.B. in Wandfarben, Kosmetika, Papier und sogar als Lebensmittelzusatz [1–4]. Es gilt als weitestgehend ungiftig, chemisch inert und schwer löslich. Als Nanomaterial findet es außerdem Verwendung in vielen technischen Bereichen wie der Photokatalyse, Energieerzeugung/-speicherung und Sensorik [5–7].

Seine Verwendung in diesen Bereichen stützt sich entweder auf die Materialeigenschaften oder auf eine Wechselwirkung mit anderen Materialien oder Licht. So ist zum Beispiel die starke Deckkraft als Pigment durch den hohen Brechungsindex ( $>2.5$  [4]) bedingt und durch die Absorption und Streuung von UV-Licht kann es in Sonnenschutzmitteln eingesetzt werden.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von  $\text{TiO}_2$  können durch eine Modifizierung noch verstärkt oder bezüglich der Anwendung angepasst werden. Dies wird beispielsweise durch eine Reduktion des Materials oder den Einbau von verschiedenen Elementen in das Kristallgitter [5, 8, 9] erzielt. Ein Element, das in vielen Bereichen zur Veränderung der Eigenschaften von  $\text{TiO}_2$  Verwendung findet, ist Niob, ein Übergangsmetall der 5. Nebengruppe. Es bildet bevorzugt 5-wertige Ionen aus, aber auch niedrigere Oxidationsstufen sind bekannt. Bei der Dotierung von  $\text{TiO}_2$  mit Niob werden die  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen im Gitter teilweise durch  $\text{Nb}^{5+}$ -Ionen ersetzt [10, 11]. Die zusätzliche positive Ladung wird mit anderen Defekten kompensiert. Diese Defekte bedingen, dass sich die optischen und elektrischen Eigenschaften des Materials ändern und bilden die Grundlage für optoelektronische Anwendungen von Nb: $\text{TiO}_2$ .

Mögliche optoelektronische Anwendungen sind die Verwendung als transparent leitfähiges Oxid (TCO)<sup>1</sup> für Displays und Touchscreens [12, 13], in photokatalytischen Anwendungen zum Abbau von organischen Substanzen oder zur Spaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  [10, 14, 15], oder in Solarzellen wie z.B. als Photoanode in farbstoffsensibilisierten Solarzellen [16, 17].

In der Anwendung als TCO kann Nb-dotiertes Titanoxid potentiell zum Ersatz von Indium-Zinn-Oxid (ITO)<sup>2</sup> dienen. ITO ist das heute am häufigsten verwendete transparent leitfähige Oxid für Touchscreens und Displays. Seit der Produktion der ersten Smartphones Anfang der 2000er Jahre steigt die Nachfrage nach Indium stark an. In der Folge zählt Indium heute zu einem der begehrtesten Rohstoffe der Erde. Aufgrund dessen gibt es ein großes Interesse ein Ersatzmaterial für ITO

---

<sup>1</sup> vom Engl. *transparent conductive oxide*

<sup>2</sup> vom Engl. *indium tin oxide*

zu finden, dass eine ähnlich hohe Transmission und Leitfähigkeit erzielt wie dünne ITO-Schichten. In der Literatur werden verschiedene dotierte Metalloxide u.a. Aluminium-Zink-Oxid (AZO) [18], Fluor-Zinn-Oxid (FTO) [19], Antimon-Zinn-Oxid (ATO) [20], aber auch Titan-Niob-Oxid (TNO) [21] vorgeschlagen.

Für gesputterte Schichten aus ITO und TNO sind die optischen und elektrischen Eigenschaften zueinander vergleichbar. Der niedrigste spezifische Widerstand für beide liegt um etwa  $2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  bei einer Transmission über 90% [21, 22].

Für TNO wird der Anatas-Phase von  $\text{TiO}_2$  meist die höhere Leitfähigkeit im Vergleich zu der Rutil-Phase zugeschrieben [10, 23]. Vergleicht man den Widerstand von gesputterten Schichten mit nasschemisch hergestellten Schichten aus TNO, weisen die nasschemischen deutlich höhere Widerstände im Bereich von  $10^{-1} \Omega\text{cm}$  auf. Ein Ziel dieser Arbeit war es zu untersuchen, wodurch man den Widerstand in nasschemisch hergestellten Schichten beeinflussen kann, um dadurch Erkenntnisse zu erlangen, wie man ihn möglicherweise reduzieren kann.

Dazu wurde eine Synthese zur Herstellung von TNO-Partikeln mit unterschiedlichem Nb-Gehalt entwickelt und die erhaltenen Nanopartikel im Anschluss zur Herstellung von Partikel-basierten Schichten verwendet. Außerdem wurden die elektrischen Eigenschaften des Materials mit Hilfe von Pellets, die aus den Pulvern gepresst wurden, untersucht. Auf die Schichten und Pellets wurden verschiedene Nachbehandlungen angewendet und deren Einfluss auf den Widerstand, die Mikrostruktur und die erhaltenen Phasen bestimmt.

Einige Arbeiten in der Literatur deuteten an, dass auch die Rutil-Phase von  $\text{TiO}_2$  und Ti-Nb-Mischoxide eine gute Leitfähigkeit zeigen können [24, 25]. Aufgrund dessen wurde die Synthese auf Niob-Gehalte bis zu 73 at% ausgeweitet und bewusst Temperaturen gewählt, die in der Umwandlung der primär erhaltenen Anatas-Phase in Rutil resultieren sollten.

Neben der Anwendung als TCO wurden die Pulver mit den niedrigeren Gehalten bis 30 at% als Photoanoden in farbstoffsensibilisierten Solarzellen (DSSCs)<sup>1</sup> eingesetzt. In DSSCs wird ein Farbstoff auf der Photoanode adsorbiert, bei dem durch Bestrahlung mit Licht Elektronen angeregt werden können. Diese Elektronen werden von der Photoanode zu einem leitfähig beschichteten Glas weiter geleitet. Der Stromkreis wird dabei durch eine Gegenelektrode und einen Elektrolyten geschlossen.  $\text{TiO}_2$  wird in DSSCs als Photoanode verwendet, da es in der Lage ist UV-Licht zu absorbieren und aufgrund des hohen Brechungsindex effektiv zu streuen. Da  $\text{TiO}_2$  ein relativ schlechter elektrischer Leiter ist, wird eine Dotierung mit Niob dazu eingesetzt, die Leitfähigkeit innerhalb der Photoanode zu verbessern und so die Effektivität der Solarzelle zu steigern. Es wurden Solarzellen mit zwei unterschiedlichen Farbstoffen hergestellt, deren Kennwerte bestimmt und das elektrochemische Verhalten mit Impedanzspektroskopie untersucht.

---

<sup>1</sup> vom Engl. *dye-sensitized solar cells*

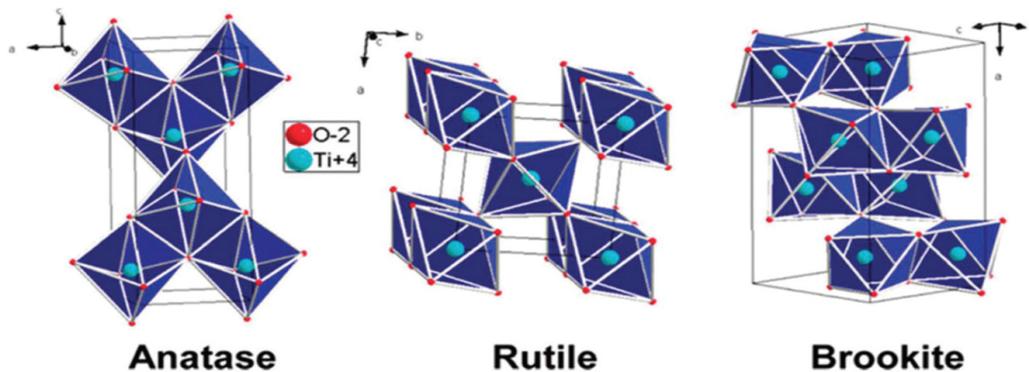
Die folgende Arbeit beinhaltet dementsprechend vier Ergebnis-Kapitel: die Synthese und Charakterisierung der Pulver, die Herstellung von TNO-Schichten mit Variation unterschiedlicher Parameter, die Herstellung und Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von TNO-Pellets und die Anwendung der TNO-Partikel in farbstoffsensibilisierten Solarzellen.

## 1.1 Titandioxid und dessen Dotierung

### 1.1.1 Polymorphe von $\text{TiO}_2$

Titandioxid kann in mehreren Polymorphen vorliegen. Die bekanntesten, natürlich vorkommenden Modifikationen des  $\text{TiO}_2$  sind Anatas, Rutil und Brookit. Kommerziell finden nur die ersten beiden eine Anwendung.

Von den drei Polymorphen ist Rutil die thermodynamisch stabilste Form. Es bildet sich aus Anatas und Brookit beim Erhitzen je nach Atmosphäre ab Temperaturen von 600-800 °C [4]. Anatas und Rutil kristallisieren beide in einem tetragonalen Kristallsystem, während Brookit orthorhombisch ist. Die Hauptstruktureinheit ist in allen drei Modifikationen der  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder. Abbildung 1.1 zeigt die Anordnung der  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder für alle drei Modifikationen.



**Abbildung 1.1:** Kristallstrukturen der drei  $\text{TiO}_2$ -Polymorphe Anatas, Rutil und Brookit. (mit Erlaubnis entnommen aus [26], Copyright (2010) American Chemical Society)

In Anatas sind diese kantenverknüpft, während in Rutil und Brookite eine Verknüpfung sowohl über Ecken, als auch Kanten, vorliegt [26]. Im Brookite sind die  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder außerdem etwas verzerrt, sodass keine der Bindungslängen innerhalb des Oktaeders genau gleich ist [27]. Einige Unterschiede der drei Modifikationen, wie die Gitterparameter, Dichte und Bandlücke sind in Tabelle 1.1 aufgelistet.

**Tabelle 1.1:** Vergleich einiger Eigenschaften der drei wichtigsten TiO<sub>2</sub>-Polymorphe Anatas, Rutil und Brookit.

Modifikation	Raumgruppe [26]	Gitterparameter	Dichte [4, 28]	Bandlücke [29]
Anatas	I 4 <sub>1</sub> /a m d	a = b = 3,7845 Å c = 9,5143 Å	3,88 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	3,2 eV
Rutil	P 4 <sub>2</sub> /m n m	a = b = 4,584 Å c = 2,953 Å	4,25 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	3,0 eV
Brookit	P b c a	a = 5,4558 Å b = 9,1819 Å c = 5,1429 Å	4,12 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	3,4 eV

Obwohl Rutil und Anatas beide tetragonale Kristallsysteme aufweisen, gibt es in den Eigenschaften große Unterschiede. Bei Anatas ist die Elementarzelle in c-Richtung länger als in a-Richtung, bei Rutil ist das umgekehrt.

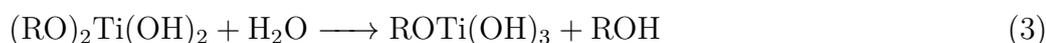
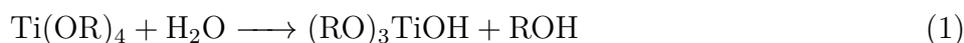
Dies kann beispielsweise zu Unterschieden der elektrischen oder optischen Eigenschaften führen. Rutil zeigt mit 4,25  $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  die höchste Dichte und mit 3,0 eV die kleinste Bandlücke. Anatas weist trotz der etwas größeren Bandlücke eine höhere photokatalytische Aktivität auf als Rutil. Die Ursache hierfür ist noch nicht endgültig geklärt, allerdings wird vermutet, dass das an der höheren Mobilität der Elektronen in Anatas liegt [30]. Außerdem ist bei Anatas die kleinste Bandlücke bei einem indirekten Bandübergang zu finden, wodurch gebildete Elektronen-Loch-Paare generell stabiler sind und eher für die Photokatalyse genutzt werden können.

### 1.1.2 TiO<sub>2</sub>-Nanostrukturen aus metallorganischen Vorstufen

Bei der nasschemischen Herstellung von Metalloxiden werden meistens metallorganische Vorstufen des entsprechenden Metalls verwendet. Dabei handelt es sich um Alkoxide wie Ethoxide oder Isopropoxide, aber auch Chloride werden verwendet. Die Vorstufen werden in einer sauer oder basisch katalysierten, zweistufigen Reaktion bestehend aus Hydrolyse und (Poly-)Kondensationsreaktion [31] in die entsprechenden Metalloxide überführt. Beide Schritte können mehrmals stattfinden, bis alle vier Bindungen am Titan vollständig abreagiert sind und so ein Ti–O–Ti-Netzwerk entstanden ist.

Die Teilschritte für Hydrolyse und Kondensation im Fall von Titandioxid sind in den Reaktionsgleichungen (1)–(6) dargestellt.

Hydrolyse



Kondensation



In der Hydrolyse wird Wasser verbraucht, in der Kondensation wird dagegen wieder Wasser frei. Somit ergibt sich folgende Gesamtreaktion:

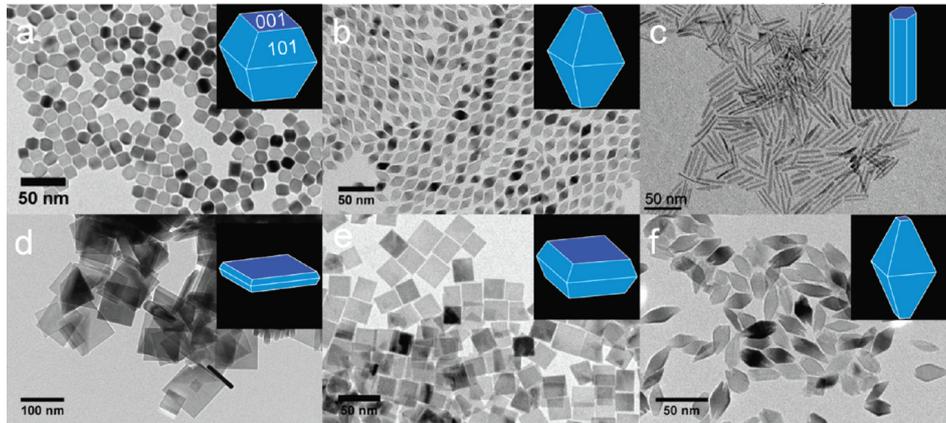


Die Hydrolyse und Kondensation laufen in der Regel gleichzeitig ab und sind so schnell, dass meist nur ein amorphes Netzwerk gebildet wird. Um kristalline Partikel zu erhalten, ist es deshalb nötig die Reaktionslösung oder eine aus der Reaktionslösung gezogene Schicht zu erhitzen [31].

Durch Variation der Synthesebedingungen, wie der Zugabe bestimmter Additive, dem Einstellen des pH-Wertes oder der Menge an Wasser in der Reaktionslösung, lässt sich der Reaktionsmechanismus so beeinflussen, dass es möglich ist, beispielsweise Nanodrähte [32], -stäbchen [31], -plättchen [33] (vgl. Abb. 1.2), herzustellen. Wird die Synthese solvothermal durchgeführt, d.h. in einem Lösungsmittel ohne Zugabe von Wasser, muss sich ein Start-Wassermolekül erst bilden, beispielsweise über eine Reaktion der Lösungsmittelmoleküle (z.B. Aldolkondensation oder Veresterung). Die Hydrolyse wird verlangsamt und es resultieren eher kugelförmige Partikel. Findet die Reaktion dagegen mit einem Überschuss an Wasser statt, bilden sich eher Stäbchen aus [31].

Bei der Herstellung von Anatas-Partikeln bilden sich bei Zugabe von Oleylsäure eher Stäbchen aus, wohingegen eine Zugabe von Fluoridionen (als HF oder  $\text{TiF}_4$ ) eher zu Plättchen (Abb. 1.2) [34] führt. Dieses Verhalten beruht auf den unterschiedlichen Oberflächenenergien der  $\{001\}$ - und  $\{101\}$ -Flächen in Anatas. Entsprechend dem Wulffschen Theorem wird die Fläche mit der niedrigsten Flächenenergie maximiert [35]. Ohne spezielle Zusätze weist beispielsweise die  $\{101\}$ -Fläche die niedrigste Energie auf, wodurch sich häufig doppelpyramidale Strukturen ausbilden. Oleylsäure oder Fluoridionen sind in der Lage gezielt eine bestimmte orientierte Oberfläche zu komplexieren, ändern dabei die Oberflächenenergie und die Kristalle wachsen bevorzugt als Stäbchen oder Plättchen.

Werden dagegen keine strukturbevorzugenden Additive zugegeben, oder diese in einem bestimmten Verhältnis eingesetzt, so bilden sich annähernd sphärische Nanopartikel aus [36].



**Abbildung 1.2:** TiO<sub>2</sub>-Nanokristalle in verschiedenen Formen und Größen. Bei der Herstellung wurden unterschiedliche Zusätze und Lösungsmittel verwendet. (mit Erlaubnis entnommen aus [34] Copyright (2012) American Chemical Society)

### 1.1.3 Defekte in TiO<sub>2</sub>

Es gibt allgemein vier verschiedene Arten von Defekten in Kristallgittern, die nach ihrer Dimensionalität eingestuft werden. Dreidimensionale Defekte sind Poren oder Einschlüsse im Material, als zweidimensionale Defekte bezeichnet man Korngrenzen, Stapelfehler etc. und unter eindimensionalen Gitterfehlern versteht man Versetzungen. Nulldimensionale Defekte sind sogenannte Punktdefekte, da sie die Ausdehnung eines einzelnen Atoms haben. Darunter fallen Leerstellen, Zwischengitteratome und Substitutionsatome.

Defekte haben einen großen Einfluss auf die Funktionalität von Halbleitern. Man unterscheidet zwischen intrinsischen Halbleitern, die in der Regel eine eher geringe Leitfähigkeit besitzen (Eigenleitung des reinen Materials), und den sogenannten extrinsischen Halbleitern. Bei extrinsischen Halbleitern werden gezielt Fremdatome eingebaut, um verschiedene Eigenschaften anzupassen. Man bezeichnet diesen Vorgang als Dotierung. Silizium beispielsweise wird zum Einstellen der Leitfähigkeit für die Herstellung von Chips mit Elementen wie Bor oder Phosphor dotiert [37]. Steht das Dotierungselement in einer höheren Hauptgruppe als das Trägermaterial, besitzt es also mehr Elektronen, bezeichnet man das als *n*-Dotierung und das Dotierungselement als Donator, steht es dagegen in einer niedrigeren Hauptgruppe bezeichnet man das als *p*-Dotierung bzw. das Dotierungselement als Akzeptor. In der Regel wird eine sehr geringe Konzentration an Fremdatomen im Vergleich zum

Trägermaterial verwendet. Auch wenn streng genommen größere Konzentrationen keine Dotierung mehr sind, werden in der Literatur auch sehr hohe Konzentrationen an Fremdatomen häufig als Dotierung bezeichnet.

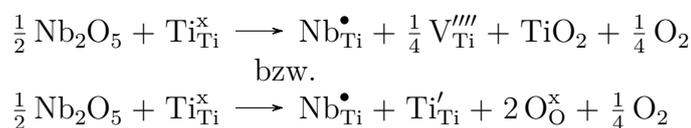
Im Fall von Titandioxid ist die Dotierung sowohl mit Nichtmetallen wie C, N und S, [8, 38], als auch mit Metallen, meist Übergangsmetallen der Gruppe V (V, Nb, Ta), bekannt [9, 10]. Am häufigsten wird dotiertes TiO<sub>2</sub> in der Photokatalyse, in Solarzellen und als TCO eingesetzt. Als Dotierungselement wird oft Niob verwendet, da Nb:TiO<sub>2</sub> als potentieller Ersatz für das derzeit am meisten verwendete transparent-leitfähige Oxid ITO gilt [10, 11, 39].

Bei der Dotierung ist die Größe der Atome bzw. Ionen entscheidend dafür, wo das Dotierungselement in das Gitter eingebaut wird. Sind die Fremdatome und die Atome des Gitters in etwa gleich groß, werden die Gitteratome meist ersetzt. Ist das Fremdatom dagegen deutlich kleiner als das Gitteratom, wird es interstitiell, d.h. als Zwischengitteratom, eingebaut. Bei Nb:TiO<sub>2</sub> ersetzt das Nb<sup>5+</sup> das Ti<sup>4+</sup> im TiO<sub>2</sub>-Gitter, da sie eine ähnliche Größe besitzen (0,64 bzw. 0,61 Å) [40, 41]. Gleichzeitig muss aber die zusätzliche positive Ladung vom Nb<sup>5+</sup> gemäß dem Ladungserhaltungsgesetz ausgeglichen werden. Dies geschieht durch die Erzeugung von Kationenleerstellen oder der Bildung von Ti<sup>3+</sup> [42, 43].

Titandioxid ist auch dafür bekannt, eine große Bandbreite an Sub-Oxiden aufzuweisen [44, 45]. Unter reduzierenden Bedingungen findet eine zusätzliche Reduktion im Anschluss an die beschriebene Reaktion statt, wodurch weitere Defekte erzeugt werden [46]. Bei einer Reduzierung wird gasförmiger Sauerstoff aus dem Metalloxid entfernt, wobei Sauerstoffleerstellen und Elektronen erzeugt werden. Die Elektronen verbleiben entweder als sogenannte Farbzentren im Kristall (ein oder mehrere Elektronen in einer Leerstelle) oder führen zu einer weiteren Reduzierung von Ti<sup>4+</sup> zu Ti<sup>3+</sup> [47]. Möglichkeiten eine Reduktion durchzuführen sind das Erhitzen unter Wasserstoff, Argon oder Vakuum, eine Reaktion mit Metallen wie Al oder Zn, eine Plasmabehandlung oder der Beschuss mit einem Elektronenstrahl [44, 48].

Die Reaktionsgleichungen zur Beschreibung der Defekte in Titandioxid, für oxidierende und reduzierende Bedingungen, sind nachfolgend in der Kröger-Vink-Notation beschrieben. Dabei werden Kationenleerstellen als V<sub>Ti</sub><sup>'''</sup>, Ti<sup>3+</sup> als Ti'<sub>Ti</sub> und Sauerstoffleerstellen als V<sub>O</sub><sup>••</sup> beschrieben.

Ladungskompensation bei Nb-Dotierung: Bildung von Ti-Leerstellen oder Ti<sup>3+</sup>:

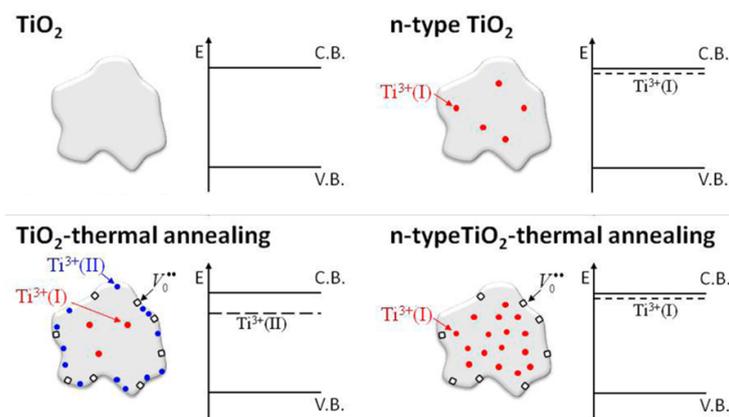


Unter reduzierenden Bedingungen zusätzlich: Bildung von O-Leerstellen und Ti<sup>3+</sup>:



Anhand der Gleichungen wird ersichtlich, dass  $\text{Ti}^{3+}$  sowohl durch die  $n$ -Dotierung selbst, als auch durch eine Reduktion des dotierten Oxids gebildet wird. Bei der Reduktion entstehen aber in gleichem Maß zusätzlich Sauerstoffleerstellen. Die gebildeten Leerstellen und  $\text{Ti}^{3+}$ -Ionen stellen Ladungsträger dar, die die Leitfähigkeit des Materials erhöhen können. Genauer dazu wird im Kapitel 1.2 erklärt. Die letzte Reaktion ist reversibel und kann je nach Atmosphäre, in der beispielsweise eine Nachbehandlung stattfindet, gesteuert werden.

Abbildung 1.3 verdeutlicht schematisch die möglichen Defekte in  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Nb}:\text{TiO}_2$ , je nach Oxidationszustand, und die daraus resultierenden Energieniveaus unterhalb der Leitungsbandkante.



**Abbildung 1.3:** Defekte in  $\text{TiO}_2$  und  $n$ -dotiertem  $\text{TiO}_2$  im oxidierten Zustand (obere Zeile) und nach Erhitzen unter reduzierenden Bedingungen (untere Zeile). Daneben sind jeweils die resultierenden Energieniveaus in der Bandlücke dargestellt. (mit Erlaubnis entnommen aus [49] Copyright (2014) American Chemical Society)

Bei  $\text{TiO}_2$  können zwei Arten an  $\text{Ti}^{3+}$  festgestellt werden, an der Oberfläche und im Bulk. Bei  $\text{Nb}:\text{TiO}_2$  finden sich die  $\text{Ti}^{3+}$ -Defekte dagegen meistens nur im Bulk [49], während sich die Sauerstoffleerstellen auf der Oberfläche befinden. Der Grund dafür liegt darin, dass Niob die Defekte stabilisieren kann und sich das  $\text{Ti}^{3+}$  somit eher in der Nähe von eingebauten Niob-Atomen ansiedelt. Dafür sind undotierte Proben deutlich sauerstoffsensitiver und können an Luft reoxidieren.

Das Beschriebene gilt nur, wenn Niob in geringen Konzentrationen, also als wirkliche Dotierung eingebaut wird. Bei höheren Gehalten können sich dagegen auch andere Phasen bilden, die sich mit Hilfe des Phasendiagramms von  $\text{TiO}_2$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  beschreiben lassen.

### 1.1.4 Phasendiagramm $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$

Das Phasendiagramm des Systems  $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  ist in Abbildung 1.4 abgebildet [50]. Es gibt an, welche Phasen gebildet werden, wenn sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

Das System kann je nach Verhältnis von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  zu  $\text{TiO}_2$  vier verschiedene Phasen einnehmen. Die beiden Extreme, also nur geringe Prozente an  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in  $\text{TiO}_2$ , oder umgekehrt, resultieren in einer Dotierung der reinen Oxide mit dem jeweils anderen Metalloxid. Im Fall von  $\text{TiO}_2$  handelt es sich um die Rutil-Phase, bei Nioboxid um  $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$ . Die Dotierung tritt laut dem Phasendiagramm in beiden Fällen bis maximal ca. 10% des jeweils anderen Oxids auf (um  $1440^\circ\text{C}$ ). Bei Gehalten dazwischen bilden sich die Mischoxide  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  (1:1-Mischoxid) bzw.  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$  (2:5-Oxid bei ca. 72%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).

Es bleibt zu beachten, dass das Diagramm bei über  $1000^\circ\text{C}$  beginnt. Darunter ist nicht ersichtlich, ob die aufgeführten Phasen eine weitere Entmischung erfahren. Außerdem kann  $\text{TiO}_2$  auch in anderen Polymorphen, wie z.B. Anatas, vorliegen. Solange mit niedrigeren Temperaturen gearbeitet wird und das thermodynamische Gleichgewicht nicht erreicht wird, ist es wahrscheinlich, dass sich Mischungen mehrerer Phasen bilden. Auch eine Randlöslichkeit der Mischoxide ist anhand des Diagramms nicht beschrieben, könnte aber durchaus auftreten.

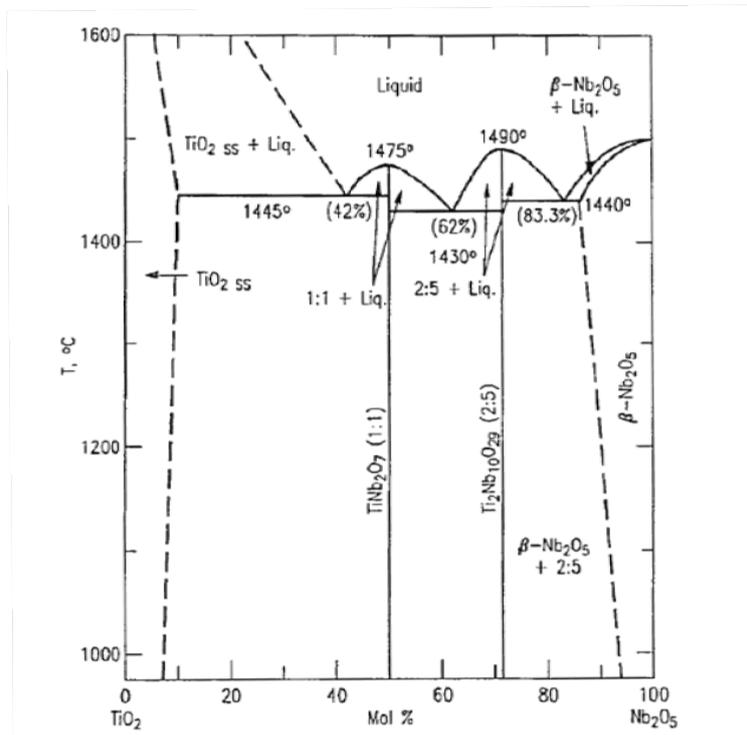


Abbildung 1.4: Phasendiagramm  $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ . (entnommen aus [50])

## 1.2 Transparente leitfähige Oxide

Von den drei Materialklassen zeigen Metalle typischerweise die höchste Leitfähigkeit, wohingegen viele Metalloxide (Klasse der Gläser/Keramiken) und Polymere im sichtbaren Licht optisch transparent wirken, aber eher schlecht leitfähig sind. Es gibt jedoch eine Gruppe von Stoffen unter den Metalloxiden, die sogenannten transparenten leitfähigen Oxide, die eine hohe Leitfähigkeit mit hoher Transparenz verbinden. Sie besitzen ein breites Anwendungsspektrum, z.B. im Bereich der Solarzellen, Displays und Touchscreens und allgemein, wenn transparente Elektroden benötigt werden.

Das folgende Kapitel beschreibt wie die elektrischen und optischen Eigenschaften von Materialien zusammenhängen und welche Konsequenzen das auf das Design von transparenten leitfähigen Oxiden hat.

### 1.2.1 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  eines Stoffes ist die Proportionalitätskonstante zwischen dem elektrischen Strom  $\vec{J}$  und der elektrischen Feldstärke  $\vec{E}$  und lässt sich mit Hilfe der Driftgeschwindigkeit  $v$  von elektrischen Ladungen  $Q$  in einem Leiter herleiten:

$$\vec{J} = \frac{Q}{t} = \frac{e n v t}{t} = n e v = n e \mu \vec{E} = \sigma \vec{E} \quad (8)$$

Dabei ist  $t$  die Zeit,  $n$  die Ladungsträgerdichte,  $e$  die elektrische Ladung und  $\mu$  die Mobilität der Ladungsträger. Gleichung (8) ist ein Spezialfall des Ohmschen Gesetzes  $I = U/R$ , da die Dimensionen des betrachteten elektrischen Leiters in den enthaltenen Größen miteinbezogen sind und die Gleichung so von diesen unabhängig wird.

Aus der Herleitung wird ersichtlich, dass man die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  aus der Ladungsträgerdichte, der elektrischen Ladung und der Mobilität der Ladungsträger berechnen kann. Sie ist außerdem umgekehrt proportional zum spezifischen Widerstand  $\rho$ .

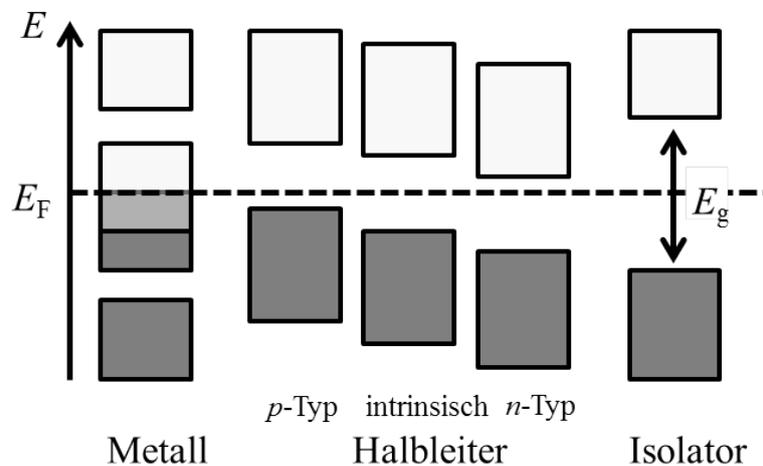
$$\sigma = n e \mu = \frac{1}{\rho} \quad (9)$$

Die Leitfähigkeit ist, ebenso wie der spezifische Widerstand, materialabhängig. Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wird meist der Widerstand  $R$  eines Leiters bestimmt und mit Hilfe der Länge  $l$  und der Fläche  $A$  des Leiters in den spezifischen Widerstand  $\rho$  umgerechnet. Für leitfähige Schichten definiert man außerdem den Schichtwiderstand  $R_S$ , der multipliziert mit der Schichtdicke  $d$  auch den spezifischen Widerstand ergibt.

$$\rho = \frac{R \cdot A}{l} = R_S \cdot d \quad (10)$$

### 1.2.2 Bändermodell

Materialien werden anhand ihrer elektrischen Leitfähigkeit in Leiter, Halbleiter und Nichtleiter (oder Isolator) unterteilt. Die Anzahl und Mobilität der Ladungsträger unterscheiden sich je nach Material. Während Metalle in der Regel eine große Anzahl an Ladungsträgern, aber eine eher geringe Mobilität aufweisen, zeigen dotierte Halbleiter eine geringe Anzahl Ladungsträger mit hoher Mobilität. Die Einteilung in Leiter, Halbleiter und Nichtleiter lässt sich anhand des Bändermodells, dargestellt in Abbildung 1.5, erklären. Die Lage des Fermi-Niveaus ist als gestrichelte Linie in das Diagramm eingetragen. Es gibt die höchste Energie an, die ein Elektron im Grundzustand haben kann. Die grau dargestellten Bereiche beschreiben die Lage des Valenzbandes, die weißen dagegen die des Leitungsbandes.



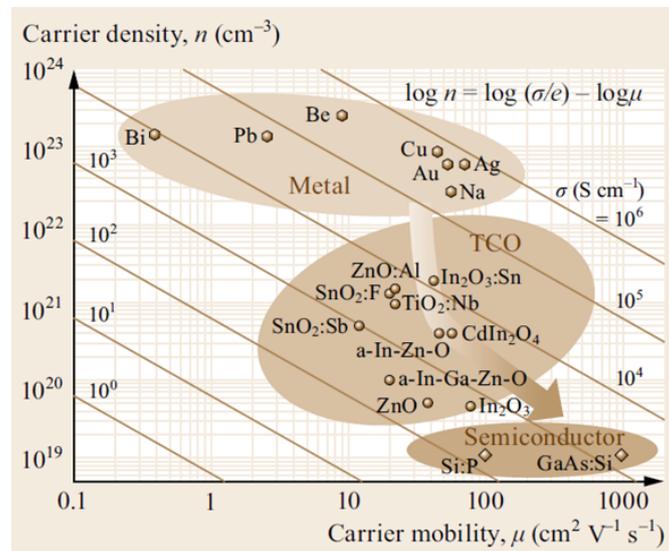
**Abbildung 1.5:** Schematische Darstellung des Bändermodells zur Beschreibung von Metallen, Halbleitern und Isolatoren. Den Bereich zwischen Valenz- (grau) und Leitungsband (weiß) bezeichnet man als Bandlücke  $E_g$ .

Bei Metallen überlappen Valenz- und Leitungsband. Die Lage des Fermi-Niveaus wäre für Metalle am absoluten Temperaturnullpunkt genau die Unterkante des Leitungsbands (Leitungsbandkante). Bei einer höheren Temperatur werden Elektronen aus dem Valenzband in nicht besetzte Zustände des Leitungsbands angeregt und können sich frei bewegen. Durch die Überlappung ist dafür nur eine sehr geringe Energie nötig. Deshalb stehen bei Metallen viele Ladungsträger zur Verfügung. Für (intrinsische) Halbleiter und Isolatoren liegt das Fermi-Niveau in der Mitte der Bandlücke. Dies ergibt sich aus der Fermi-Dirac-Statistik, die angibt, dass die Besetzungswahrscheinlichkeit von Energiezuständen am Fermi-Niveau  $1/2$  wäre, würde es dort tatsächlich einen zu besetzenden Zustand geben. Bei Halbleitern unterscheidet man allerdings noch intrinsische Halbleiter von  $p$ - bzw.  $n$ -dotierten Halbleitern. Durch die  $n$ -Dotierung beispielsweise werden Energie-

niveaus knapp unterhalb der Leitungsbandkante gebildet, aus denen Elektronen mit nur geringer Energie in das Leitungsband angeregt werden können. Bei p-dotierten Halbleitern werden Niveaus knapp oberhalb des Valenzbandes gebildet. Dadurch verschiebt sich die Lage des Fermi-Niveaus relativ zur Leitungs- bzw. zur Valenzbandkante. Folglich wird bei niedrig dotierten Halbleitern die Leitfähigkeit durch die Anzahl an Defekten und daraus gebildeter Defekt-Energieniveaus bestimmt. Bei einer sehr hohen Dotierung kann es vorkommen, dass sich das Fermi-Niveau so weit verschiebt, dass es innerhalb des Leitungsbands liegt. Man spricht in diesem Fall von einem entarteten Halbleiter. Er verhält sich bezüglich seiner elektrischen Eigenschaften wie ein Metall.

Bei Isolatoren ist keine Leitfähigkeit möglich, da die Bandlücke zu groß ist, um Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband anzuregen.

Das Diagramm in Abbildung 1.6 zeigt eine Zusammenstellung von verschiedenen Metallen, Halbleitern und TCOs bezüglich der Ladungsträgerdichte und Ladungsmobilität. Dort ist zu erkennen, dass sich die TCOs genau zwischen den Metallen mit hoher Ladungsträgerdichte und den Halbleitern mit hoher Mobilität bewegen. Auch vier der bekanntesten und am häufigsten verwendeten TCOs, ITO, AZO, FTO und TNO, sind in dem Diagramm enthalten. Sie befinden sich alle in einem Bereich in der Mitte, d.h. sie zeigen ähnliches Verhalten bezüglich ihrer elektrischen Eigenschaften.



**Abbildung 1.6:** Ladungsträgerdichte und -mobilität von ausgewählten Metallen, TCOs und Halbleitern. (entnommen aus [51], Copyright (2017) Springer International Publishing)

### 1.2.3 Zusammenhang elektrische und optische Eigenschaften

Die optischen und elektrischen Eigenschaften von Materialien sind über die Bandstruktur und Bandlücke eng miteinander verknüpft. Energie in Form von Photonen (Licht) oder Phononen (Gitterschwingungen) kann bei Halbleitern zu einer Anregung von Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband führen (Erzeugung eines Elektronen-Loch-Paares). Es findet ein optischer Übergang statt, wenn die zugeführte Energie gleich groß oder größer als die Bandlücke  $E_g$  ist.

$$E_g = h\nu = \hbar\omega \quad (11)$$

Dabei ist  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $\nu$  die Frequenz des Lichts, bzw.  $\hbar$  das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum ( $h/2\pi$ ) und  $\omega$  die Kreisfrequenz [52]. Mit Hilfe dieses Zusammenhangs kann die Bandlücke über optische Methoden, wie Absorptionsmessungen, bestimmt werden.

Eine Anregung findet bevorzugt dort statt, wo die Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsband am kleinsten ist. Dabei muss der Impuls am Ort des Übergangs berücksichtigt werden. Der Impuls  $\vec{p}$  hängt mit dem Wellenvektor  $\vec{k}$  über folgende Beziehung zusammen:

$$\vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar} \quad (12)$$

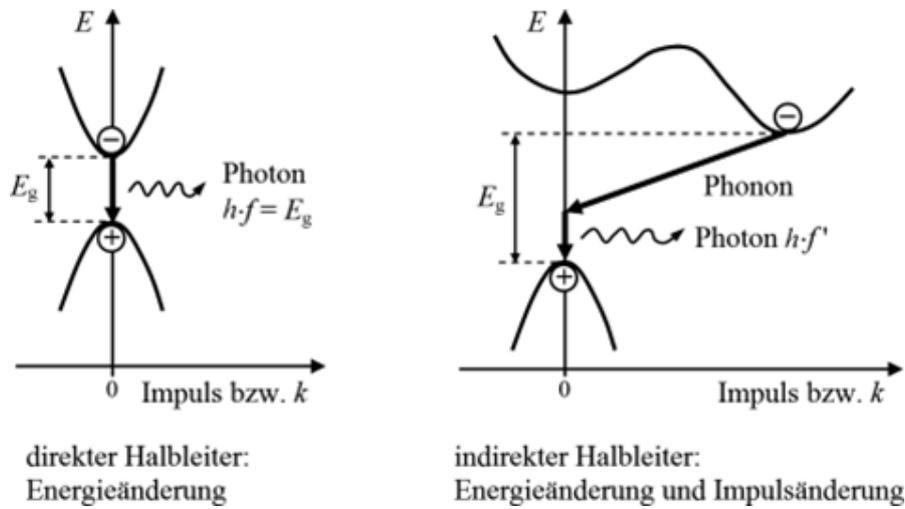
Ist der Impuls am niedrigsten unbesetzten Energiezustand des Leitungsbandes gleich dem am höchsten besetzten Energiezustand des Valenzbandes ( $\Delta\vec{k} = \vec{0}$ ), bezeichnet man das als direkten Übergang, oder direkte Bandlücke. Ist das Minimum des Leitungsbandes und das Maximum des Valenzbandes im  $\vec{k}$ -Raum dagegen verschoben zueinander, gibt es einen indirekten Bandübergang. Bei solch einem indirekten Übergang muss sowohl ein Photon, als auch ein Phonon am Übergang beteiligt sein, um die Impulsänderung auszugleichen. Die Energie ist gegeben durch Gleichung 13 [52].

$$\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega \quad (13)$$

$\hbar\Omega$  ist die Energie des Phonons und ist im allgemeinen sehr viel kleiner als  $E_g$ . Abbildung 1.7 stellt einen direkten und einen indirekten Bandübergang im Impulsraum oder  $\vec{k}$ -Raum dar. Von den  $\text{TiO}_2$ -Polymorphen zeigt Anatas beispielsweise einen indirekten Bandübergang (3,2 eV) und Rutil einen direkten (3,0 eV) [29].

Aus der Bandstruktur eines Halbleiters lässt sich eine weitere Größe ableiten, die mit der Leitfähigkeit korreliert ist, die effektive Masse  $m^*$ . Sie ist definiert als:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \quad (14)$$



**Abbildung 1.7:** Direkter und indirekter Bandübergang in einem Halbleiter. (entnommen aus [53] Copyright Springer Vieweg, Wiesbaden)

Gleichung (14) bezeichnet man auch als Newtonsche Bewegungsgleichung. Sie beschreibt, dass ein Elektron in einem Kristall bei einem äußeren Feld so beschleunigt wird, als wäre seine Masse gleich einer effektiven Masse [52]. Die effektive Masse ist umgekehrt proportional zu der Mobilität der Ladungsträger  $\mu$  in einem Halbleiter unter einem elektrischen Feld  $\vec{E}$  und wird üblicherweise in Einheiten der Elektronenmasse  $m_e$  angegeben.

$$\mu = \frac{v}{\vec{E}} = \frac{e\tau}{m^*} \quad (15)$$

$v$  ist die Driftgeschwindigkeit der Elektronen,  $e$  die elektrische Ladung und  $\tau$  die mittlere freie Weglänge der Elektronen [54, 55]. Dieser Zusammenhang lässt sich aus dem Drude-Modell bzw. dem darauf basierenden Sommerfeld-Modell ableiten, welches den Ladungstransport in Materialien, insbesondere Metallen, bei einem angelegten elektrischen Feld beschreibt.

Bei der Betrachtung der zuvor genannten Gleichungen ist es wichtig zu berücksichtigen, dass viele der genannten Größen aufgrund der Anisotropie vieler Materialien eigentlich als Tensoren geschrieben werden müssten. Zur Beschreibung der Leitfähigkeit wird allerdings häufig eine mittlere effektive Masse formuliert, da die Leitfähigkeit von Materialien makroskopisch meist auch isotrop scheint.

$$m^* = 3 \left( \frac{1}{m_x^*} + \frac{1}{m_y^*} + \frac{1}{m_z^*} \right)^{-1} \quad (16)$$

$m_x^*$ ,  $m_y^*$  und  $m_z^*$  sind die effektiven Massen entlang der verschiedenen Achsen.

### 1.2.4 Transparenz von Schichten

Eine optische Eigenschaft, die für die Beschreibung von transparenten leitfähigen Schichten sehr wichtig ist, ist die Transparenz der Schicht. Sie hängt eng mit der Bandstruktur und elektronischen Vorgängen im Schichtmaterial zusammen. Typischerweise wird eine Transparenz erreicht, wenn die Bandlücke größer ist als 3,3 eV. Diese Energie entspricht in etwa der Wellenlänge von 380 nm, d.h. es findet keine Wechselwirkung mit sichtbarem Licht genau oberhalb dieser Wellenlänge bzw. unterhalb dieser Energie statt. Genau genommen tritt bei sehr großen Wellenlängen noch die Absorption von Strahlung durch Gitterschwingungen auf. Diese beeinflusst die Transparenz aber nicht, da die Wellenlängen, bei der Gitterschwingungen absorbieren, außerhalb des sichtbaren Wellenlängenbereichs liegen.

Aus den geschilderten Effekten ergibt sich, dass die Transparenz von Materialien und deren Leitfähigkeit eigentlich konkurrierende Prozesse sind. Einerseits soll die Bandlücke möglichst groß sein, um eine Transparenz zu gewährleisten, andererseits ist die Anregung mit Licht gerade dafür verantwortlich, dass Elektronen ins Leitungsband angeregt werden. Anders formuliert, genau die Elektronen, die für eine Leitfähigkeit verantwortlich sind, müssen bevor sie mobil werden Licht absorbieren und würden so eine Transparenz verhindern. Doch warum sind transparent leitfähige Oxide dann trotz Leitfähigkeit transparent?

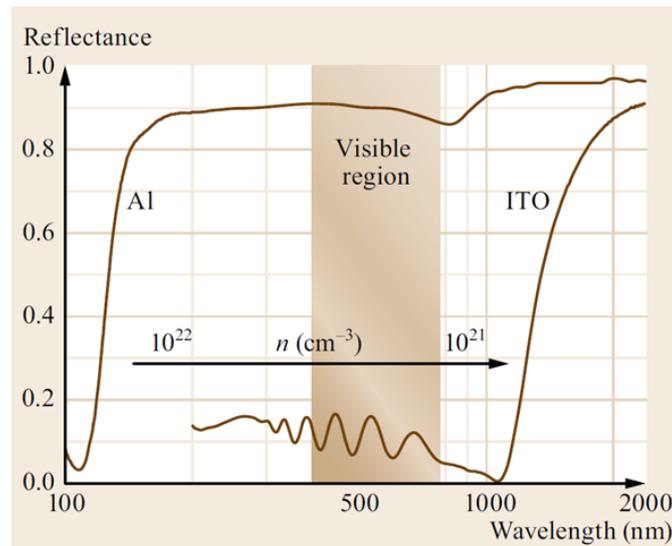
Hosono und Ueda beschreiben das im Buch "*Handbook of Electronic and Photonic Materials*" [51] so: Werden Ladungsträger in das Material eingebaut, absorbieren oder reflektieren diese Licht. Die Reflektion von Licht an Ladungsträgern ist der Grund warum Metalle Licht reflektieren. In Wechselwirkung mit der elektromagnetischen Welle von Licht oszillieren die Ladungsträger mit der Frequenz des Lichts. Man nennt diesen Effekt Plasma-Oszillation. Wird die Frequenz größer, können die Elektronen irgendwann nicht mehr folgen und das Material wird transparent für Licht dieser Wellenlänge. Die Frequenz-Schwelle, bei der die Plasma-Oszillation abbricht, nennt man Plasma-Frequenz  $\omega_p$ . Man kann statt der Frequenz  $\omega_p$  auch eine Wellenlänge  $\lambda_p$  angeben:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m^*}} \quad (17)$$

$$\lambda_p = \frac{c}{\omega_p} = \frac{c}{e} \sqrt{\frac{\epsilon_0 m^*}{n}} \quad (18)$$

Darin bezeichnet  $n$  erneut die Ladungsträgerdichte,  $m^*$  die effektive Masse eines Elektrons und  $\epsilon_0$  und  $c$  die Permittivität und die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum [55, 56].

Vergleicht man beispielsweise die Reflexion von ITO und Aluminium, dargestellt in Abbildung 1.8, erkennt man, dass ITO aufgrund der ca. 10-fach geringeren Anzahl an Ladungsträgern erst eine Reflexion im infraroten Bereich zeigt.



**Abbildung 1.8:** Reflexionsspektrum von Aluminium und ITO. (entnommen aus [51], Copyright (2017) Springer International Publishing)

Gleichzeitig ist die Bandlücke von ITO ungefähr 3,3 eV. Dies ist der Grund dafür, warum Aluminium metallisch glänzt und ITO transparent wirkt [51].

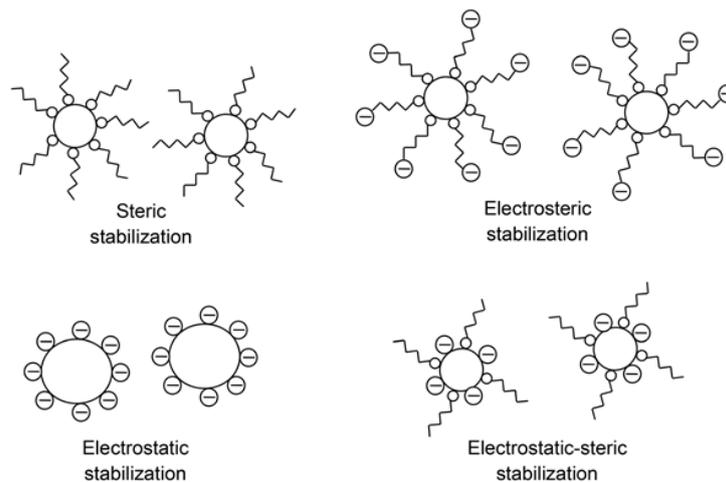
Allgemein gilt, dass transparent leitfähige Oxide eine Ladungsträgerdichte von weniger als  $10^{21} \frac{1}{\text{cm}^3}$  haben sollten, um transparent zu bleiben.

Es gibt einen weiteren Parameter, der die Transparenz von Schichten beeinflusst. Enthalten die Schichten einzelne Partikel (oder auch Poren) können diese mit Licht wechselwirken und zu einer Streuung von Licht führen, wodurch die Schichten trüb werden und die Transparenz verringert wird. Sind die Partikel sehr viel kleiner als die Wellenlänge von Licht spricht man von der sogenannten Rayleigh-Streuung. Die Menge an gestreutem Licht ist proportional zu  $\frac{d^6}{\lambda^4}$  [57], d.h. je kleiner die Partikelgröße  $d$ , desto weniger Licht wird gestreut. Man geht häufig davon aus, dass ab einem Partikeldurchmesser von ca. 1/20 der Wellenlänge des Lichts die Streuung vernachlässigbar gering wird. Für sichtbares Licht bedeutet das, dass Partikel ab ca. 20 nm Durchmesser zu verstärkter Lichtstreuung führen. Für partikelbasierte Schichten, wie sie in dieser Arbeit hergestellt werden sollen, ist es demnach wichtig, dass die zur Herstellung der Schichten verwendeten Partikeldispersionen möglichst fein verteilte Nanopartikel mit einer Primärpartikelgröße kleiner als 20 nm enthalten.

### 1.2.5 Stabilisierung von Dispersionen aus Nanopartikeln

Nanopartikel tendieren sowohl im Pulver als auch in einer Dispersionen aufgrund ihrer großen Oberfläche zu Agglomeration, um die Oberflächenenergie zu minimieren. Bei der Verarbeitung von Dispersionen für die Schichtherstellung kann dies zu mehreren Problemen führen. Agglomerate sedimentieren leichter, wodurch sich die Zusammensetzung der Dispersion ändert. Dies kann zu Schwierigkeiten in der Schichtherstellung führen, da sich die Eigenschaften der Dispersion (z.B. Viskosität) verändern oder beispielsweise in Ink-Jet-Druckern der Druckkopf zur Dosierung der Tinte verstopfen kann. Zum Erzielen von transparenten Schichten sollte die Primärpartikelgröße außerdem sehr klein sein und die Partikel möglichst monodispers vorliegen, da es sonst zu Lichtstreuung kommen kann und die Schichten trüb werden.

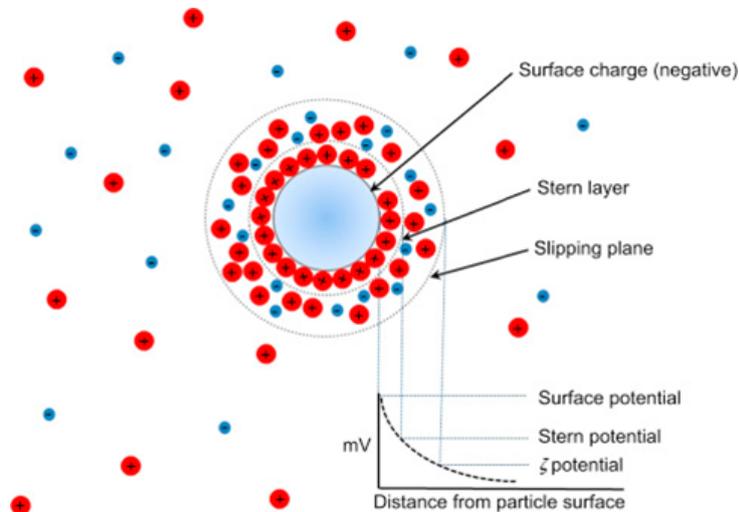
Um dies zu erreichen müssen die Partikel in der Dispersion stabilisiert werden. Eine Stabilisierung von Dispersionen kann sterisch, elektrostatisch oder durch eine Kombination beider erfolgen. Schematische Darstellungen möglicher Stabilisierungsmechanismen sind in Abbildung 1.9 darstellt.



**Abbildung 1.9:** Schematische Darstellung von Verschiedenen Mechanismen zur Stabilisierung von Dispersionen. (mit Erlaubnis entnommen aus [58], Copyright (2016) Royal Society of Chemistry (Great Britain))

Stabilisierungen mit elektrostatischem Anteil setzen voraus, dass die zu stabilisierenden Partikel eine Oberflächenladung besitzen oder sich Moleküle auf der Oberfläche anlagern, die funktionelle Gruppen mit einer Ladung haben. Eine Messung des sogenannten Zeta-Potentials ( $\zeta$ -Potential) kann Aufschluss darüber geben, wie die Oberfläche eines Partikels geladen ist.

Um einen geladenen Partikel in einer wässrigen Suspension<sup>1</sup> bildet sich eine Helmholtz-Doppelschicht und eine diffuse Schicht durch Anlagerung von Gegenionen aus. Das  $\zeta$ -Potential beschreibt nun das elektrische Potential zwischen der Abscherschicht des sich bewegenden, geladenen Partikels in der Suspension gegenüber einem weit von dieser Abscherschicht entfernten Punkt im Medium. Abbildung 1.10 zeigt graphisch wie solch eine Helmholtz-Doppelschicht aussieht. Das Potential kann durch Messung der elektroforetischen Mobilität von Partikel in einem elektrischen Feld gemessen werden. Durch Titration mit Säuren (z.B. HCl) und Basen (z.B. NaOH) während der Messung erhält man dann das  $\zeta$ -Potential in Abhängigkeit vom pH-Wert. Am Nulldurchgang des Potentials ist der Partikel nach außen ungeladen. Diesen Punkt bezeichnet man als isoelektrischen Punkt. An und um diesen Punkt agglomerieren die Partikel stark, während bei einem sehr niedrigen oder sehr hohen  $\zeta$ -Potential (über 30 mV bzw. unter -30 mV) der Stabilitätsbereich einer Dispersion beginnt. Die Partikel stoßen sich aufgrund ihrer Ladung ab.



**Abbildung 1.10:** Schematische Veranschaulichung der Helmholtz-Doppelschicht auf einem negativ geladenen Partikel. Die Hydrathüllen der Ionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit hier nicht dargestellt. (mit Erlaubnis entnommen aus [59], Copyright (2016) Elsevier)

Bei der Herstellung von Dispersionen kann die Messung des Zeta-Potentials dabei helfen, festzulegen, in welchem pH-Bereich sich die Partikel am besten stabilisieren lassen. Oxidische Nanopartikel haben bei bestimmten pH-Werten negativ geladene Oberflächen, da die OH-Gruppen auf deren Oberfläche deprotoniert werden können. Diese Ladung reicht in der Regel nicht aus um eine elektrostatische Stabilisierung zu

<sup>1</sup> Suspension ist der Oberbegriff. Sind die Partikel kleiner als 1  $\mu\text{m}$  spricht man von Dispersionen.

erzielen. Aus diesem Grund werden sogenannte Oberflächenmodifikatoren (OFMs) in die Dispersionen gegeben, die eine sterische oder elektrosterische Stabilisierung erzeugen. Grundsätzlich werden Dispersionen hergestellt, indem die Pulver in einem geeigneten Dispergier-/Lösungsmittel mit einem OFM und möglicherweise weiteren Zusätzen, wie Säuren oder Basen zur Anpassung des pH-Wertes, dispergiert werden. Kommerzielle Modifikatoren bestehen häufig aus sehr langkettigen Polymeren und stabilisieren die Dispersion sterisch oder elektrosterisch, je nachdem welche funktionellen Gruppen in den Seitenketten vorhanden sind. Aufgrund der Vielzahl an möglichen OFMs muss der optimale Modifikator, sowie die benötigte Menge, in Versuchsreihen ermittelt werden.

### 1.3 Solarzellen

#### 1.3.1 Aufbau und Funktionsweise von Solarzellen

Solarzellen wandeln, basierend auf dem photoelektrischen Effekt, Sonnenlicht in elektrische Energie um. Die am längsten bekannte und am weitesten verbreitete Solarzelle ist die Siliziumsolarzelle, die entweder aus einkristallinem oder aus polykristallinem Silizium gefertigt wird. Beim Einfallen von Licht bilden sich Elektron-Loch-Paare aus. Diese werden durch die eingebaute Potentialdifferenz des  $p$ - $n$ -Übergangs getrennt (Löcher wandern zur  $p$ -Seite, Elektronen zur  $n$ -Seite). Es entsteht ein elektrisches Feld, welches dem eingebauten Feld entgegen gerichtet ist und das die Durchlassrichtung für den Stromfluss vorgibt. Ein Teil der Ladungsträger rekombinieren auf dem Weg, wodurch Wärme erzeugt wird und Leistung verloren geht. Weitere Effekte, die die Leistung bzw. den Wirkungsgrad der Solarzelle beeinflussen, sind die Reflexion von Licht auf der Oberfläche der Solarzelle, sowie die Effizienz der Absorption, Ladungsseparation und Weiterleitung der Ladungsträger, sprich der Anteil an absorbierten Photonen, der Anteil der Ladungsträger, die separiert werden können, und der Anteil der Ladungsträger, die tatsächlich die Elektroden erreichen [60].

William Shockley und Hans J. Queisser haben 1961 die maximal mögliche Effizienz einer Si-Solarzelle bei einer Bandlücke von 1,1 eV mit 30% berechnet [61], später wurde für eine etwas größere Bandlücke von 1,34 eV ein theoretischer Wirkungsgrad von 33% berechnet [62]. Diese theoretisch maximal erreichbare Effizienz nennt man auch Shockley-Queisser-Limit. Sie gilt für Solarzellen mit einem  $p$ - $n$ -Übergang und kann mit Mehrschichtsystemen (Tandem-Solarzelle) durchaus übertroffen werden. Das berechnete Limit solcher Tandem-Systeme soll sogar bei 86% liegen [63]. Typischerweise erreichen Si-Solarzellen im Labormaßstab Wirkungsgrade um 25% [64]. Die Wirkungsgrade von kommerziellen Systemen liegen in der Regel etwas unter denen der Laborzellen. Eine Zusammenfassung von erreichten Wirkungsgraden für

verschiedene weitere Typen an Solarzellen, wie beispielsweise Dünnschichtsolarzellen, organischen Solarzellen und Farbstoff-Solarzellen, ist in Tabelle 1.2 gezeigt. Diese Werte wurden alle für ein standardisiertes Solarspektrum (AM 1.5G) gemessen. Dieses Spektrum wurde 2008 von der *American Society for Testing and Materials* (ASTM) definiert und entspricht der Sonneneinstrahlung auf der Erde unter einem Winkel von  $37^\circ$ . Bei der Charakterisierung einer Solarzelle ist das unbedingt zu berücksichtigen, denn das Solarspektrum ist abhängig vom Einstrahlwinkel der Sonne, also je nach Ort auf der Erde unterschiedlich. Mit dem standardisierten Solarspektrum können überall vergleichbare Ergebnisse bei der Charakterisierung von Solarzellen erhalten werden.

**Tabelle 1.2:** Maximal erreichte Wirkungsgrade für verschiedene Arten an Solarzellen unter AM 1.5G Spektrum. Soweit sie berechnet wurden, sind außerdem die Shockley-Queisser-Limits aufgelistet.

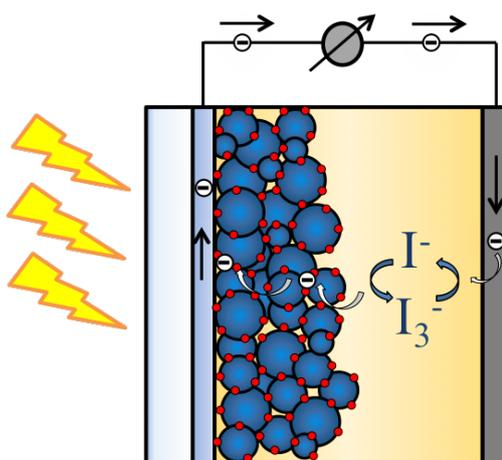
Typ	Max. Wirkungsgrad (AM 1.5G Spektrum)	theor. Wirkungsgrad (Shockley-Queisser-Limit)
Si (monokr.)	26,7% [65]	30-33% [61, 62]
Si (polykr.)	22,3% [66]	
GaAs (Dünnschicht)	27,6% [67]	
CdTe (Dünnschicht)	21,0% [68]	
CIGS <sup>1</sup> (Dünnschicht)	22,9% [69]	
Perowskit (Dünnschicht)	20,9% [70]	31%
Organische Solarzelle	11,2% [68]	
Farbstoffsensibilisiert	11,9% [71]	
Tandem (4-Schicht)	46% [72]	86% [63]

<sup>1</sup> CIGS:  $\text{CuIn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{Se}_2$

Jede Art von Solarzelle hat ihre Vor- und Nachteile. Dünnschichtsolarzellen beispielsweise haben etwas niedrigere Wirkungsgrade und Stabilitätszeiten als Silizium-solarzellen, können aber einfacher und großflächiger produziert werden. Dabei wird weniger Material verbraucht und die Systeme haben ein geringeres Gewicht. Außerdem sind die Diffusionswege für die Ladungsträger durch die geringe Dicke deutlich kürzer. Die niedrigsten Wirkungsgrade und Stabilitätszeiten erreichen zur Zeit noch organische und farbstoffsensibilisierte Solarzellen, da die organischen Bestandteile UV-sensitiv sind und durch die Bestrahlung zerstört werden. Herausragend hohe Wirkungsgrade erreichen dagegen Tandem-Zellen. Da allerdings viele verschiedene Materialien gebraucht werden, sind sie im Vergleich zur Silizium-Solarzelle bezüglich des Herstellungspreises nicht konkurrenzfähig.

### 1.3.2 Farbstoffsensibilisierte Solarzellen

Die farbstoffsensibilisierte Solarzelle oder auch Grätzel-Zelle (DSSC) wurde 1991 von dem Schweizer Michael Grätzel erfunden [73]. Ihre Funktionsweise stellt sozusagen die technische Umsetzung der Photosynthese dar. Der schematische Aufbau und die Funktionsweise einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle ist in Abbildung 1.11 dargestellt.



**Abbildung 1.11:** Schematische Darstellung des Aufbaus und Funktionsprinzips einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle. Die Zelle besteht aus elektrisch verbundenen Elektroden, von denen eine transparent ist, meist Glas, beschichtet mit einem transparent leitfähigen Material. Hinter dieser folgt eine Schicht aus  $\text{TiO}_2$  (dargestellt in blau), an die ein Farbstoff (dargestellt in rot) gebunden ist. Zwischen den Elektroden befindet sich ein Elektrolyt, der das Redoxsystem  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  enthält.

Die ablaufenden Reaktionen in der Farbstoffsolarzelle werden von den Reaktionsgleichungen (19)-(22) wiedergegeben. Unter Einwirkung von Licht wird ein Elektron in einem Farbstoff S vom höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO)<sup>1</sup> in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO)<sup>2</sup> angeregt (Gleichung (19)). Der Farbstoff in der Grätzel-Zelle ist an die Oberfläche einer Halbleiter-Photoanode, i.d.R. aus Titandioxid, gebunden.

Das angeregte Elektron wird vom LUMO des Farbstoffes in das Leitungsband des  $\text{TiO}_2$  übertragen (Ladungsinjektion, Gleichung (20)) und zur transparenten Elektrode weiter geleitet (Ladungstransport). Damit die Injektion funktioniert, müssen die Lage des LUMOs und der Leitungsbandkante ähnlich sein. Als Gegenelektrode

1 vom Engl. *highest occupied molecular orbital*

2 vom Engl. *lowest unoccupied molecular orbital*

dient meistens eine Platin-beschichtete Glasplatte. Der Elektrolyt besteht aus einer Lösung, die das Redoxsystem  $I^-/I_3^-$  enthält. Dieses Redoxsystem ist quasi in der Lage Elektronen zu transportieren, indem es auf der Seite des Platins von  $I_3^-$  zu Iodid reduziert wird (Gleichung (22)) und auf der anderen Seite das Elektronenloch des Farbstoffes durch eine weitere Redoxreaktion wieder auffüllt (Regeneration, Gleichung (21)).



Es gibt verschiedene Anforderungen an die verwendeten Materialien, um eine möglichst hohe Effizienz der Solarzelle zu erreichen. Eine Elektrode muss transparent sein, damit durch sie die Bestrahlung mit Licht stattfinden kann. Hier wird häufig ITO oder FTO-beschichtetes Glas verwendet. Die Gegenelektrode kann auch transparent sein, meistens jedoch wird ein spiegelndes Material verwendet, dass das Licht zurück in die Zelle reflektiert, wie z.B. ein Platin-beschichtetes Glas. Platin hat zusätzlich den Vorteil, dass es als Katalysator für die Redoxreaktion des Elektrolyten dient. Es werden aber auch andere Metalle, Kohlenstoff, Komposite und Polymere verwendet [74].

Den vermutlich größten Einfluss auf die Effizienz haben allerdings die Photoanode, der verwendete Farbstoff und der Elektrolyt. Um eine möglichst große Menge an Farbstoff adsorbieren zu können, wird in der Photoanode Nano-TiO<sub>2</sub> mit einer sehr großen spezifischen Oberfläche verwendet, also Nanopartikel oder Agglomerate aus Nanopartikeln [75]. Zusätzlich hilft die Nanostruktur dabei das einfallende Licht effektiv zu streuen und so mehr Licht einzufangen. Weitere Anforderungen an TiO<sub>2</sub> sind eine gute Leitfähigkeit zum Elektronentransport und ausreichend große Poren, damit der Elektrolyt gut zwischen den Partikeln diffundieren kann [76]. Das ist möglich, indem man TiO<sub>2</sub> mit verschiedenen metallischen oder nichtmetallischen Elementen wie N, S, Au, Ag, Cu oder Nb [8, 16, 77, 78] dotiert oder kugelförmige Agglomerate im Mikrometermaßstab aus einzelnen Nanopartikeln [75, 79, 80] herstellt. Eine Dotierung dient außerdem dazu die Lage des LUMOs vom Farbstoff und der Leitungsbandkante vom TiO<sub>2</sub> zueinander zu verschieben und so die Effizienz der Elektroneninjektion zu steigern [81].

### 1.3.3 Strom-Spannungs-Kennlinien einer Solarzelle

Zur Untersuchung von Solarzellen werden Strom-Spannungs-Kennlinien (oder auch  $I - U$ -Kennlinien) mit oder ohne Beleuchtung aufgenommen. Dabei wird der Strom  $I$ , der in der Solarzelle fließt, in Abhängigkeit einer Vorspannung  $U$  aufgetragen. Da der Strom allerdings abhängig von der aktiven Fläche  $A_a$  der Solarzelle ist, wird in der Regel die Stromdichte  $J = I/A_a$  statt der Stromstärke  $I$  aufgetragen. Der typische Verlauf der Hell- bzw. Dunkelkennlinie einer Solarzelle ist in Abbildung 1.12 (a) als rote bzw. blaue Linie dargestellt.

Die wichtigsten Größen, die zur Beschreibung einer Solarzelle herangezogen werden, sind die Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$ , die Leerlaufspannung  $U_{OC}$  (in englischsprachiger Literatur häufig als  $V_{OC}$  bezeichnet), der Füllfaktor FF und der Wirkungsgrad  $\eta$ . Die Kurzschlussstromdichte ergibt sich, wie der Name bereits sagt, unter Kurzschlussbedingungen (0 V), die Leerlaufspannung entsprechend bei  $I = 0$ . Beide lassen sich direkt aus dem Diagramm als Schnittpunkte der Hellkennlinie mit den Achsen ablesen. Die beiden anderen Kennwerte dagegen müssen berechnet werden. Der Füllfaktor ergibt sich aus dem Punkt maximaler Leistung (MPP)<sup>1</sup>. In Abbildung (a) ist der Verlauf der Leistung einer Solarzelle als grüne Linie dargestellt. Es wird ein Rechteck unter der Hellkennlinie an der Position des MPPs eingezeichnet. Zur Vereinfachung stellt man das Diagramm häufig gespiegelt dar, wie in (b) dargestellt. Der Füllfaktor FF gibt nun das Verhältnis der erreichten Leistung am MPP (rote Fläche) zu der maximal erreichbaren Leistung einer idealen Solarzelle (blaue Fläche) an. Unter idealen Bedingungen, würde sich die Zelle bis zum Erreichen der Leerlaufspannung wie eine konstante Stromquelle verhalten. In der Realität gibt es, wie bereits im vorherigen Kapitel beschrieben, Prozesse wie die Rekombination, die zu Verlusten führen. Diesen Unterschied spiegelt der Füllfaktor wider.

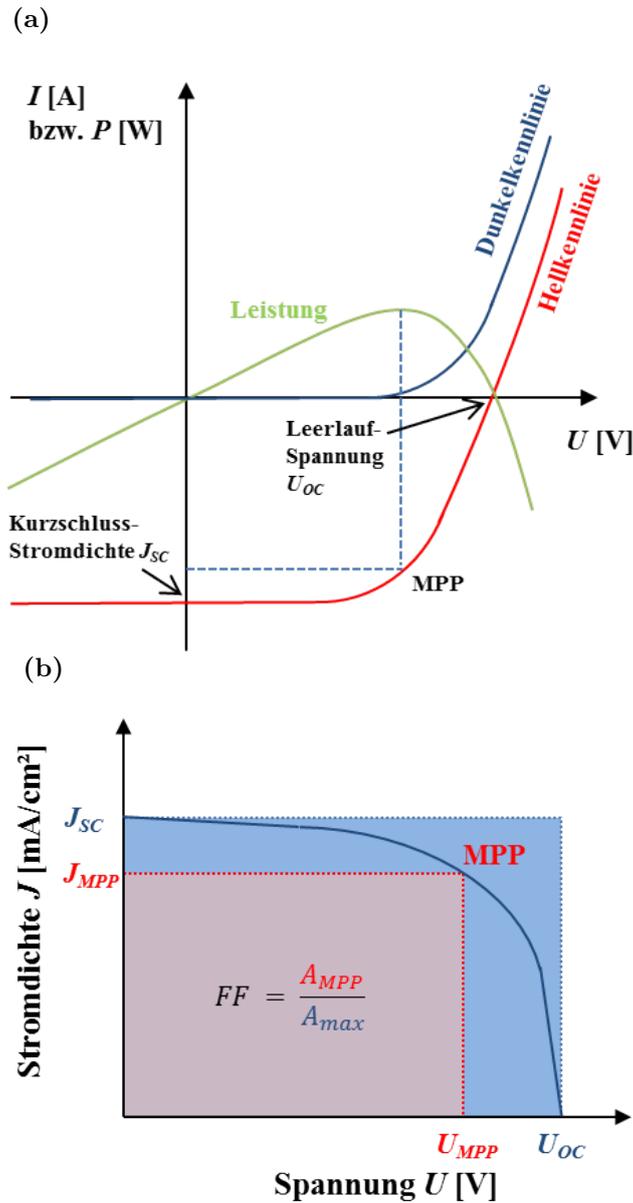
$$FF = \frac{J_{MPP} \cdot U_{MPP}}{J_{SC} \cdot U_{OC}} = \frac{P_{MPP}}{P_{max}} \quad (23)$$

Der Wirkungsgrad  $\eta$ , der manchmal auch als photovoltaische Effizienz bezeichnet wird, beschreibt dagegen wie viel der eingestrahnten Lichtenergie in elektrische Energie umgewandelt wird. Er wird gemäß Gleichung (24) berechnet.

$$\eta = \frac{P_{elektr}}{P_{Licht}} = \frac{FF \cdot J_{SC} \cdot U_{OC}}{P_{Licht}} \quad (24)$$

---

<sup>1</sup> vom Engl. *maximum power point*



**Abbildung 1.12:** Strom-Spannungs-Kennlinien einer Solarzelle. (a) Hellkennlinie (rote Linie) und Dunkelkennlinie (blaue Linie). Der Verlauf der Leistung einer Solarzelle ist als grüne Linie dargestellt. (b) Typischerweise verwendete Auftragung für Hellkennlinien einer Solarzelle. Die rot markierte Fläche  $A_{MPP}$  spiegelt die Leistung am Punkt maximaler Leistung (MPP) wieder, während die blau markierte Fläche  $A_{max}$  die maximal erreichbare Leistung der Solarzelle wiedergibt. Der Quotient aus diesen beiden Werten ist der Füllfaktor  $FF$ .

## 2 Stand der Forschung

### 2.1 Synthese von Titandioxid

Von physikalischen und chemischen Gasphasenabscheidungen [32, 82, 83], über Templat-basierte Methoden [84, 85] bis hin zu nasschemischen Methoden [28, 80, 86] sind viele unterschiedliche Synthesemethoden zur Herstellung von  $\text{TiO}_2$ -Nanostrukturen bekannt. Besonders bei der Synthese von Nanopartikeln werden nasschemische Methoden wie das Sol-Gel-Verfahren oder hydro-/solvothermale Prozesse bevorzugt, da durch die Wahl der Synthesebedingungen und die Zugabe von Zusätzen die entstehende  $\text{TiO}_2$ -Modifikation, sowie Partikelform und -größe kontrolliert werden können.

Auch der Einbau von Fremdatomen lässt sich mit nasschemischen Methoden leicht realisieren, in dem ein Teil der verwendeten Vorstufe durch eine andere ersetzt wird oder die Reaktion mit Zusätzen oder in bestimmten Lösungsmitteln durchgeführt wird. So konnten beispielsweise Dotierungen mit nichtmetallischen Elementen wie C, N und S [78, 87, 88] oder auch mit metallischen Elementen wie Zr, Li, Ta oder Nb [10, 89–91] in Titandioxid erzielt werden.

Nanopartikel haben aufgrund ihrer Größe ein sehr großes Verhältnis von Oberfläche zum gesamten Volumen und damit auch eine vergleichsweise hohe Oberflächenenergie. Zur Minimierung der Oberflächenenergie bilden sich häufig Agglomerate oder Aggregate. Energetisch am günstigsten ist die Bildung von kugelförmigen Agglomeraten oder Aggregaten.

Auch hohle Mikrokugeln oder Kugeln mit einem Kern-Schale-Aufbau, in der Regel aus zwei verschiedenen Metalloxiden oder gemischt mit metallischen und oxidischen Partikeln, sind bereits beschrieben worden [75, 92]. Manche dieser Kern-Schale-Strukturen ähneln in ihrer Struktur dem Aufbau von Eiern. Sie werden deshalb auch als Eigelb-Schale-Strukturen bezeichnet.

Auch für  $\text{TiO}_2$ -Mikrokugeln wurde die Dotierung mit verschiedenen Elementen bereits untersucht [78, 93, 94]. Über Niob-dotierte  $\text{TiO}_2$ -Mikrokugeln sind bisher nur wenige Arbeiten bekannt. Dort wurden maximal 10 mol% Niob eingesetzt und die Dotierung als weitestgehend homogen verteilt beschrieben.

In dieser Arbeit wurden ebenfalls  $\text{TiO}_2$ -Mikrokugeln mit Niob hergestellt. Es wurde allerdings der Einfluss des Nb-Gehalts auf die Struktur der Mikrokugeln und die gebildeten Phasen untersucht. Die Mikrokugeln wurden mit bis zu 73 at% Niob durch eine solvothermale Synthese mit HCl als Additiv hergestellt. Die Ergebnisse der Synthese sind im ersten Ergebniskapitel dargestellt. Anschließend wurden die Mikrokugeln für (opto-)elektronische Anwendungen getestet.

## 2.2 Transparente leitfähige Schichten aus TNO

Die Entwicklung von transparenten leitfähigen Schichten für Touchscreens und Displays begann in den 1980er Jahren mit der Entdeckung der hohen Transparenz und gleichzeitigen hohen Leitfähigkeit von dünnen, gesputterten Schichten aus Zinn-dotiertem Indiumoxid [95, 96]. Zur Herstellung solcher dünnen ITO-Schichten werden bis heute meistens physikalische Abscheidungsprozesse genutzt, allerdings sind auch nasschemische Prozesse basierend auf kolloidalen Suspensionen bekannt, die entweder metallorganische Vorstufen, Salze von Indium und Zinn, oder bereits kristalline ITO-Partikel enthalten [97, 98].

Je nach Herstellungsart und Substrat weisen ITO-Schichten einen spezifischen elektrischen Widerstand von bis zu  $2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  bei über 90% Transmission auf [22, 99], unabhängig davon, ob physikalische oder chemische Prozesse zur Schichtherstellung genutzt werden. Die hohe Leitfähigkeit wird dabei meist erst nach einer thermischen Behandlung der Schichten erzielt. Erhitzen in reduzierenden Atmosphären wie  $\text{H}_2$ , Vakuum, verschiedenen Formiergasen (eine Mischung aus  $\text{H}_2$  mit Ar oder  $\text{N}_2$ ) oder in Inertgasen erhöhen die Leitfähigkeit [97, 100–103], während oxidierende Atmosphären den Widerstand stark ansteigen lassen [104]. Beide Prozesse sind reversibel und werden z.T. auch in Kombination angewendet [105, 106].

Aufgrund der Knappheit von Indium werden heutzutage vermehrt andere TCOs erforscht. Niob-dotiertes  $\text{TiO}_2$  ist eines dieser alternativen TCOs. Niob ist zwar ebenfalls ein eher selten vorkommendes Übergangsmetall, allerdings wird es in TNO als Dotierelement verwendet, während bei ITO Zinn mit  $\sim 5\text{-}10\text{ at}\%$  [22, 95, 96, 102] als Dotierelement in Indiumoxid verwendet wird.

Für  $\text{Nb}:\text{TiO}_2$  werden unterschiedliche Nb-Gehalte als Optimum zur Erreichung eines möglichst niedrigen Widerstandes vorgeschlagen. Tendenziell wird für TNO-Schichten aus physikalischen Beschichtungsverfahren wie gepulster Laserabscheidung (PLD)<sup>1</sup> und Sputtern der optimale Nb-Gehalt mit  $5\text{-}10\text{ at}\%$  angegeben [10–12, 55, 107–109]. Singh et al. [110] haben mit  $3,6 \Omega\text{cm}$  den niedrigsten Widerstand bei  $2\text{ at}\%$  Nb beobachtet, jedoch keine höheren Gehalte getestet. Für Schichten, die mit Atomlagenabscheidung hergestellt wurden, haben Niemelä et al. [55]  $1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  bei  $22\text{ at}\%$  Nb gefunden. Auch Liu et al. [41] haben bei  $20\text{ at}\%$  den niedrigsten Widerstand beobachtet, allerdings für gepresste Pellets aus TNO, die bei  $600^\circ\text{C}$  an Stickstoff gesintert wurden.

Wie bereits beschrieben, liegt der niedrigste Widerstand, der für TNO-Schichten bisher überhaupt erreicht werden konnte, bei  $2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  mit  $97\%$  Transmission [21]. Er wurde bei Schichten erzielt, die mit PLD auf  $\text{SrTiO}_3\text{-}(100)$  Substraten hergestellt wurden. Diese Substrate wurden ausgewählt, da sie, insbesondere bei

---

<sup>1</sup> vom Engl. *pulsed laser deposition*

der Aufweitung des Gitters durch die Nb-Dotierung, ähnliche Gitterparameter wie  $\text{TiO}_2$  haben und die Schicht so optimal aufwachsen kann. Auch wenn der erzielte Widerstand mit ITO-Schichten vergleichbar ist, sollte man nicht vernachlässigen, dass das epitaktische Aufdampfen auf einen Einkristall in sehr geordneten Schichten resultiert, die aufgrund der Struktur sehr idealisierte Systeme darstellen. Jedes polykristalline System wird immer schlechtere Widerstände erzielen. Für Displays sind  $\text{SrTiO}_3$ -Substrate ungeeignet, da sie viel zu teuer für eine Massenproduktion wären. Gesputterte Schichten auf Glas sind etwas aufwendiger in der Herstellung, da meist amorphe Schichten erhalten werden, die erst in einer Nachbehandlung kristallisiert werden müssen. Laut Tonooka et al. [111] ist bei genau definiertem Sauerstoffpartialdruck während der Abscheidung und einer Nachbehandlung bei  $350\text{ }^\circ\text{C}$  für 10 min ein Widerstand von  $6,7 \times 10^{-4}\ \Omega\text{cm}$  erreichbar.

Die Entwicklung von neuen Touchscreens und Displays geht allerdings immer mehr in Richtung gebogene oder biegbare Anwendungen z.B. auf flexiblen Polymer-Substraten. Auf solchen Substraten können diese Hochtemperatur-Prozesse nicht angewendet werden. Außerdem würden die Schichten bei wiederholtem Biegen brechen. Eine Lösung für dieses Problem bietet die Verwendung von partikelbasierten Schichten. Kristalline Nanopartikel werden in Tinten verarbeitet, die nur bei niedrigen Prozesstemperaturen nachbehandelt werden müssen, wodurch auch Polymerfolien als Substrate verwendet werden können [101]. Bei der Herstellung von partikelbasierten Schichten wird in der Regel ein Binder benötigt, durch den die Partikel eine gewisse Haftung untereinander und auf dem Substrat erhalten. UV-vernetzbare Polymere bieten sich hier besonders an, da dabei die Prozesstemperaturen sehr niedrig gehalten werden können.

Weitere Vorteile der nasschemischen Verfahren sind, dass man die Substrate je nach Methode gezielt, d.h. strukturiert, beschichten kann. Dazu können Masken beim Beschichten verwendet werden, oder die Tinten werden mit einem Ink-Jet-Drucker direkt strukturiert gedruckt [112]. Aufwendige Nachbehandlungen zur Strukturierung, wie Ätzprozesse, bleiben damit erspart [56]. Zusätzlich bieten nasschemische Verfahren den Vorteil, dass eine Homogenität der Beschichtung, vor allem bei großen Substraten, wesentlich einfacher kontrolliert werden kann [104, 113].

Tabelle 2.1 liefert einen Überblick über Verfahren, die zur Herstellung von Nb: $\text{TiO}_2$ -Schichten in der Literatur genutzt wurden und welche spezifischen Widerstände damit erreicht werden konnten. Nasschemisch hergestellte Schichten weisen danach bisher deutlich höhere Widerstände auf, als Schichten die mit verschiedenen Gasphasenabscheidungsprozessen hergestellt wurden.

Als nasschemische Verfahren sind Sol-Gel-, solvothermale und hydrothermale Verfahren genannt. Nasschemisch bedeutet hier, dass Sole oder Reaktionslösungen mit einer entsprechenden Vorstufe für TNO aufgebracht wurden und erst nachträglich kristallisiert wurden. Partikelbasierte Schichten aus TNO-Tinten sind bisher nur

für andere Anwendungsgebiete, wie Gassensoren und Solarzellen bekannt [16, 114] und dementsprechend wurden dort keine Widerstände genannt.

**Tabelle 2.1:** Literaturübersicht zu erreichten Widerständen von Nb:TiO<sub>2</sub>-Schichten.

Methoden	Literatur	Erreichter Widerstand
AACVD	Bhachu et al. (2014) [10]	$1,3 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$
PLD	Furubayashi et al. (2005) [21] Tonooka et al. (2009) [111]	$2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ (SrTiO <sub>3</sub> -Wafer) $6,7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ (Glas)
RF-Sputtern	Sato et al. (2010) [115]	$6,3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$
CSD	Elen et al. (2014) [9]	$2,8 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$
Sol-Gel-/ Solvothetmal/ Hydrothetmal	Liu et al. (2010) [41] Kim et al. (2013) [16] Lee et al. (2014) [116]	bis zu $2,3 \Omega\text{cm}$

AACVD: *aerosol-assisted chemical vapour deposition*

RF-Sputtern : *radio-frequency sputtering*

CSD: *chemical solution deposition*

Wie auch bei ITO, zeigte sich, dass eine Nachbehandlung von TNO-Schichten unter reduzierenden Bedingungen den Widerstand senkt, während oxidierende Bedingungen dazu führen, dass der Widerstand ansteigt [23, 117, 118]. Bei der Oxidation läuft die Umkehrreaktion der Reaktionsgleichung in Kapitel 1.1.3 für reduzierende Bedingungen ab. Dabei werden Sauerstoffleerstellen mit Sauerstoff-Ionen gefüllt und Ti<sup>3+</sup> zu Ti<sup>4+</sup> oxidiert. Durch eine Behandlung unter reduzierenden Bedingungen kann das Material anschließend wieder reduziert werden. Die Oxidation und Reduktion sind auch hier reversibel. Man kann so zwischen einem Zustand mit besserer Leitfähigkeit und einem mit schlechterer Leitfähigkeit wechseln.

Außerdem ist bekannt, dass viele Metalloxide bereits sehr sensitiv auf den Sauerstoffpartialdruck in der umgebenden Atmosphäre reagieren, wodurch sich ihr Widerstand ändert [95]. Dieser Effekt wird bei Gassensoren [94] genutzt. Auch für TiO<sub>2</sub> ist bekannt, dass es sehr Sauerstoff-sensitiv ist [119]. Aufgrund dessen stellt sich die Frage, wie sich Nb:TiO<sub>2</sub> verhält, wenn es statt in Luft unter Sauerstoff-Ausschluss in einem Schutzgas nachbehandelt wird und ob alleine der Wechsel der Atmosphäre zu einer Veränderung des Widerstands führt.

In diesem Kontext wurde in dieser Arbeit untersucht, wie sich Nb-Gehalt, Oberflächenmodifikatoren und Binder in Partikel-basierten Dispersionen auf den Widerstand von TNO-Schichten auswirken, wenn diese bei unterschiedlichen Temperaturen oder in unterschiedlichen Atmosphären nachbehandelt werden.

## 2.3 Pellets aus TNO

Die elektrischen Eigenschaften von nasschemischen Schichten werden von sehr vielen Parametern beeinflusst, wie den Zusätzen in den Solen oder Tinten, oder den Parametern beim Aufbringen der Schichten und bei der Nachbehandlung. Indem man aus den Pulvern Pellets presst und untersucht, gelingt es ein Teil der Parameter zu eliminieren und die elektrischen Eigenschaften des Materials mit möglichst wenig Störfaktoren zu untersuchen.

Auch für ITO sind ähnliche Pellets bereits untersucht worden, insbesondere um die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck zu testen [54, 120, 121]. Die Pellets wurden im Anschluss zu Quadrern geschnitten und deren Widerstand bestimmt. Der Widerstand für bulk-ITO, gesintert bei 1350 °C und anschließend in Luft oder CO/CO<sub>2</sub> als oxidierende oder reduzierende Atmosphäre nachbehandelt, lag bei  $1,6 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  für Luft bzw.  $6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  für CO/CO<sub>2</sub> [120].

Pellets aus TNO wurden bisher nur in wenigen Arbeiten untersucht. Tabelle 2.2 listet die in diesen Arbeiten gemessenen Widerstände auf. Lue et al. [42] haben Pellets aus TNO mit bis zu 10 at% Niob-Gehalt ohne eine weitere Nachbehandlung untersucht. Der spezifische Widerstand lag für undotiertes TiO<sub>2</sub> knapp über  $10^5 \Omega\text{cm}$  und sank bei einem Nb-Gehalt von 5-10 at% auf einen nahezu konstanten Wert von  $4 \times 10^4 \Omega\text{cm}$ . Liu et al. und Němec et al. [41, 122] haben in Kooperation Pellets aus TNO mit bis zu 30 at% Niob untersucht. Der Widerstand, der bei 600 °C in Stickstoffatmosphäre nachbehandelten Pellets, lag im Bereich  $10^5 - 10^6 \Omega\text{cm}$ . Der niedrigste Wert konnte für die Probe mit 20 at% Nb erreicht werden ( $4 \Omega\text{cm}$ ). Es wurde allerdings nicht beschrieben, wie die Nachbehandlung die Größe der Partikel (ursprünglich 4 nm) und die Phase (zuvor teilkristallin, Anatas) beeinflusste.

**Tabelle 2.2:** Literaturwerte zum spezifischen Widerstand von Pellets aus Nb-dotiertem TiO<sub>2</sub>.

Literatur	Pellet-Nachbehandlung	spez. Widerstand TiO <sub>2</sub> [ $\Omega\text{cm}$ ]	spez. Widerstand Nb:TiO <sub>2</sub> [ $\Omega\text{cm}$ ]
Lue et al. (2010) [42]	unbehandelt	$\sim 1,1 \times 10^5$	$\sim 4 \times 10^4$ (5-10 at% Nb)
Liu et al. (2010) [41]/ Němec et al. (2011) [122]	unbehandelt	$1 \times 10^6$	$5 \times 10^5$ (20 at% Nb)
	600 °C in N <sub>2</sub>	$1 \times 10^6$	$4 \times 10^0$ (20 at% Nb) $\sim 1 \times 10^2$ (30 at% Nb)

Němec et al. haben im Anschluss den Leitfähigkeitsmechanismus der Pellets mit 0, 10 und 20 at% Nb mit Terahertz-Spektroskopie und Mikrowellen-Impedanzspektroskopie untersucht und die Daten mit Hilfe eines dielektrischen Modells angefitet [122]. Der zugrunde gelegte Mechanismus beschreibt ein ‚Hüpfen‘ (*Hopping*) von Elektronen zwischen Atomen des Gitters. Das Modell für den Fit enthält einen Anteil für die

Permittivität der einzelnen Nanopartikel und einen für die Permittivität der Pellets. Der Anteil der Nanopartikel wird von Gitterschwingungen (Phononen) und dem Elektronen-Hopping bestimmt. Bei dem Anteil der Pellets werden die strukturellen Inhomogenitäten der Pellets berücksichtigt. Da in dem Pellet verschiedene Grade an Perkolation der Partikel vorliegen, ergibt sich die effektive Permittivität aus zwei Termen, einen für perkolierte und einem für nicht perkolierte Partikel. Das so beschriebene Modell wurde von Němec et al. verwendet, um die Messdaten anzufitten. Die Messergebnisse für die Pellets im Ausgangszustand stimmten größtenteils mit den Fits überein. Bei den gesinterten Proben gibt es allerdings aufgrund einer Streuung der Realteil-Messwerte der Impedanz eine teilweise relativ große Abweichung zwischen Modell und Messung. Němec et al. [122] haben dennoch daraus geschlossen, dass das Elektronen-Hopping den Leitfähigkeitsmechanismus in Nb-dotiertem  $\text{TiO}_2$  ausreichend beschreibt. Auf Defekzebene lässt sich der Mechanismus mit einer Bewegung von Elektronen von  $\text{Ti}^{3+}$  zu benachbarten  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen oder auch  $\text{Nb}^{5+}$ -Ionen beschreiben. Die Mobilität der Elektronen bei diesem Hopping ist im Gegensatz zu einer freien Elektronenbewegung wie bei Metallen allerdings eher gering und wird außerdem von anderen Defekten beeinflusst, die die Elektronen streuen.

Niemelä et al. [55] beschreiben, dass es bei Schichten, die mit Atomlagendeposition hergestellt wurden, zwei dominierende Streu-Effekte gibt. Bei niedrigen Nb-Gehalten bis zu 15 at% wurde die Mobilität durch Streuung an Korngrenzen limitiert, während bei hohen Gehalten zwischen 15-25 at% Niob Streuprozesse innerhalb der Körner, z.B. an Defekten wie Nb-Ionen, dominieren. Zur Verbesserung der Leitfähigkeit muss die Anzahl an Korngrenzen folglich reduziert werden, indem die Korngröße erhöht wird. Bei den Pellets kann dies z.B. durch Sinterprozesse erreicht werden. Dabei muss berücksichtigt werden, dass verschiedene Atmosphären das Material oxidieren und reduzieren. Die zuvor beschriebenen Effekte wurden alle für Nb-dotiertes  $\text{TiO}_2$  in Anatas-Modifikation beschrieben.

In diesem Zusammenhang wurden in dieser Arbeit Pellets aus den synthetisierten TNO-Nanopulvern hergestellt und verschiedenen Nachbehandlungen (reduzierend und oxidierend) bei unterschiedlichen Temperaturen unterzogen. Der spezifische Widerstand der Pellets wurde mit einer 2-Punkt-Messungen zwischen den parallelen Pelletoberflächen bestimmt. Anschließend wurden sie hinsichtlich ihrer Mikrostruktur und der enthaltenen Phasen bei den Nachbehandlungen charakterisiert. Das Pellet mit dem niedrigsten Widerstand wurde im Anschluss ausführlicher mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen und Leitfähigkeitsrasterkraftmikroskopie untersucht.

## 2.4 Farbstoffsolarzellen mit TNO als Photoanoden

In den letzten Jahren hat aufgrund des weltweit auftretenden Klimawandels das Interesse an erneuerbaren Energien und grünen Technologien zur Energieerzeugung zugenommen. Die Umwandlung von Solarenergie in elektrische Energie durch hoch-effiziente und kostengünstig produzierbare photovoltaische Zellen wird deshalb zunehmend wichtiger [123, 124].

TiO<sub>2</sub> ist eines der am meisten verwendeten Nanomaterialien weltweit in vielen verschiedenen Anwendungsbereichen. In den sogenannten farbstoffsensibilisierten Solarzellen oder Grätzel-Zellen wird TiO<sub>2</sub> als Photoanode verwendet [125, 126]. Allgemein werden die photoelektrochemischen Eigenschaften und die Leistung einer Solarzelle von elektrischen und optischen Übergängen innerhalb des Photoanoden-Materials bestimmt. Dabei gibt es drei wichtige Vorgänge: Generierung, Transport und Rekombination von Ladungsträgern. Die Absorption von Photonen beim Bestrahlen der Solarzelle mit Licht führt zur Anregung von Elektronen. Zur Ausbildung eines Stromflusses müssen die entstehenden Elektronen-Loch-Paare, die die Ladungsträger darstellen, getrennt werden und dürfen nicht rekombinieren [77]. Eine wichtige Rolle spielen dabei Defekte im Material, die die Ladungsträger sozusagen einfangen und binden (*Trapping*) und so deren Bewegung blockieren [8, 127, 128].

Daraus folgen einige Nachteile von TiO<sub>2</sub> in der Anwendung als Photoanode. Durch seine große Bandlücke ist es UV-sensitiv, zeigt eine schnelle Elektron-Loch-Rekombination und hat relativ schlechte Ladungstransporteigenschaften durch die niedrige Leitfähigkeit. Um die Leistung von DSSCs mit TiO<sub>2</sub> zu verbessern wurden bereits mehrere Ansätze getestet, darunter die Dotierung mit verschiedensten Elementen [123, 129, 130], die Herstellung von µm-großen Aggregaten [17, 75, 131] und die Bildung von Kern-Schale-Strukturen [78, 132, 133]. Die Strategien die dabei verfolgt werden, sind zum einen die Herstellung hochporöser Systeme mit großen Oberflächen zur Farbstoffadsorption und starker Lichtstreuung, und zum anderen die Erhöhung der Leitfähigkeit des Materials, um Elektron-Loch-Paare schneller zu trennen und so die Rekombination zu verhindern [78, 79]. Eine Kombination mehrerer dieser Konzepte wurde bisher nicht untersucht. In diesem Kontext wurden die hergestellten TNO-Nanopulver in Photoanoden von farbstoffsensibilisierten Solarzellen eingesetzt.



## 3 Materialien und Methoden

Alle Chemikalien wurden, soweit nicht anders vermerkt, von Sigma Aldrich erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

### 3.1 TNO<sub>x</sub>-Nanopulver

#### 3.1.1 Synthese von TNO<sub>x</sub>-Nanopulvern

Die TNO<sub>x</sub>-Nanopulver ( $x = \text{Atomverhältnis Nb zu Nb+Ti}$ ) mit Nb-Gehalten von 0 bis 73 at% wurden mit einer solvothermalen Synthese unter Verwendung von Titan(IV)ethoxid ( $\text{Ti(OEt)}_4$ , techn. Grade) und Niob(V)ethoxid ( $\text{Nb(OEt)}_5$ , 99.95% trace metals basis) als Vorstufen hergestellt. Dazu wurden die Vorstufen im entsprechenden Verhältnis unter Schutzgasatmosphäre gemischt und mit einer Konzentration von 0,7 M in absolutem Ethanol gelöst. Nach Rühren über Nacht wurde zügig Salzsäure (37%, Roth) mit einem Metall:HCl-Verhältnis von 1:0,2 zugegeben und anschließend weitere 3 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde für 25 h bei 240 °C in einem Druckaufschlussbehälter mit Teflon-Einsatz behandelt. Durch die Zugabe von Salzsäure wurde die Hydrolyse und Kondensation der Vorstufen entsprechend den unter Kapitel 1.1.2 genannten Gleichungen gestartet. Nach dem vollständigen Abkühlen wurden der klare Überstand entfernt und der entstandene Feststoff mit destilliertem Wasser mehrfach gewaschen bis das Waschwasser eine Leitfähigkeit von weniger als  $20 \frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}$  erreichte. Im ersten Waschschrift wurden wenige Tropfen NaOH (3 M) zum Neutralisieren der HCl zugesetzt. Der Feststoff wurde anschließend gefriergetrocknet. Als Referenz wurde reines  $\text{TiO}_2$  ohne Zugabe von  $\text{Nb(OEt)}_5$  hergestellt.

#### 3.1.2 Charakterisierungsmethoden

Die enthaltenen Phasen in den Pulvern wurde mit konfokaler Raman-Spektroskopie (LabRAM HR Evolution Raman System, Horiba Scientific, Laserwellenlänge 633 nm) und mit Pulver-Röntgendiffraktometrie (AXS D8 Advance, Bruker, mit  $\text{Cu-K}\alpha$ ) charakterisiert.

Die Elementkonzentration auf der Oberfläche der Partikel wurde mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) (kundenspezifisch angefertigtes XPS-Spektrometer von SPECS GmbH mit monochromatischer  $\text{Al-K}\alpha$ -Röntgenquelle und Phoibos 150 WAL Analysator) untersucht. Die Proben wurden mit doppelseitigem Kohlenstoffklebeband auf einem Probenträger befestigt. Für die Übersichtsmessungen und Detailmessungen wurden jeweils Durchlassenergien von 100 und 30 eV und Auslösungen von 500 und 50 meV verwendet (Spot-Größe: 500  $\mu\text{m}$ , Winkel: 51°).

Die Datenanalyse wurde mit der CASA XPS Software durchgeführt. Bei der Analyse wurden ein Shirley/Tougaard Hintergrund und Standard Scofield Parameter zugrunde gelegt. Zur Ladungskorrektur wurden die Spektren so verschoben, dass das C–C/C–H-Signal bei 284,8 eV liegt. Alle Ergebnisse sind in relativen at% angegeben. Das Detektierungslimit liegt bei 0,1-1 at%. Die mittlere Messunsicherheit beträgt 10-20 % je nach Element. Es bleibt zu beachten, dass XPS nur Signale von wenigen Nanometern der Oberfläche liefert. Auch wenn die zur Anregung verwendete Röntgenstrahlung eine Eindringtiefe von mehreren Mikrometern hat, können nur oberflächennahe Elektronen das Material verlassen, da Zusammenstöße mit anderen Atomen zu einem Energieverlust führen und die Elektronen es nicht mehr zur Oberfläche schaffen.

Die Form und Größe der Partikel wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) (FEI Quanta 400 FEG mit EDAX Genesis V6.04 Röntgenspektrometer) und Transmissionselektronenspektroskopie (TEM) (JEOL JEM-2100 LaB6 mit 200 kV Beschleunigungsspannung) ermittelt.

Die Messungen der Stickstoff-Adsorptionsisothermen wurden nach der BET-Methode<sup>1</sup> mit einem automatisierten Gas-Sorptionsmessgerät (Quantachrome Quadrasorb-evo) durchgeführt. Die Porengrößenverteilungen wurden jeweils an einer Probe jedes Nb-Gehaltes aus den Desorptionsästen der Stickstoff-Sorptionsisothermen mit Hilfe der BJH-Methode<sup>2</sup> bestimmt. Die spezifischen Oberflächen SSA<sup>3</sup> der Pulver wurden dagegen durch eine 5-Punkt-Messung im linearen Bereich der Isotherme zwischen 0,1 und 0,3 relativem Druck an jeweils drei Proben bestimmt. Aus den spezifischen Oberflächen wurde eine genäherte Partikelgröße  $d_P$  berechnet:

$$d_P = \frac{6000}{(\rho \cdot SSA)} \quad (25)$$

Gleichung (25) lässt sich aus dem Verhältnis von Partikeloberfläche zu -volumen eines sphärischen Partikels und dessen Dichte  $\rho$  herleiten. Zur Berechnung der Partikelgröße wurde für alle Nb-Gehalte vereinfacht die Dichte von Anatase (3,88 g/cm<sup>3</sup>) verwendet, weshalb die erhaltenen Werte nur als Näherung zu verstehen sind und mit anderen Methoden verglichen werden sollten. Die Partikelgrößen von je drei Proben mit gleichem Nb-Gehalt und gleicher Nachbehandlung wurden gemittelt und als durchschnittliche Partikelgröße  $d_{BET}$  mit Standardabweichung angegeben. Die Bandlücke der TNOx-Pulver wurde aus Messungen der diffusen Reflexion der Pulver bestimmt (Cary 5000 UV-Vis-NIR Spektrophotometer mit einer externen Messeinheit für diffuse Reflexion). Mit Hilfe der Kubelka-Munk-Methode wurde die Bandlücke der Materialien erhalten. Dazu wurde die diffuse Reflexion gemäß

---

<sup>1</sup> benannt nach Brunauer, Emmett und Teller

<sup>2</sup> benannt nach Barrett, Joyner und Halenda

<sup>3</sup> vom Engl. *specific surface area*

folgender Formel in  $F(R)$  konvertiert.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (26)$$

Zur Bestimmung der Bandlücke trägt man  $(F(R)h\nu)^{1/r}$  gegen  $h\nu$  auf (Tauc-Plot). Der Schnittpunkt des verlängerten linearen Anstiegs des Tauc-Plots mit  $y = 0$  ergibt die Bandlücke. Es wurden jeweils drei Proben jedes Nb-Gehaltes untersucht und die Bandlücke anschließend gemittelt. Photolumineszenz(PL)-Spektroskopie-Messungen (Hitachi F7000 Photospektrometer) wurden bei einer Anregungswellenlänge von 315 nm durchgeführt.

## 3.2 Schichten aus TNOx-Pulvern

### 3.2.1 Herstellung von TNOx-Tinten und -Schichten

Zur nasschemischen Herstellung von Schichten werden Tinten aus den TNOx-Pulvern benötigt. Eine geeignete Tintenzusammensetzung wurde zunächst durch Vorversuche ermittelt. Aufgrund des niedrigen Widerstands von gesputterten Schichten mit 5 at% Nb wurden die Vorversuche auch mit TNO5-Pulvern durchgeführt. In den Vorversuchen wurden mehr als zehn verschiedene OFMs getestet, darunter verschiedene BYK-Additive<sup>1</sup>, Komplexbildner, Säuren und Basen.

In Schnelltests, in denen eine geringe Menge des Pulvers in einer Lösung dieser OFMs in 2-Isopropoxyethanol (IPE) oder IPE/H<sub>2</sub>O (95:5, v:v) durch eine Ultraschallbehandlung dispergiert wurde, stellte sich heraus, dass das BYK-Additiv W9010<sup>2</sup> und Acetylaceton (AcacH) nach einigen Tagen noch am wenigsten Sedimentation des Pulvers aufwiesen. Aufgrund dessen wurden diese beiden Stoffe als OFM zur Herstellung von Dispersionen mit höheren Feststoff-Konzentrationen verwendet.

Die optimale Menge an OFM wurde in weiteren Vorversuchen ermittelt. Dabei wurde die Menge gewählt, die die Partikel in der Dispersion gerade ausreichend stabilisierte. Zur besseren Deagglomeration der Partikel wurden die Dispersionen mit hohem Feststoffgehalt in einer Kugelmühle behandelt. Die erhaltenen Dispersionen wurden hinsichtlich ihrer Viskosität, Trübheit und des Sedimentationsverhaltens des Pulvers charakterisiert. Als geeignet eingestuft wurden Dispersionen mit einer möglichst niedrigen Viskosität (nur augenscheinlich bestimmt), einem klaren, schlierenfreien Ablaufverhalten an der Glaswand und wenig Sedimentation.

---

<sup>1</sup> kommerzielle Dispergiermittel von *BYK Additives and Instruments*

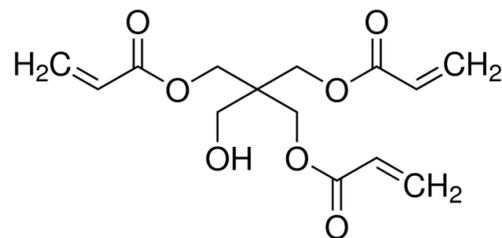
<sup>2</sup> bestehend aus einem Copolymer mit sauren Gruppen, genaue Zusammensetzung unbekannt

Im Folgenden wird das Verfahren zur Herstellung von Dispersionen und Schichten genauer beschrieben:

Zunächst wurde der Oberflächenmodifikator in dem Dispergiermittel IPE gelöst. Das jeweilige Pulver, aus dem die Dispersion hergestellt werden sollte, wurde anschließend in entsprechender Menge langsam untergerührt. Nach ca. 2 h Rühren wurde die Dispersion in einer Kugelmühle mit Y:ZrO<sub>2</sub>-Kugeln (Ø 0,3 mm) bei 300 U/min für 1 h behandelt, um Agglomerate aufzubrechen. Die resultierende Dispersion wurde über ein Sieb von den Kugeln getrennt und unverdünnt zur Schichtherstellung weiter verwendet.

Aus den Dispersionen wurden durch Zugabe eines Binders Tinten hergestellt (siehe Tabelle 3.1). Als erster Binder wurde Pentaerythritoltriacrylat (PETA) (Abb. 3.1) gewählt, da es sehr einfach mit UV-Licht vernetzt werden kann. Da Acrylate aber i.d.R. nicht leitfähig sind und somit eine isolierende Schicht zwischen den Partikeln bilden, wurden ebenfalls Schichten mit einem anderen Binder hergestellt - und zwar den zur Synthese der Nanopartikel verwendeten Vorstufen<sup>1</sup>. Im Folgenden werden diese als TNO5-Vorstufen bezeichnet. Auch wenn mit den Vorstufen keine so gute Schichthftung und Kratzfestigkeit erreicht wird wie mit einem Acrylat, wurden sie verwendet, um zu testen, ob die Zwischenräume zwischen den Partikeln mit einem Material befüllt werden können, das ebenfalls Ti- und Nb-Ionen enthält und so die Ladungsträger möglicherweise besser von einem Partikel auf den nächsten übertragen kann. Zum Vergleich wurde die reine Dispersion, ohne Zugabe eines Binders, verwendet (Tinte 0).

Nachdem die Tinten 30 min unter Lichtausschluss gerührt wurden, wurden Schichten auf Borofloat Glas (50 x 50 x 2 mm) oder auf Objektträgern mit aufgesputterten Aluminium-Kontakten (ca. 300 nm dick) durch Rotationsbeschichtung hergestellt. Dabei wurde folgendes Programm verwendet: in 10 s beschleunigen auf 3000 U/min, 30 s halten, in 10 s abbremesen.



**Abbildung 3.1:** Struktur von Pentaerythritoltriacrylat.

<sup>1</sup> eine Mischung von Ti(OEt)<sub>4</sub> und Nb(OEt)<sub>5</sub>, in dem Mischungsverhältnis, wie sie zur Synthese von TNO5 verwendet wurden

**Tabelle 3.1:** Ansätze zur Herstellung von TNO5-Tinten mit unterschiedlichen Bindern.

	Tinte 0	Tinte 1	Tinte 2
Pulver	TNO5 (25 Gew% d. Disp.)	TNO5 (25 Gew% d. Disp.)	TNO5 (25 Gew% d. Disp.)
OFM	BYK W9010 (20 Gew% d. Pulv.)	BYK W9010 (20 Gew% d. Pulv.)	BYK W9010 (20 Gew% d. Pulv.)
Lösungsmittel	IPE	IPE	IPE
Binder	keiner	TNO5-Vorstufen (6,4 Gew% d. Pulv.)	PETA (6,4 Gew% d. Pulv.)

### 3.2.2 Nachbehandlung der TNO<sub>x</sub>-Schichten

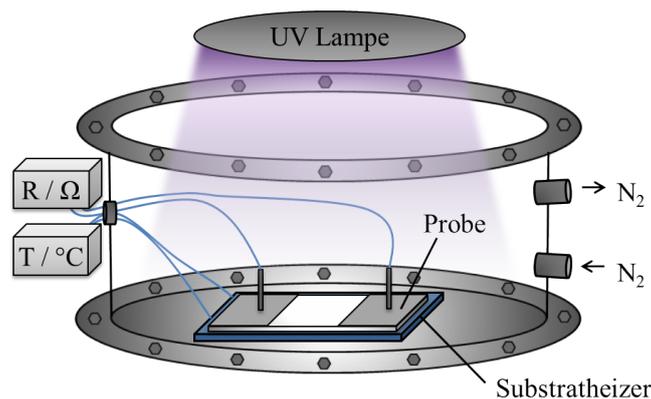
Die Nachbehandlung der Schichten erfolgte in der Regel durch UV-Aushärtung des Binders und daran angeschlossene Temperschritte. Bei den Schichten auf Borofloat-Glas erfolge die Messung des Widerstands im Anschluss an die einzelnen Nachbehandlungsschritte (nachträgliche Widerstandbestimmung), während bei den Schichten auf Objektträgern der Widerstand während des Aushärtens und Ausheizens gemessen wurde (*in situ*-Messung). Das detaillierte Vorgehen wird nachfolgend beschrieben.

#### 3.2.2.1 Widerstandsmessung nachträglich

Die Schichten auf Borofloat-Glas wurden bei Raumtemperatur an Luft für ca. 5 min getrocknet, und anschließend in einem UV-Aushärtegerät (Firma Beltron, mit Hg-Lampe) behandelt. Je zwei dieser Schichten wurden anschließend bei 250 °C und 550 °C an Luft für 1 h getempert und anschließend je eine davon bei 550 °C unter Formiergas (N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, 95:5) für 1 h. Zwischen allen Schritten wurden die Transmission (Cary 5000) und der Flächenwiderstand mittels 4-Punkt-Messung (Napson Corporation, RG-7S) und 2-Punktmessung (Multimeter) bestimmt. Die DSC/TGA-Messungen der Binder wurden mit einer thermischen Analyse-Apparatur (NETZSCH STA 449 F3 *Jupiter*®) in synthetischer Luft bis 600 °C bei einer Aufheizrate von 5 K/min) durchgeführt. Die Schichtdicke der Proben wurde mit einem Ellipsometer (J.A. Woolam Co., Inc.; Modell M-2000DI) unter einem Einfallwinkel von 65, 70 und 75° gemessen. Zum Anfitten der Proben mit PETA als Binder wurde ein Cauchy-Modell verwendet und für die Proben mit Vorstufe ein Oszillator-Modell vom Typ Tauc-Lorentz (Referenz TiO<sub>2</sub>).

### 3.2.2.2 Widerstandsmessung in situ

Die Schichten zur *in situ*- Widerstandsmessung wurden auf Standard-Objektträgern mit aufgesputterter Aluminium-Kontaktierung hergestellt und in einem Selbstaufbau (Abb. 3.2) unter UV-Licht (Hg-Lampe mit Aluminiumspiegel zur Vermeidung der Entstehung von Ozon) ausgehärtet und währenddessen über die Aluminium-Kontaktierung der Widerstand in Abhängigkeit der Zeit gemessen. Zur Kontaktierung wurde die noch nasse Schicht über den Kontakten mit Ethanol entfernt. Die Aushärtung wurde entweder unter kontinuierlichem Stickstofffluss oder in Luft durchgeführt. Außerdem wurde das Substrat während der Behandlung oder im Anschluss auf Temperaturen von bis zu 170 °C geheizt. In einem typischen Experiment wurde die Probe kontaktiert und nach Erreichen eines konstanten Widerstandes das UV-Licht bei Raumtemperatur angeschaltet. Nach 5 min wurde die Substratheizung auf 130 °C gestellt und nach weiteren 5 min auf 170 °C. Danach wurde die Lampe ausgeschaltet und falls der Versuch unter Stickstoff durchgeführt wurde, anschließend die Kammer geöffnet, sodass die Probe in Kontakt zu Luft kam.



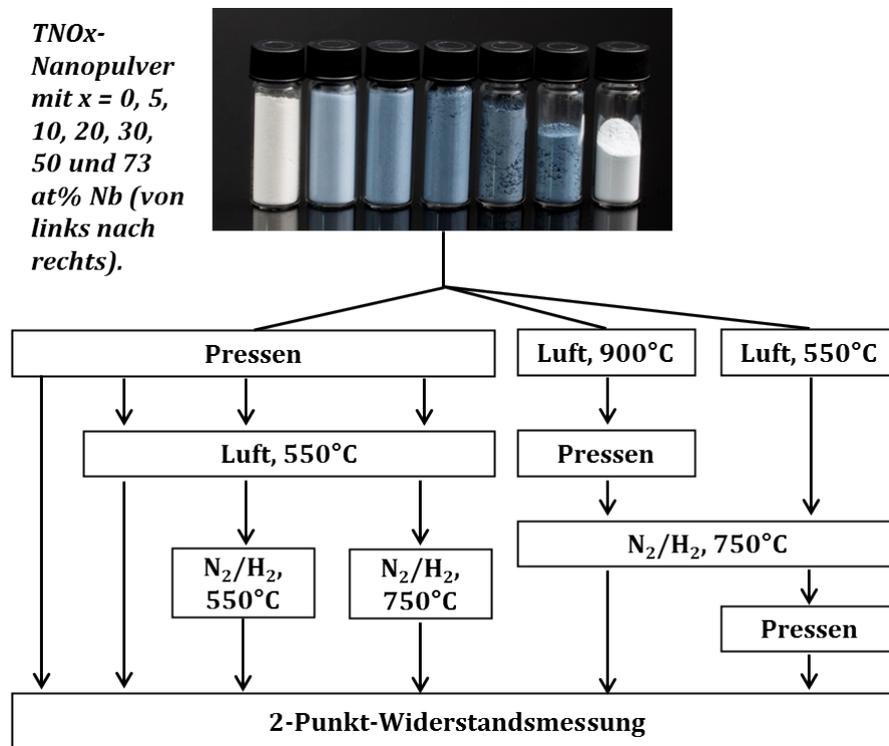
**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung des Eigenaufbaus zur *in situ*-Widerstandsmessung. Die Proben werden von oben durch ein Quarzglas mit UV-Licht bestrahlt. Währenddessen kann das Substrat geheizt werden und die Kammer mit einem Gas wie Stickstoff gespült werden. Der Widerstand wird kontinuierlich gemessen.

Parallel zu der Schichtherstellung wurden die verwendeten Binder bzw. Tinten mit den Bindern mit Photo-DSC- und Raman-Messungen untersucht (siehe Anhang, Kapitel B). Die Photo-DSC-Messungen wurden bei einer konstanten Temperatur von 50 °C durchgeführt. Bei den Raman-Messungen wurden die einzelnen Bestandteile der Tinten (TNO5-Pulver, BYK W9010, TNO-Vorstufen und PETA) vor und nach UV-Bestrahlung an Luft untersucht. Diese Messungen sollten dabei helfen den Mechanismus beim Aushärten der Binder aufzuklären.

### 3.3 Pellets aus TNO<sub>x</sub>-Pulvern

#### 3.3.1 Herstellung von TNO<sub>x</sub>-Pellets und deren Nachbehandlungen

Für die Herstellung der Pellets wurden die hergestellten TNO<sub>x</sub>-Pulver mit verschiedenen Nb-Gehalten von 0 bis 73 at% zunächst in 1-Hexan fein gemörsert. Nach dem vollständigen Verdampfen des Hexans wurden Pellets mit Hilfe einer kaltisostatischen Presse aus ca. 0,4 g des Pulvers bei 1000 kN in Silikonförmchen mit einem Innendurchmesser von 1 cm und einer Höhe von 0,5 cm hergestellt. Durch die verschiedenen Nachbehandlungen wurden insgesamt sechs verschiedene Sets an Pellets hergestellt. Einen Überblick über die verschiedenen Sets und deren Herstellungsablauf gibt Abbildung 3.3.



**Abbildung 3.3:** Übersicht zur Herstellung und Nachbehandlung von Pellets. Es wurden sechs verschiedene Sets an Pellets hergestellt und charakterisiert.

Im ersten Set wurden die Pellets lediglich gepresst und keiner weiteren Nachbehandlung unterzogen. Vier weitere Sets wurden mit einer zweistufigen Nachbehandlung der gepressten Pellets an Luft und Formiergas für je 1 h bei verschiedenen Temperaturen hergestellt. Beim sechsten Set wurde der Sinterschritt an den Pulvern vor dem Pressen durchgeführt. Dazu wurde das Temperaturprogramm ausgewählt, das bei den anderen Sets zu den niedrigsten Widerständen führte. Im Weiteren werden

die Pellets entsprechend ihrer Behandlung beispielsweise mit P\_550L+750FG bezeichnet. Dabei steht 550L oder 750FG für die entsprechenden Temperaturen bei der Luft- oder Formiergasbehandlung und die Position des „P“ gibt an nach welchem Schritt das Pellet gepresst wurde. Von jedem Nb-Gehalt in Kombination mit jeder Nachbehandlung wurden drei Pellets aus unterschiedlichen Syntheseansätzen hergestellt.

### 3.3.2 Charakterisierung der Pellets

Um Rückstände der Silikonform vom Pressen auf der Oberfläche der Pellets zu entfernen, wurden die parallelen Oberfläche zunächst mit SiC-Schleifpapier abgeschliffen und dann die Silber-Elektroden beidseitig aufgesputtert (100 W, 5 min). Die Widerstände der Pellets wurden dann mit einem 2-Punkt-Multimeter zwischen den Silberelektroden bestimmt. Aus den Widerständen wurde mit Hilfe der Dicke und des Durchmessers der Pellets der spezifische Widerstand  $\rho$  gemäß Gleichung (10) berechnet. Der Widerstand von je drei Pellets mit gleichem Nb-Gehalt und selber Herstellungsweise wurde gemittelt und die Standardabweichung berechnet.

Die Morphologie der Pellets wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Dazu wurden die Pellets mit SiC-Papier (P600, P800, P1200, P2500 und P4000) seitlich angeschliffen und mit Diamantpolitur (3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  und OPS) poliert. Mit Ausnahme eines TNO20-Pellets (siehe unten) wurden die Untersuchungen der Phasenanteile mit XRD an gleich behandelten Pulvern durchgeführt, da die Messung deutlich weniger aufwendig sind und sich besser auswerten lassen.

Das Pellet mit dem niedrigsten Widerstand (TNO20\_P\_550L+750FG) wurde ausgewählt und ausführlicher charakterisiert. Zur Bestimmung der Phasen des Pellets wurde ein Röntgendiffraktometer mit streifendem Einfall (Malvern Panalytical MRD, 40 kV, 40 mA, Cu-Röhre, Divergenzblende  $1/32^\circ$ , Dünnschichtaufsatz  $2,5^\circ$ , Szi-Detektor) verwendet. Die TEM-Beugungsbilder des Pellets wurden an einer TEM-Lamelle gemessen, die mit einer Ionenfeinstrahlanlage (FIB)<sup>1</sup> (Versa 3D FEI, Ga-Ionenstrahl, 30 kV) hergestellt wurde. Die Lamelle wurde bei 5 kV Beschleunigungsspannung gereinigt.

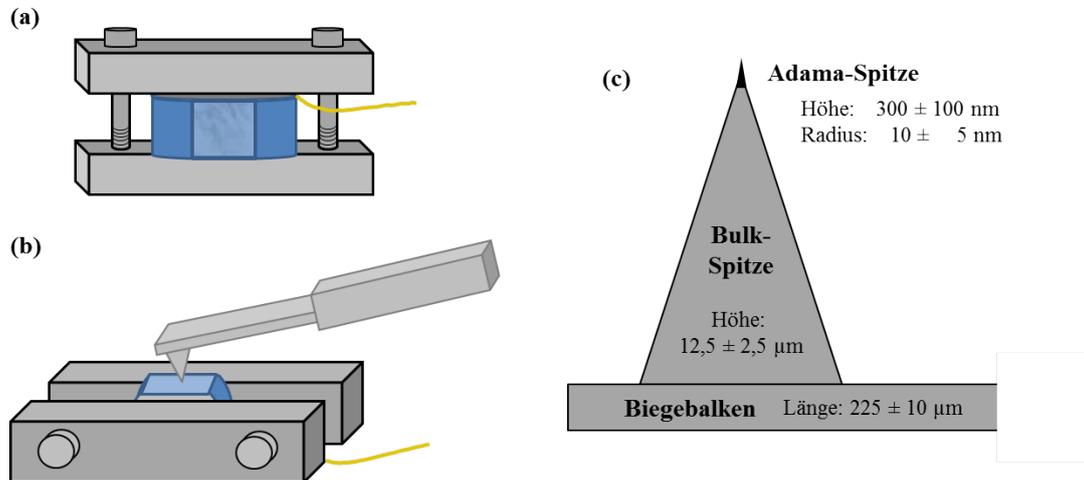
Außerdem wurde die Pelletoberfläche mit Leitfähigkeitsrasterkraftmikroskopie (CS-AFM)<sup>2</sup> bei Raumtemperatur mit einem Agilent 5500 AFM untersucht. Für die Messung wurde eine leitfähige, Bor-dotierte Diamant-Spitze an einem Silizium-Federbalken (Adama innovations, Dublin, Irland) mit einer nominalen Federkonstante von 0,5 N/m und einem nominalen Spitzenradius von 10 nm verwendet. Die Geometrie der Spitze und der Messaufbau sind in Abbildung 3.4 dargestellt.

---

<sup>1</sup> vom Engl. *focused ion beam*

<sup>2</sup> vom Engl. *current sensing atomic force microscopy* oder *conductive atomic force microscopy*

Das Pellet wurde mit den mit Silber besputterten Oberflächen in eine Vorrichtung aus Aluminium geklemmt. Auf einer Seite wurde ein Golddraht mit eingeklemmt, der zur Kontaktierung der Probe genutzt wurde.



**Abbildung 3.4:** Schematische Darstellung des CS-AFM-Messaufbaus. (a) Klemmvorrichtung und Kontaktierung des Pellets (blau) mit einem Golddraht betrachtet von oben, (b) seitliche Darstellung des Messaufbaus mit AFM-Spitze und (c) Geometrie der Adama-Spitze.

Bild-Aufnahmen der Spitze vor und nach der Messungen wurde mittels REM gemacht (siehe Anhang, Abb. C.7). Der Strom-Scan wurde im Kontaktmodus mit einer Biasspannung von 1,0 V zwischen Spitze und Probe ausgeführt.

Im Anschluss an die CS-AFM-Messung wurde die Messstelle auf der Probe im REM identifiziert und mit Elektronenrückstreubeugung (EBSD)<sup>1</sup> (Zeiss Sigma VP REM, EBSD-Detektor: Oxford Instruments, Beschleunigungsspannung 20 kV, Kippwinkel 70°, Arbeitsabstand 15 mm) untersucht. Bei dieser Methode wird die Probe abgerastert und für jeden Bildpunkt (hier: 100 nm Schrittgröße) ein Beugungsmuster aufgenommen. Darin sind sogenannte Kukuchi-Bänder enthalten, die durch die Beugung an den Gitterebenen zustande kommen. Da die Beugung eigentlich dreidimensional stattfindet, ist das erhaltene Beugungsmuster nur eine stereographische Projektion einer Kugeloberfläche auf eine Ebene [35]. Die Lage der Kukuchi-Bänder darin kann dazu genutzt werden die Orientierung des Gitters zu bestimmen. Die erhaltenen Daten werden mit Hilfe einer Datenbank einer Phase und deren Orientierung an dieser Stelle zugeordnet. Typischerweise werden die dabei erhaltenen Informationen in farbigen Bildern, sogenannten IPF-Bildern<sup>2</sup>, dargestellt, in denen jede Farbe für eine bestimmte Orientierung der dort gefunden Phase steht.

<sup>1</sup> vom Engl. *electron backscatter diffraction*

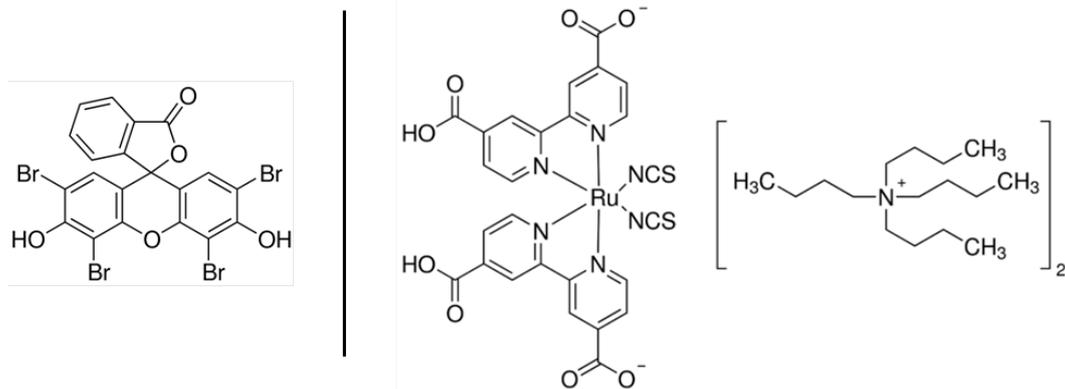
<sup>2</sup> IPF = *inverse pole figure*

Zur Erklärung des Farbschemas werden IPF-Karten neben den Bildern dargestellt. Je nach Symmetrie der betrachteten Phase sehen die Karten unterschiedlich aus. Für kubische und tetragonale Systeme reicht aufgrund der hohen Symmetrie ein Dreieck zur vollständigen Beschreibung aller Orientierungen im Kristall aus [134].

### 3.4 Farbstoffsensibilisierte Solarzellen (DSSCs)

#### 3.4.1 Herstellung der DSSCs

Aus den hergestellten TNO<sub>x</sub>-Pulvern mit unterschiedlichen Nb-Gehalten (0, 2.5, 5, 20 und 30 at%) und Polyethylenglykol (PEG400) wurden durch 20-minütiges Mörsern Pasten hergestellt. Dabei wurde das Pulver in einem Massenverhältnis von 1:3 zum PEG400 eingesetzt. Aus den Pasten wurden Schichten mit einer Fläche von 0,5 x 0,5 cm<sup>2</sup> auf gereinigten FTO-beschichteten Glassubstraten hergestellt. Die Schichten wurden zunächst für 60 min bei 100 °C an Luft getrocknet und anschließend für 60 min ebenfalls unter Luft bei 450 °C gesintert. Die hergestellten Schichten wurden anschließend als Photoanoden in DSSCs verwendet. Als Farbstoffe wurden Eosin Y (EY; 2',4',5',7'-Tetrabromofluorescein, >85%) und N719 (Di-tetrabutylammonium-cis-bis(isothio-cyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II), 95%, NMR) (siehe Abb. 3.5) verwendet.



**Abbildung 3.5:** Chemische Strukturen der verwendeten Farbstoffe Eosin Y (links) und N719 (rechts).

Es wurden zwei Probensets zum Testen der beiden Farbstoffe aus den oben genannten Nb-Gehalten hergestellt. Jede Probe eines Sets wurde für 16 h in einer 0,4 mM EY- oder in einer 0,4 mM N719-Lösung in Ethanol eingetaucht, um den jeweiligen Farbstoff auf der TNO<sub>x</sub>-Oberfläche zu adsorbieren. Im Anschluss wurden die Zellen entsprechend zusammgebaut (vgl. Abb. 1.11). Dabei wurde eine

Iodid-basierte Lösung aus 0,5 M Lithiumiodid (Merck), 0,1 M Iod (99,8%, Roth) und 0,5 M 4-tert-Butylpyridine (96%) in Acetonitril (99,8%) als Elektrolyt und eine ca. 150 nm dicke, gesputterte Platin-Elektrode auf FTO-beschichtetem Glas als Gegenelektrode verwendet.

### **3.4.2 Charakterisierung der DSSCs**

Die Strom-Spannungskurven wurden mit einem EG&G Princeton Applied Research Potentiostat/Galvanostat (Model 273) unter simulierten AM 1.5 G Sonnenlicht mit einer Output-Leistung von  $100 \text{ mW/cm}^2$  aufgenommen. Die elektronischen und ionischen Prozesse in der Solarzelle wurden durch elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) mit einem Solartron 1287A Potentiostaten, gekoppelt mit einem Solartron 1260FRA Impedanz-Analyzer, untersucht. Die Experimente zum Leerlaufspannungsabfall (TOCPVD, siehe Anhang D) wurden von TNO5-Proben mit beiden Farbstoffen aufgenommen. Dazu wurden die Zellen zunächst mit Licht bestrahlt und dann bei Ausschalten der Lichtquelle, der Abfall der Leerlaufspannung in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet. Die Menge an absorbiertem Farbstoff wurde durch UV-Vis-Messungen des desorbierten Farbstoffes in einer 0,1 M NaOH-Lösung in Wasser und Ethanol (1:1, v:v), bestimmt.



## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Synthese von Nb:TiO<sub>2</sub> Nanopartikeln

#### 4.1.1 Mikrostruktur und Phasencharakterisierung der Pulver

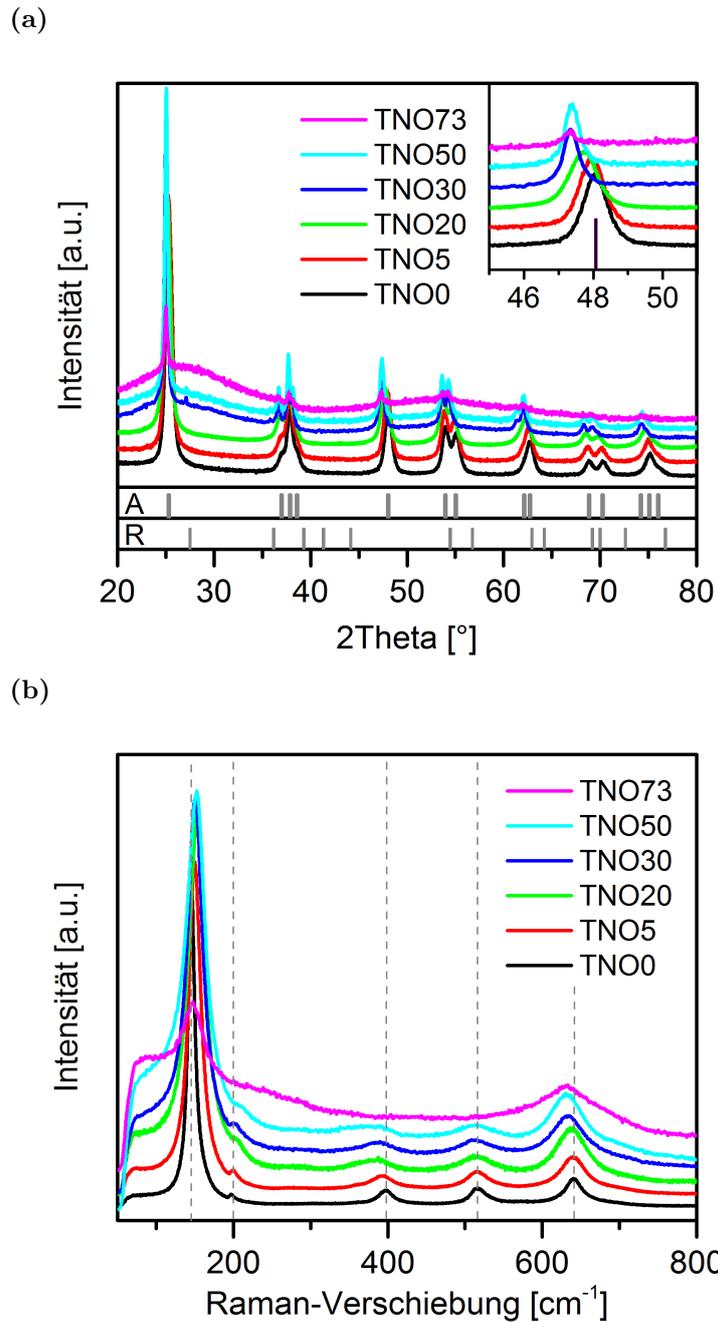
Die TNO<sub>x</sub>-Pulver mit Niob-Gehalten von 0 bis 73 at% wurden durch eine solvothermale Synthese, gefolgt von einem Druckaufschluss, hergestellt. Je nach Nb-Gehalt wurden feine Pulver mit weißer bis blauer Farbe erhalten (vgl. Abb. 4.5 weiter unten). Die Pulver wurden mit Raman-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie (XRD) hinsichtlich der enthaltenen Phasen charakterisiert.

Die Diffraktogramme in Abbildung 4.1 (a) enthalten Referenzen (sogenannte PDFs<sup>1</sup>) des *Internationalen Zentrums für Beugungsdaten* für die TiO<sub>2</sub>-Phasen Anatas und Rutil. Die Raman-Spektren in Abbildung 4.1 (b) enthalten Linien an den Positionen, an denen undotiertes Anatas-TiO<sub>2</sub> Signale aufweisen würde. Ein Vergleich der Diffraktogramme und Spektren mit den Referenzen lässt erkennen, dass die Pulver im Ausgangszustand bis zum höchsten hergestellten Niob-Gehalt fast ausschließlich aus Anatas bestehen. Eine Rietveld-Analyse der XRD-Daten zeigt, dass lediglich in den Proben mit 30 und 50 at% Niob eine geringe Menge Rutil von weniger als 2% enthalten ist. Außerdem sind bei beiden Messmethoden steigende Untergründe mit zunehmendem Nb-Gehalt und Verschiebungen der jeweiligen Signale feststellbar. Die Reflexe in den Diffraktogrammen, exemplarisch gezeigt anhand des Ausschnitts um 48° in Abbildung 4.1 (a), verschieben sich mit steigendem Nb-Gehalt bis 30 at% zu kleineren 2θ-Werten. Darüber hinaus findet keine weitere Verschiebung statt. Im Raman dagegen ist eine Blauverschiebung der E<sub>g</sub>(1)-Bande um 145 cm<sup>-1</sup> zu erkennen, während sich die B<sub>1g</sub>(1)-Bande um 400 cm<sup>-1</sup> und die E<sub>g</sub>(3)-Bande um 640 cm<sup>-1</sup> zu kleineren Wellenzahlen hin verschieben. Die E<sub>g</sub>(1)-Bande und die B<sub>1g</sub>(1)-Bande entsprechen einer reinen Ti-Schwingung des Gitters, während die restlichen Banden O–Ti–O-Schwingungen zugeordnet werden können [135].

Die Verschiebungen in den Raman-Spektren und den Röntgen-Diffraktogrammen, sowie die Blaufärbung der Pulver, werden durch die Substitution von Ti<sup>4+</sup> mit Nb<sup>5+</sup> und den zum Ladungsausgleich gebildeten Defekten, wie Ti<sup>3+</sup> und Leerstellen auf Ti- oder O-Plätzen, hervorgerufen (siehe Kapitel 1.1.3). Einerseits weisen die neu entstehenden Ti–O–Nb-Bindungen im Gitter andere Schwingungsfrequenzen als Ti–O–Ti-Bindungen auf, andererseits weitet sich durch die leicht größeren Ionenradien von Nb<sup>5+</sup> und Ti<sup>3+</sup> (0,64 und 0,67 Å) im Gegensatz zum Ti<sup>4+</sup> (0,61 Å) das Gitter auf [40–42, 81]. Dies ist vermutlich der Grund, warum bei den beiden Banden, die für eine reine Ti-Schwingung stehen, die größte Verschiebung beobachtet werden kann. Ähnliche Verschiebungen in Raman-Spektren und Diffraktogrammen konnten

---

<sup>1</sup> powder diffraction files



**Abbildung 4.1:** Phasencharakterisierung der TNO<sub>x</sub>-Pulver im Ausgangszustand. (a) Röntgendiffraktometrie und (b) Raman-Spektroskopie. Die Referenzen von Anatas (A, PDF #75-2547) und Rutil (R, PDF #78-4189) sind als Balkendiagramm unter dem Diffraktogramm dargestellt. Im Raman-Spektrum sind Referenzen für Anatas als gestrichelte Linien enthalten.

auch Gardecka et al. [11] und De Trizio et al. [136] bei Nb:TiO<sub>2</sub> beobachten. Ab einem gewissen Nb-Gehalt, der im Falle eines vollständig erreichten Gleichgewichts laut Phasendiagramm bei 1400 °C und 20 at% liegt [50], sollte es keinen weiteren Einbau von Niob mehr geben. Die Verzerrung des Gitters würde so groß werden, dass ein weiterer Einbau kinetisch gehemmt ist. Stattdessen sollte eine Entmischung stattfinden und sich neben dem dotierten TiO<sub>2</sub> Mischoxide von Niob und Titan bilden, und zwar zunächst TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und bei noch höherem Gehalt Ti<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>29</sub>. In den vorliegenden Ergebnissen lässt sich allerdings eine kontinuierliche Verschiebung der Reflexe bis 30 at% und Anatas als einzige Phase erkennen (abgesehen von den geringen Rutil-Mengen). Ein Grund dafür könnte sein, dass zwar die eingebaute Menge Niob bei zunehmendem Nb-Gehalt ansteigt, jedoch von den niedrigen Gehalten an bereits nicht das gesamte in der Synthese eingesetzte Niob in das TiO<sub>2</sub>-Gitter eingebaut wird. Da also nur ein Teil des eingesetzten Niobs Titan substituiert, kann auch über den laut Phasendiagramm vorhergesagten 20 at% Niob noch ein weiterer Einbau stattfinden. Es stellt sich die Frage, was mit dem nicht eingebauten Niob passiert. Durch Elementaranalyse der Pulver wurde ausgeschlossen, dass ein Teil des eingesetzten Niobs, beispielsweise beim Waschen der Partikel, entfernt wurde. Das nicht ins Gitter eingebaute Niob muss demnach vom TiO<sub>2</sub> getrennt vorliegen, z.B. als zweite, Nb-reiche Phase. Zu den Raman- und XRD-Messungen würde diese Vermutung passen, da die zweite Phase womöglich nicht kristallin, sondern hauptsächlich amorph vorliegt und damit, abgesehen von einem ansteigenden Untergrund, mit beiden Methoden nicht erfasst werden kann. Wie von Yildizhan et al. [90] beobachtet, könnte sich diese Phase auf der Oberfläche der kristallinen Partikel befinden. Zum Nachweis einer erhöhten Nb-Konzentration auf der Oberfläche kann Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) verwendet werden. Bei der Methode ist zu berücksichtigen, dass nur Signale von wenigen Nanometern der Oberfläche erhalten werden.

Die XPS-Spektren einer undotierten und einer TNO5-Pulverprobe sind in Abbildung 4.2 (a) und (b) abgebildet. Es sind jeweils die gesamten Spektren und die Ausschnitte für die Ti-2p- und Nb-3d-Elektronen dargestellt. Die Positionen der Peaks wurden mit der NIST<sup>1</sup>-Datenbank für XPS verglichen und den Elementen zugeordnet. Die Gehalte für O, C, Cl, Ti und Nb wurden mit Hilfe von Fits aus den Flächen unter den Peaks bestimmt und sind in den Spektren mit angegeben. Im Folgenden werden nur die Nb- und Ti-Spektren diskutiert. Die anderen drei Elemente sind, abgesehen vom Sauerstoff in TiO<sub>2</sub>, auf organische Rückstände und Chlorid aus der Synthese zurückzuführen und primär nicht relevant für die Eigenschaften des Materials.

Die Fits der Ti- und Nb-Peaks wurden außerdem dazu genutzt, den Gehalt an Ti<sup>4+</sup> und Ti<sup>3+</sup>, bzw. möglicher Oxidationsstufen von Nb, zu bestimmen.

---

<sup>1</sup> *National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce*

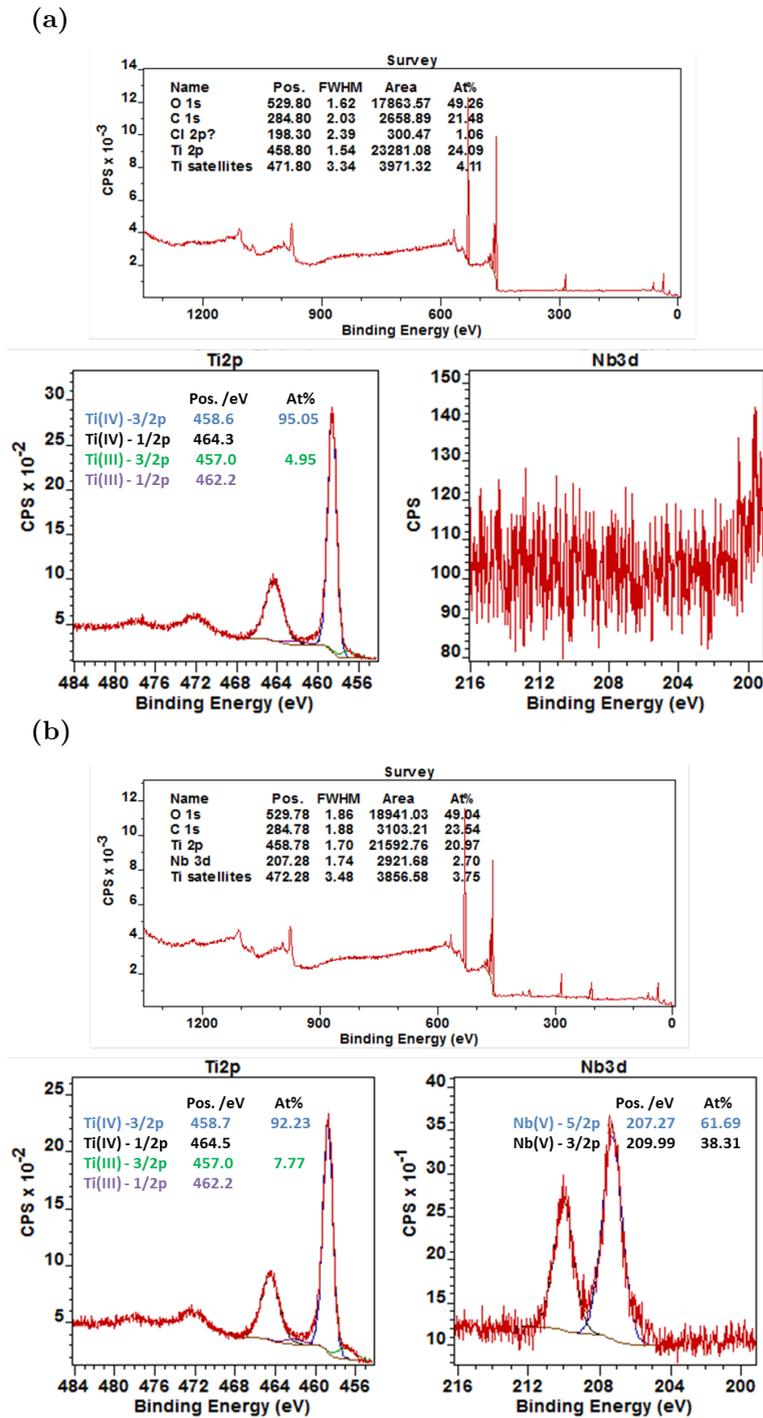


Abbildung 4.2: Untersuchung der Defekte und Elementkonzentrationen auf der Oberfläche von TNO-Nanopartikel mit XPS. (a) TNO0 und (b) TNO5. Es sind jeweils das gesamte Spektrum und die Ausschnitte für Ti-2p und Nb-3d gezeigt.

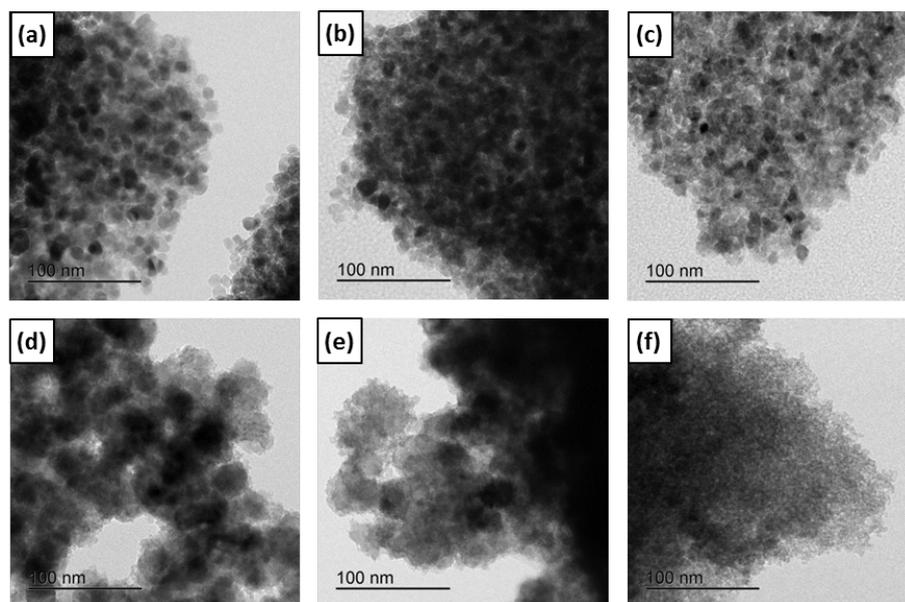
Das Spektrum der undotierten Probe zeigt erwartungsgemäß keinen Peak für Nb. Die Lage der Ti-Peaks beider Proben bei ca. 458 eV spricht dafür, dass es sich um  $\text{Ti}^{4+}$  handelt. In der Vergrößerung der Ti-2p-Peaks lässt sich erkennen, dass die Ti-Peaks eine kleine Schulter bei kleineren Bindungsenergien haben. Diese Schultern werden von  $\text{Ti}^{3+}$  hervorgerufen. Der Anteil an  $\text{Ti}^{3+}$  beläuft sich laut des Fits auf etwa 5 % bei der undotierten Probe und etwa 7,8 % bei TNO5. Hieran kann man erkennen, dass die undotierte Probe bereits durch die Synthese in sauerstoffarmer Umgebung (geschlossener Druck-Aufschlussbehälter) leicht reduziert wurde. Bei 5 at% Niob steigt dieser Anteil zwar an, jedoch steigt er nicht um die 5 %, die an Niob eingesetzt wurden. Es kann sein, dass sich die Defekte eher im Inneren der Partikel anordnen, womit sie mit XPS nicht erfasst werden. Im Inneren könnten sie durch Nb besser stabilisiert werden (vgl. Abbildung 1.3 in Kapitel 1.1.3) [49], wohingegen auf der Oberfläche eher Sauerstoffleerstellen zum Ladungsausgleich dienen. Es könnte auch nur ein Teil des Niobs eingebaut worden sein und der Rest, wie bereits vermutet, als amorphe Phase vorliegen. Im XRD zeigt sich die amorphe Phase zwar erst bei sehr hohen Gehalten, allerdings heißt das nur, dass sie dort in ausreichendem Maße vorliegt, dass sie durch einen hohen Untergrund im XRD sichtbar wird. Auch bei niedrigen Gehalten könnte eine amorphe Phase auftreten, aber in so geringer Konzentration, dass sie auf den Untergrund im XRD keinen Einfluss hat.

Weiterhin kann man aus den Konzentrationen der einzelnen Elemente das Verhältnis von Nb zu Ti auf der Partikeloberfläche bestimmen. Wäre Niob homogen verteilt, würde man für die TNO5-Probe genau die eingesetzten 5 % erwarten. Das berechnete Verhältnis auf der Oberfläche beträgt allerdings 11,4 %. Diese Messung ist somit der Beweis, dass Niob nicht homogen verteilt vorliegt und sich in größerer Konzentration auf der Oberfläche befindet. Davon ausgehend, dass alle Proben bei der Synthese gleich stark reduziert werden, würde die Anreicherung von Niob auf der Oberfläche auch erklären, warum auf der Oberfläche bei TNO5 nicht genau 5 % mehr  $\text{Ti}^{3+}$  nachgewiesen wurden, als bei der undotierten. Wenn ein Teil des Niobs nicht eingebaut ist, muss dessen Ladung im Gitter auch nicht ausgeglichen werden und es bildet sich insgesamt weniger  $\text{Ti}^{3+}$ .

Über die Anreicherung von Niob bzw. eine Segregation von Ti und Nb wird in anderen Arbeiten verschiedenes berichtet. Lui et al. [41] haben ebenfalls solvothermal synthetisierte TNO-Nanopartikel untersucht, die in etwa 4 nm groß waren, und beschrieben eine homogene Verteilung von Niob in den hergestellten Pulvern ohne weitere Nachbehandlung. Im Gegensatz dazu haben Ruiz et al. [137] festgestellt, dass bei gesinterten Proben nur ein Teil des Niobs tatsächlich Titan im Gitter substituiert, während das restliche Niob segregierte und entweder eine Niobreiche Oberfläche oder die Phase  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  bildete. Die Bildung dieser Phase hängt maßgeblich von den Synthesebedingungen ab (Temperaturen  $>600^\circ\text{C}$ ). Lui et al. verwendeten nur eine maximale Temperatur von  $150^\circ\text{C}$  und konnten vermutlich

aufgrund der Temperatur und der kleineren Partikelgröße eine solche Segregation nicht beobachten. In dieser Arbeit wurden mit 240 °C etwas höhere Temperaturen verwendet. Diese scheinen bereits ausreichend zu sein, um eine Segregation hervorzurufen, sind jedoch vermutlich nicht hoch genug, die zweite, Nb-reiche Phase zu kristallisieren.

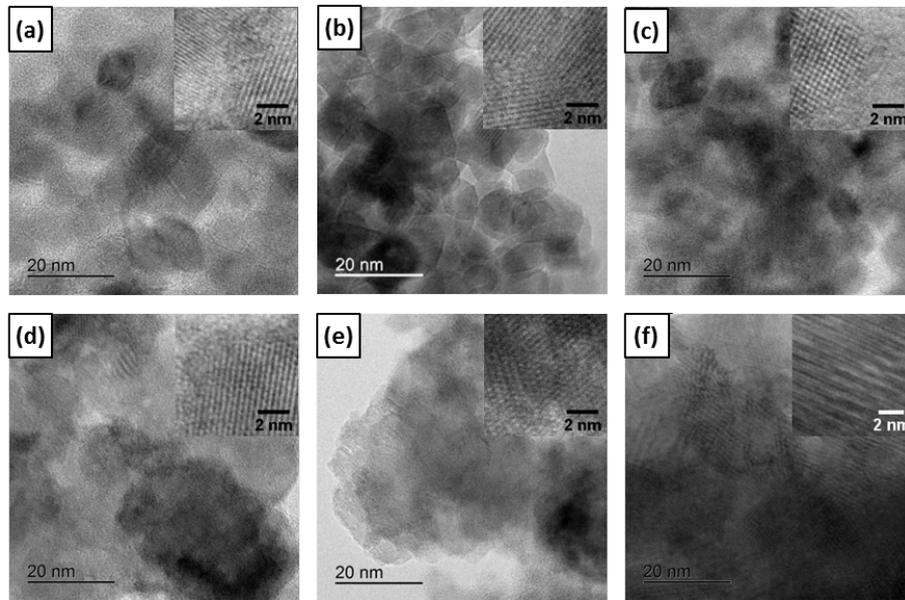
Um die Anreicherung weiter zu untersuchen wurden die Mikrostrukturen der Pulver mit Elektronenmikroskopie untersucht. Die Abbildung 4.3 zeigt die TEM-Aufnahmen von TNO<sub>x</sub>-Pulvern mit  $x = 0, 5, 20, 30, 50$  und 73 at%. Hochauflösende TEM-Aufnahmen sind in Abbildung 4.4 zu finden.



**Abbildung 4.3:** Transmissions-Elektronenmikroskopische Aufnahme von TNO<sub>x</sub>-Pulvern wie synthetisiert. (a)TNO<sub>0</sub>, (b)TNO<sub>5</sub>, (c)TNO<sub>20</sub>, (d)TNO<sub>30</sub>, (e) TNO<sub>50</sub> und (f) TNO<sub>73</sub>.

Die hergestellten Pulver bestehen laut den TEM-Aufnahmen primär aus einzelnen, annähernd sphärischen Nanopartikeln. Bis 20 at% Niob haben die Nanopartikel eine Größe um 15 nm, bei Nb-Gehalten darüber steigt die Partikelgröße zunächst an (in etwa 30 nm bei TNO<sub>30</sub>) und fällt dann wieder auf z.T. kleiner als 10 nm bei TNO<sub>73</sub> ab. Auf den hochauflösenden TEM-Bildern sind die Gitterebenen der kristallinen Partikel erkennbar. Mit steigendem Niob-Gehalt werden die Ränder der Partikel unregelmäßiger und insbesondere bei TNO<sub>73</sub> sind nur noch vereinzelt kristalline Partikel zu erkennen (*Anmerkung:* Es wurden mehr Aufnahmen, als nur die abgebildete ausgewertet.). Die wenigen vorhandenen kristallinen Partikel bei den höheren Gehalten sind dafür deutlich größer als der amorphe Rest (vgl. dazu auch die Kristallitgrößen, die mit einer Rietveld-Anpassung aus den XRD-Daten

bestimmt wurden, Tabelle 4.1 im folgenden Unterkapitel). Diese Beobachtung deckt sich mit den XRD- und Raman-Ergebnissen, bei denen festgestellt wurde, dass mit steigendem Nb-Gehalt ein größerer amorpher Anteil in den Pulvern im Ausgangszustand enthalten ist.



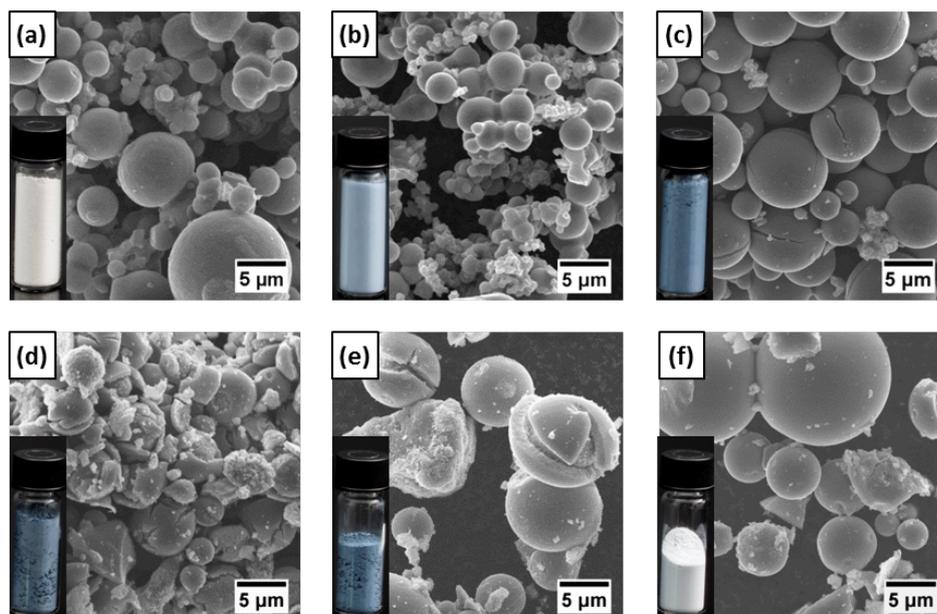
**Abbildung 4.4:** Hochauflösende TEM-Aufnahmen von TNO<sub>x</sub>-Pulvern mit unterschiedlichen Nb-Gehalten. (a) TNO<sub>0</sub>, (b) TNO<sub>5</sub>, (c) TNO<sub>20</sub>, (d) TNO<sub>30</sub>, (e) TNO<sub>50</sub> und (f) TNO<sub>73</sub>. Die Gitterebenen sind in den Einschüben in jedem Bild erkennbar.

Die REM-Aufnahmen der TNO<sub>x</sub>-Pulver im Ausgangszustand sind in Abbildung 4.5 abgebildet. Fotos der entsprechenden Pulver sind in die Abbildung mit eingearbeitet. Bis TNO<sub>30</sub> werden die Pulver zunehmend intensiver blau, bis TNO<sub>50</sub> bleibt die Farbe in etwa gleich und darüber hinaus (TNO<sub>60</sub>-TNO<sub>73</sub>) sind die Pulver hell blau gefärbt. Die im TiO<sub>2</sub>-Kristall gebildeten Defekte, wie Ti<sup>3+</sup> und Leerstellen absorbieren das sichtbare Licht teilweise und resultieren in der blauen Farbe. Die plötzliche Farbänderung ab 60 at% ist vermutlich auf den hohen amorphen Anteil zurückzuführen.

Die REM-Aufnahmen zeigen, dass sich die einzelnen Nanopartikel zur Minimierung der Oberflächenenergie zu kugelförmigen Aggregaten mit einer Größe von 2-10 μm zusammenlagern. Bei den TNO<sub>20</sub>-Pulvern bilden sich Risse in den Mikrokugeln aus. Zwischen 30 und 50 at% Niob sind Mikrokugeln erkennbar, die eine aufgeplatze und sich ablösende Schale zeigen. Bei noch höheren Gehalten über 60 at% bis zum höchsten hergestellten Niob-Gehalt von 73 at% ist keine Kern-Schale-Struktur mehr

zu erkennen<sup>1</sup>. Es sieht lediglich so aus, als wären die Oberflächen der Kugeln dichter gepackt (vgl. auch Anhang, Abb. A.2, REM Aufnahme einer durchgebrochenen TNO60-Mikrokugel).

Die Struktur der Mikrokugeln scheint sich also in zwei Schritten zu verändern. Bis TNO20 gibt es einfache Mikrokugeln, möglicherweise mit einer Schale, die so dünn ist, dass sie nicht aufplatzt und deshalb nicht sichtbar ist, ab TNO30 platzen die Schalen auf und ab TNO60 sind wieder einfache Mikrokugeln zu erkennen.



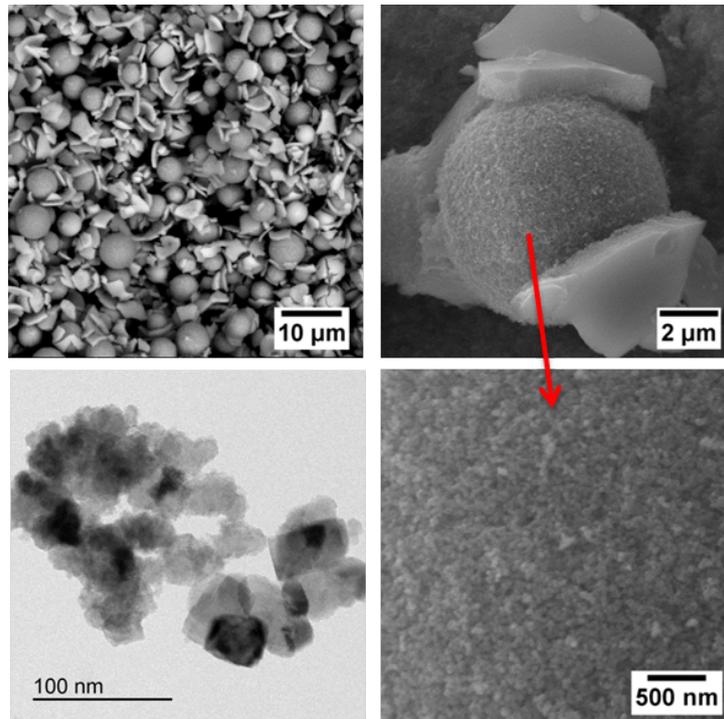
**Abbildung 4.5:** Raster-Elektronenmikroskopische Aufnahme von TNO<sub>x</sub>-Pulvern wie synthetisiert. (a) TNO<sub>0</sub>, (b) TNO<sub>5</sub>, (c) TNO<sub>20</sub>, (d) TNO<sub>30</sub>, (e) TNO<sub>50</sub> und (f) TNO<sub>73</sub>.

Die Kern-Schale-Struktur der mittleren Gehalte ist am Beispiel einer TNO<sub>30</sub>-Probe in Abbildung 4.6 nochmals genauer gezeigt. Dabei lässt sich erkennen, dass es eine Hierarchie in den Kern-Schale-Strukturen gibt. Die Nanopartikel sind zunächst zu kleineren, ebenfalls annähernd kugelförmigen Partikeln aggregiert; diese wiederum lagern sich zu den Kern-Schale-Strukturen zusammen.

Die aufgebrochene Kern-Schale-Struktur von TNO<sub>30</sub> ermöglichte es außerdem mit Hilfe von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX)<sup>2</sup> des Kerns und der Schale einer einzelnen Mikrokugel (Anhang, Abbildung A.3) nachzuweisen, dass die Schale im Vergleich zum Kern Niob-reich ist.

<sup>1</sup> Zur Übersichtlichkeit sind die REM-Aufnahmen der TNO<sub>40</sub>, TNO<sub>60</sub> und TNO<sub>66</sub>-Proben im Anhang abgebildet, da sich strukturell kaum von TNO<sub>50</sub> bzw. TNO<sub>73</sub> unterscheiden.  
<sup>2</sup> vom Engl. *energy dispersive x-ray spectroscopy*

Die Ergebnisse demonstrieren, dass eine Segregation von Ti und Nb beziehungsweise eine Anreicherung von Niob auf der Oberfläche eintritt, wie bereits in anderen Arbeiten beobachtet werden konnte [11, 90, 136]. Auch DFT-Berechnungen von Nb-dotiertem  $\text{TiO}_2$  [14] konnten zeigen, dass Niob beim Einbau in Titandioxid in hohen Konzentrationen dazu neigt, Cluster zu bilden und so die Segregation begünstigt wird.



**Abbildung 4.6:** Mikrostruktur von TNO30-Pulvern. Die Pulver bestehen aus Kern-Schale-Mikrokugeln. (a,b,d) zeigt REM-Aufnahmen in verschiedenen Vergrößerungen, die den hierarchischen Aufbau der Mikrokugeln demonstrieren. Die Schalen der Kugeln sind aufgebrochen. (c) TEM-Aufnahme der Nanopartikel, aus denen die Mikrokugeln aufgebaut sind. Es sind Partikel mit regelmäßigeren und unregelmäßigeren Rändern zu erkennen. Diese könnten ein Hinweis auf Unterschiede der Nanopartikeln sein, aus denen der Kern bzw. die Schale aufgebaut sind.

Um die Bildung der Mikrokugeln besser zu verstehen, wurden außerdem Proben mit kürzeren Syntheszeiten im Druckaufschlussbehälter hergestellt. Die Bildung der Mikrokugeln konnte bereits bei Einsetzen der Kristallisation nach wenigen Stunden im Druckaufschlussbehälter beobachtet werden, wie anhand von XRD- und REM-Messungen (siehe Anhang, Abbildung A.7) erkennbar ist. Auch die Kern-Schale-Struktur konnte bereits nach wenigen Stunden (erstmalig ab 6 h) beobachtet werden. Folglich wurde die Bildung der Mikrokugeln nicht erst durch lange Syntheszeiten hervorgerufen, sondern entsteht ab dem Einsetzen der Kristallisation.

An dieser Stelle sollte außerdem angemerkt werden, dass nicht nur im Elektronenmikroskop durch den Kern-Schale-Aufbau Inhomogenitäten beobachtet werden konnte. Bereits makroskopisch bildet sich in der Synthese ein Rohprodukt aus, das aus mehreren Schichten mit unterschiedlicher Struktur besteht (siehe Anhang, Abbildungen A.4 bis A.6). Die einzelnen Schichten konnten anhand von Raman-Messungen als Anatas mit amorphem Anteil identifiziert werden. Der Nb-Gehalt scheint in der Schicht, die ausschließlich aus Mikrokugeln besteht, höher zu sein, als in dem Plättchen-Bereich. Ansonsten sind alle Bereiche gleichermaßen aus einzelnen Nanopartikeln aufgebaut. In den Experimenten wurde das Produkt fein gemörsert weiter verwendet, da ein gleichbleibendes Vorgehen bei allen Nb-Gehalten wichtig ist, damit die Resultate untereinander vergleichbar sind.

Die Bildung von Mikrokugel-Aggregaten aus Nanopartikeln ist nicht nur für Titandioxid, sondern auch für andere Metalloxide und Materialien wie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{SnO}_2$  und  $\text{ZnSe}$  bekannt [92, 94, 131, 138, 139] und wird häufig sogar angestrebt, da sie aufgrund der großen Oberfläche für bestimmte Anwendungen besonders attraktiv sind. Auch Nb-dotierte Mikrokugeln sind bereits vereinzelt hergestellt worden. Yang et al. [140] haben Nb-dotierte  $\text{TiO}_2$ -Mikrokugeln mit durchschnittlich  $0,5\ \mu\text{m}$  Durchmesser hergestellt. Sie zeigten eine glatte Oberfläche und waren porös. Auch Kong et al. [141] haben ähnliche poröse Nb: $\text{TiO}_2$ -Mikrokugeln für photokatalytische Anwendungen hergestellt. Liu et al. [17] stellten hochporöse, hierarchisch aufgebaute Mikrokugeln aus Nb: $\text{TiO}_2$  mit sternförmig nach außen ragenden Stäbchen für die Anwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen her. In all diesen Arbeiten wurden maximal 10 mol% Niob eingesetzt. Es ist außerdem eine Arbeit bekannt, in der Mikrokugeln mit Ti- und Nb-Oxiden in einem Verhältnis von 1:2 hergestellt wurden [142], was in etwa der beschriebenen TNO66-Probe entspricht. Die Autoren dieser Arbeit beschreiben zwar, sie hätten hierarchische Kern-Schale-Strukturen aus  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiNb}_2\text{O}_7$  hergestellt, allerdings ist in deren elektronenmikroskopischen Aufnahmen keine Kern-Schale-Struktur zu erkennen. Auch werden weder die angeblich vorliegende Hierarchie erläutert, noch beschrieben, warum es sich um Kern-Schale-Strukturen handeln soll und wie sich Kern und Schale unterscheiden. Die Strukturen werden dort für den Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien genutzt.

Allgemein wird der Mechanismus zur Bildung von Mikrokugeln in der Literatur beschrieben mit simultanem Wachstum und Agglomeration von Nanokristallen [38, 143]. Die starke Van-der-Waals-Anziehung zwischen den Nanopartikeln führt zu der sofortigen Agglomeration der Partikel nach deren Bildung, gefolgt von Ostwaldreifung, wodurch die Partikel und Agglomerate weiter wachsen. Kern-Schale-Strukturen sind bisher meist aus zwei unterschiedlichen Materialien hergestellt worden, von denen eines deutlich edler ist als das andere, wie z.B.  $\text{TiO}_2$ -Kugeln mit einer Schale aus Au-Nanopartikeln [93]. Die Bildung dieser Strukturen

lässt sich deshalb nicht direkt mit den hier beschriebenen Strukturen vergleichen. Allerdings könnte man im Bildungsmechanismus eventuell Parallelen zu den Eigelb-Schale-Strukturen herstellen, wie sie für  $\text{TiO}_2$  bereits beschrieben wurden. Deren Bildung wird auf ein teilweises Auflösen des Kerns, gefolgt von einer Verdichtung der Schale durch Rekristallisation, zurückgeführt [80]. Auch wenn sich der Kern hier nicht auflöst, wird die Schale eventuell durch einen ähnlichen Prozess verdichtet. Allerdings deuten die Ergebnisse der XRD- und TEM-Messungen auch darauf hin, dass die Nb-reiche Schale gar nicht kristallin, sondern hauptsächlich amorph ist. Da mit steigendem Nb-Anteil die Partikel kleiner werden und gleichzeitig der amorphe Anteil steigt, scheinen die amorphen Partikel deutlich kleiner zu sein als die kristallinen. Kleinere Partikel lassen sich dichter packen als große, weshalb die dichtere Schale auch durch die Partikelgröße zustande kommen könnte. Im folgenden Kapitel wurde anhand von Untersuchungen der spezifischen Oberfläche und der Porenverteilung ausführlicher untersucht, wie die Mikrokugeln aufgebaut sind und wie sich die Partikelgrößen und die Kristallitgrößen der Pulver unterscheiden.

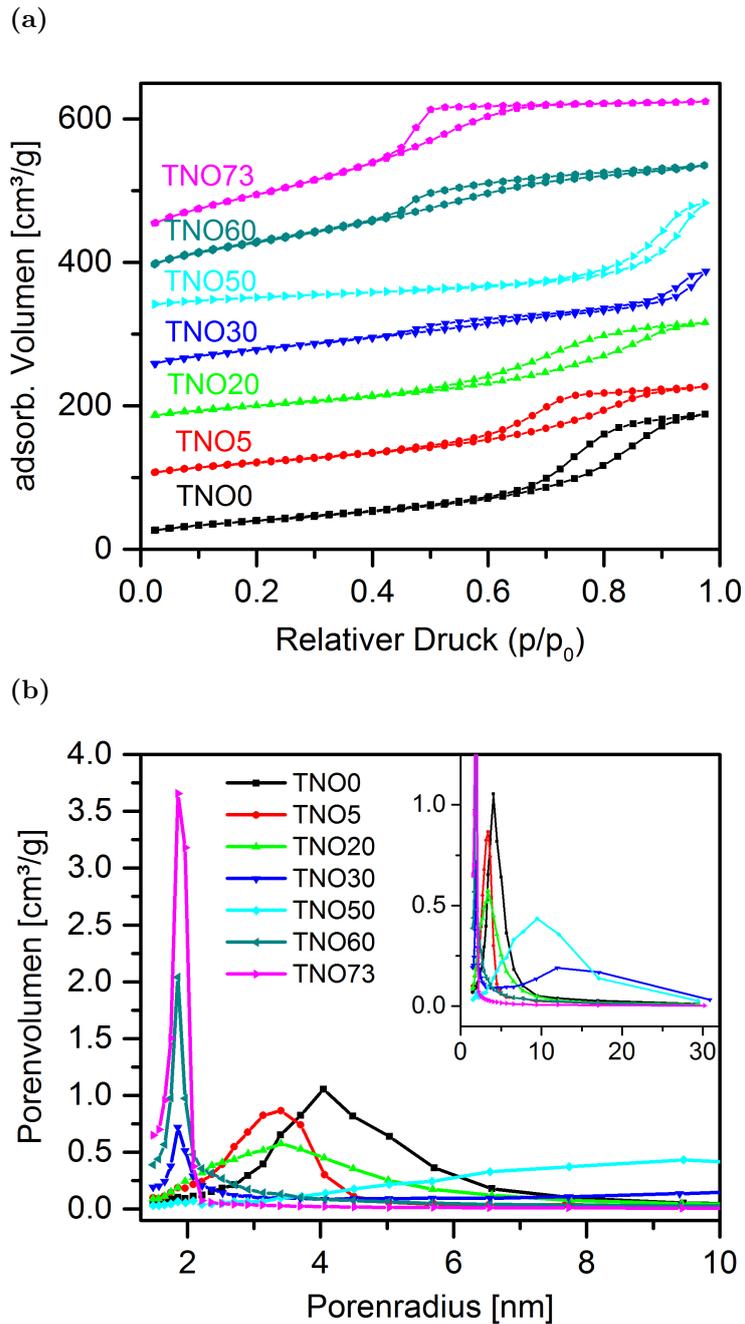
### 4.1.2 Spezifische Oberfläche und Porengrößenverteilung

Die Partikelgrößen und Porengrößenverteilung der Pulver wurden mit Stickstoff-Adsorptionsmessungen nach der BET-Methode untersucht. Abbildung 4.7 (a) und (b) zeigen die Isothermen und Porengrößenverteilung der Pulver mit 0, 5, 20, 30, 50, 60 und 73 at%. Die Adsorptions- und Desorptionsisothermen wurden nach der IUPAC<sup>1</sup>-Nomenklatur klassifiziert. Es wurden Typ-IV-Isothermen mit H1-Hysteresen für alle Nb-Gehalte festgestellt. Diese Klassifizierung spiegelt wider, dass die Proben mesopöros sind und zylindrische Porenkanäle enthalten oder aus Agglomeraten aufgebaut sind, die aus annähernd gleichmäßig aufgebauten kugelförmigen Partikeln bestehen [144]. Die Porengrößen der Pulver bis 20 at% reichen von 2 bis 8 nm mit einem Maximum in der Verteilung bei 4-5 nm. Bei TNO30 und TNO50 bildet sich dagegen eine bimodale Verteilung aus, wobei der Peak um 2 nm bei TNO50 kaum ausgeprägt ist. Der zweite Peak bei beiden Proben erstreckt sich bis zu Porengrößen mit einem Radius von 30 nm. Bei Gehalten über 50 at% Niob bleibt lediglich das eine Maximum bei 2 nm übrig.

Das Porenvolumen und die Porenradien, die durch Anwendung des BJH-Modells aus den Isothermen erhalten wurden, sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die Tabelle beinhaltet auch die spezifischen Oberflächen SSA und die daraus berechneten, gemittelten Partikelgrößen  $d_{BET}$ . Zum Vergleich der berechneten Partikelgrößen wurden die durch Rietveld-Anpassung der XRD-Daten erhaltenen Kristallitgrößen ebenfalls aufgeführt.

---

<sup>1</sup> *International Union of Pure and Applied Chemistry*



**Abbildung 4.7:** Analyse der Partikel- und Porengrößen von TNO<sub>x</sub>-Pulver mit der BET-Methode. (a) Stickstoff-Isothermen von TNO<sub>x</sub>-Mikrokugelpulvern und (b) aus dem BJH-Modell erhaltene Porengrößenverteilung der entsprechenden Mikrokugel-Pulver.

Dabei ist zu beachten, dass die Isothermen in Abbildung 4.7 nur jeweils von einer Probe, die Oberflächen dagegen mit der deutlich schnelleren 5-Punkt-Messmethode an jeweils drei Proben, bestimmt wurden. Die Daten zur Oberfläche und den Partikelgrößen weiterer Nb-Gehalte sind im Anhang in Tabelle A.1 zu finden.

**Tabelle 4.1:** Übersicht der Ergebnisse der BET-Messungen. SSA = Spez. Oberfläche,  $V_{\text{pore}}$  = Gesamtes Porenvolumen, PR = Porenradius,  $d_{\text{BET}}$  = gemittelte Partikelgröße dreier Proben, berechnet nach Gleichung 25 und  $d_{\text{XRD}}$  = mit XRD bestimmte Kristallitgröße.

TNO <sub>x</sub>	SSA [m <sup>2</sup> /g]	$V_{\text{pore}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	PR [nm]	$d_{\text{BET}}$ [nm]	$d_{\text{XRD}}$ [nm]
TNO0	146 ± 1	0,29	4,1	11 ± <1	14
TNO5	146 ± 5	0,22	3,1	11 ± <1	14
TNO20	157 ± 3	0,23	3,4	10 ± <1	15
TNO30	118 ± 1	0,20	1,9	13 ± <1	27
TNO50	169 ± 44	0,23	6,5	10 ± 3	30
TNO73	385 ± 59	0,29	18,5	4 ± 1	28

Die Oberflächen, der Porenradius und die berechneten Partikelgrößen der Pulver bis 20 at% sind sehr ähnlich zueinander. Ab TNO30 ist ein Abfall der Oberfläche erkennbar, ab TNO50 erneut ein deutlicher Anstieg. Die TNO73-Probe weist sogar eine fast 3-mal so hohe Oberfläche auf wie die Proben mit niedrigen Nb-Gehalten (ca. 390 m<sup>2</sup>/g zu ca. 150 m<sup>2</sup>/g). Die aus den Oberflächen berechneten Partikelgrößen wurden mit den Kristallitgrößen aus den XRD-Messungen verglichen. Bei den kleineren Gehalten bis ca. 20 at% sind die Werte noch in etwa vergleichbar. Ab TNO30 zeigt sich dagegen eine starke Differenz. Die Kristallitgrößen steigen auf etwa 30 nm an, während die berechneten Partikelgrößen auf bis zu 4 nm fallen. Die Tendenzen in den BET-Ergebnissen und die Diskrepanzen zwischen den Partikel- und Kristallitgrößen können mit der Mikrostruktur und den vorhandenen Phasen erklärt werden. Die Oberfläche und die daraus berechneten Partikelgrößen spiegeln wider, was bereits in den TEM-Bildern beobachtet wurde. Die niedrigen Gehalte zeigen ähnliche Partikelgrößen, in den TNO30-Proben wachsen die Partikel an, und bei TNO73 gibt es einen deutlichen Abfall. Der Unterschied zu den Kristallitgrößen lässt sich damit erklären, dass in den Diffraktogrammen nur der kristalline Anteil Signale liefert, während bei der BET-Methode sowohl kristalline, als auch amorphe Anteile berücksichtigt werden. Anhand der Phasen und Strukturanalyse wurde bereits festgestellt, dass es einen stark zunehmenden amorphen Anteil in den Proben ab TNO30 gibt, der offenbar deutlich kleinere Partikel ausbildet (vgl. Abb. 4.3 (f)). Außerdem muss berücksichtigt werden, dass die BET-Methode mehrere Annahmen

und Vereinfachungen beinhaltet, die in der Realität nicht zutreffen. Die Adsorption von Stickstoff kann beispielsweise nur auf frei zugänglichen Oberflächen erfolgen. In stark agglomerierten oder aggregierten Proben geht deshalb schon ein Teil der Oberfläche verloren. Dies bedeutet allerdings, dass die wahren Oberflächen noch größer wären und würde damit die Differenz zwischen den berechneten Partikelgrößen und den Kristallitgrößen weiter vergrößern.

Auch in Gleichung (25), die zur Berechnung der BET-Partikelgrößen benutzt wurde, werden mehrere Vereinfachungen verwendet. Die Dichte von Anatas wurde als konstant angenommen, da Anatas in den Pulvern im Ausgangszustand als einzige kristalline Phase identifiziert wurde und es sehr schwierig ist von dem amorphen Anteil eine Dichte abzuschätzen. In Wirklichkeit ändert sich die Dichte durch den Einbau von Niob aber. Außerdem wird in der Gleichung die Annahme getroffen, dass es sich bei den Partikeln um perfekte Kugeln handelt, in Wirklichkeit sind die Partikel aufgrund ihrer tetragonalen Kristallstruktur aber keine perfekten Kugeln. Die bestimmten Oberflächen und Partikelgrößen sind damit nur eine Näherung. Der Vergleich zeigt allerdings, dass diese Näherungen Werte liefern, die mit den beobachteten Partikeln in den TEM-Bildern in etwa übereinstimmen.

Auch die Porenvolumen und -radien lassen sich anhand der Struktur erklären. Die Proben zwischen 20 und 50 at% Niob weisen eine Kern-Schale-Struktur auf. Vermutlich wird die Schale mit zunehmendem Niob-Gehalt immer dicker, da mehr Niob zur Verfügung steht, welches nicht mehr in das  $\text{TiO}_2$ -Gitter eingebaut werden kann. Bei den XPS-Ergebnissen wurde bereits die Anreicherung von Niob auf der Oberfläche von TNO5 festgestellt. Die Schale scheint sich also bereits bei diesem Gehalt zu bilden und wird vermutlich mit zunehmendem Nb-Gehalt dicker. Die Schale der TNO30-Kugeln ist dann schon so dick und dicht gepackt, dass sie beginnt aufzuplatzen. Die dichte Schale führt zu einer starken Verringerung der Oberfläche. Ab den TNO50-Pulvern ist dagegen bereits ein so hoher Anteil amorphen Materials enthalten, dass die Porenvolumen und -radien wieder ansteigen. Der amorphe Anteil kann sich sowohl auf den Oberflächen der Mikrokugeln befinden, als auch in den anderen Lagen, die sich bei der Synthese bildeten (vgl. Anhang, Abb. A.4). Auch wenn in den einzelnen Schichten überall Anatas nachgewiesen werden konnte, so ist auch hier ein amorpher Untergrund erkennbar. Diese anderen Lagen sind demnach vermutlich, ebenso wie die Mikrokugeln, eine Mischung aus Anatas-Kristalliten mit kleineren amorphen Partikeln dazwischen.

### 4.1.3 Fazit

Es wurden TiO<sub>2</sub>-Nanopartikelpulver mit bis zu 73 at% Niob-Zusatz hergestellt. Bis zu den hohen Gehalten wurde in den Pulvern im Ausgangszustand nahezu ausschließlich Anatas festgestellt, allerdings mit einem steigendem amorphen Anteil mit zunehmendem Nb-Gehalt.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen, dass die Pulver aus ca. 5-30 nm großen Partikel bestehen, die zu Mikrokugeln mit einer Größe von 2-10 µm aggregiert sind. An den Verschiebungen der Banden und Reflexe in den Raman-Spektren und Röntgendiffraktogrammen ist zu erkennen, dass zumindest ein Teil der Ti<sup>4+</sup>-Ionen im Gitter durch Nb<sup>5+</sup> substituiert wird. Die Verschiebungen resultieren aus der Aufweitung des TiO<sub>2</sub>-Gitters durch die zum Ladungsausgleich gebildeten Defekte. Mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie konnte eine Anreicherung von Niob auf der Oberfläche der Partikel nachgewiesen werden.

Ab TNO20 bildet sich eine hierarchische Kern-Schale-Struktur in den Mikrokugeln aus, erkennbar an der aufplatzenden Schale in den REM-Aufnahmen. Die Schale ist im Vergleich zum Kern Niob-reich. Diese Art von Kern-Schale-Struktur mit Niob-reicher Schale wurde bisher in keiner anderen Arbeit beobachtet. Auch bei den Nb-Gehalten unter 20 at% ist die Bildung einer Schale aufgrund der XPS-Ergebnisse sehr wahrscheinlich. Ab TNO60 ist keine dicke Schale mehr vorhanden, sondern lediglich eine dichter gepackte Oberfläche. Ab diesem Gehalt ändert sich auch die Farbe der Pulver von dunkelblau auf hellblau. Dieser Sprung ist ein weiteres Zeichen dafür, dass hier ein großer Anteil einer nicht kristallisierten Phase, möglicherweise TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, vorliegt.

Die Ergebnisse der BET-Messungen und der Porengrößenverteilung passen sehr gut zu den beschriebenen Strukturen. Ein starker Anstieg der Oberfläche von niedrigen zu hohen Gehalten und der Vergleich der berechneten Partikelgrößen mit den Kristallitgrößen aus XRD-Messungen und den TEM-Aufnahmen sind ebenfalls Indizien für den großen amorphen Anteil in den Pulvern.

Die hergestellten Pulver sollten sich aufgrund der kleinen Primärpartikelgröße und des Zusatzes von Niob für die Verwendung in transparent leitfähigen Anwendungen und Solarzellen eignen. Da bei solchen Schichten in der Regel eine Nachbehandlung angewendet wird, stört der amorphe Anteil vorerst nicht, da die Möglichkeit besteht, dass dieser bei der Nachbehandlung auskristallisiert.

Der Einsatz der Pulver in Schichten wurde im folgenden Kapitel 4.2 untersucht. Da nur transparente Schichten erreicht werden können, wenn die Partikelgröße so klein ist, dass keine Lichtstreuung stattfindet, wurden die Aggregate durch eine mechanische Behandlung in einer Kugelmühle aufgebrochen. Dadurch findet auch eine Durchmischung der Nb-armen und Nb-reichen Partikel statt, die sich möglicherweise positiv auf den Widerstand auswirken könnte. Um den Einfluss der Mikrostruktur auf die elektrischen Eigenschaften weiter zu untersuchen, wurden in

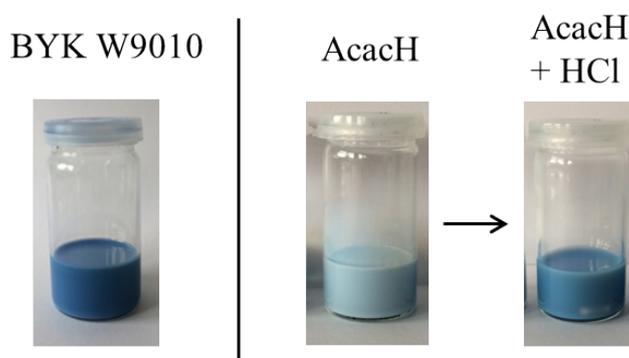
Kapitel 4.3 Pellets aus den Pulvern hergestellt und verschiedenen Nachbehandlungen unterzogen. Die Nachbehandlung der Pellets kann Aufschluss darüber liefern, welche Phasen aus dem amorphen Anteil gebildet werden, und in wie weit diese die Leitfähigkeit beeinflussen.

Als weitere Anwendung wurden die Mikrokugeln für Photoanoden von farbstoffsensibilisierten Solarzellen getestet (Kapitel 4.4). Die Mikrokugeln können aufgrund der Mesoporesität effektiv Licht streuen und bieten gleichzeitig eine große Oberfläche um den Farbstoff zu adsorbieren. Außerdem soll die Dotierung mit Niob die Leitfähigkeit des Materials erhöhen. Beides kann dazu beitragen den Wirkungsgrad der Solarzelle zu steigern.

## 4.2 Schichten aus TNO<sub>x</sub>-Pulvern

### 4.2.1 Oberflächenmodifikatoren und Stabilität von Dispersionen

Anhand von Vorversuchen (siehe Kap. 3.2.1) wurde ermittelt, dass sowohl BYK W9010, als auch AcacH als OFM zur Stabilisierung von TNO5 geeignet sind. Auf diesen Erkenntnissen basierend wurden Dispersionen mit einem höheren Feststoffgehalt als in den Vorversuchen hergestellt. Abbildung 4.8 zeigt Fotos solcher TNO5-Dispersionen. Die Proben wurden vor dem Fotografieren leicht gekippt, sodass man den Ablauf am Glas beobachten kann. Die BYK W9010-Dispersion war trotz der tiefblauen Farbe nicht trüb. Sie lief klar an der Glaswand ab und wies eine sehr niedrige Viskosität (vergleichbar mit Wasser) auf. Die AcacH-Dispersion war dagegen etwas weniger stark blau gefärbt und zeigte eine leichte Trübung. Dennoch lief sie klar an der Glaswand ab und war relativ niedrig-viskos.



**Abbildung 4.8:** Stabilität von Dispersionen am Beispiel von TNO5-Dispersionen mit BYK W9010 und Acetylaceton. Die Gläschen wurden vor dem Fotografieren leicht hin und her gekippt, um das Ablaufverhalten an der Glaswand festzuhalten.

BYK W9010 kann in wasserfreien Dispergiermitteln angewendet werden und bedarf keinerlei weiterer Zusätze wie Säuren oder Basen<sup>1</sup>. Bei den AcacH-Proben musste zusätzlich eine Säure, wie z.B. Salzsäure zugegeben werden, weshalb hier eine Mischung aus IPE und H<sub>2</sub>O als Dispergiermittel anstelle von reinem IPE eingesetzt wurde.

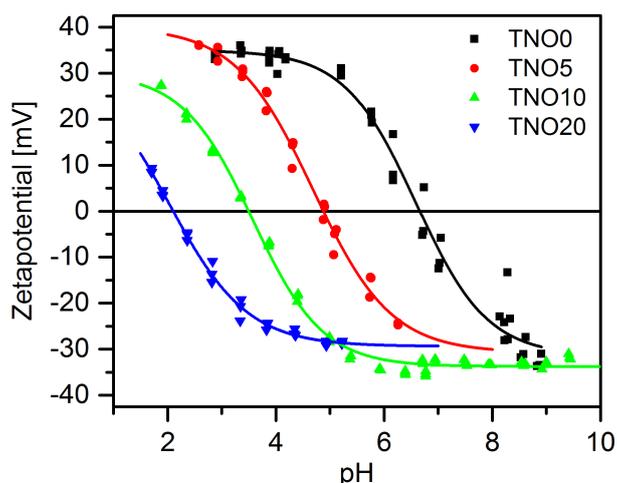
Außerdem konnten BYK W9010-Dispersionen mit einem höherem Feststoffgehalt von 25 Gew% angesetzt werden. Bei den AcacH-Dispersionen führten solche hohen Konzentrationen zu einer hohen Viskosität oder sogar einem vollständigen Gelieren der Dispersion. Aufgrund dessen wurden AcacH-Dispersionen typischerweise mit 12,5-18,5 Gew% TNO-Partikeln angesetzt. Primär sollte sich der Feststoffgehalt in

<sup>1</sup> BYK W9010 enthält selbst saure Gruppen.

den Schichten nur auf die Schichtdicke auswirken, diese kann aber auch durch die Parameter beim Beschichten beeinflusst werden.

Einen weiteren Einfluss auf die Viskosität bzw. das Gelieren der Proben zeigte sich, als dieselbe Vorschrift, die zur Herstellung von TNO5-Dispersionen verwendet wurde, auch auf höhere Nb-Gehalte angewendet werden sollte. Mit steigendem Nb-Gehalt, z.B. TNO10, wurden die Dispersionen immer viskoser. Das führte sogar so weit, dass mit TNO20-Proben nahezu keine brauchbaren Dispersionen hergestellt werden konnten. Selbst mit dem BYK-Additiv gelierten die Dispersionen nach weniger als 24 h vollständig aus.

Da das BYK-Additiv ein Copolymer mit sauren Gruppen ist, wird der elektrostatische Mechanismus zur Stabilisierung der Partikel verwendet. Dabei spielen die Ladungsverhältnisse der Partikel und des Modifikators eine große Rolle. Wenn das Polymer nicht mehr ausreichend auf der Oberfläche binden kann, kann keine Stabilisierung mehr erfolgen. Das frei vorliegende Polymer kann dann die Viskosität sehr stark erhöhen oder sogar zum Gelieren führen. Um die Ladungsverhältnisse von verschiedenen TNO<sub>x</sub>-Pulvern zu untersuchen wurde deshalb das  $\zeta$ -Potential gemessen. Abbildung 4.9 zeigt den Verlauf des  $\zeta$ -Potentials von TiO<sub>2</sub> (TNO0), TNO5, TNO10 und TNO20 in Abhängigkeit vom pH-Wert.



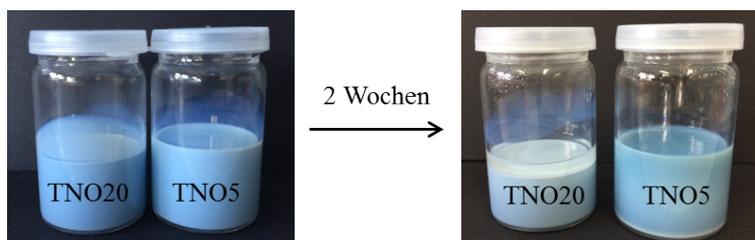
**Abbildung 4.9:** Analyse der Oberflächenladung von TNO<sub>x</sub>-Pulvern in Wasser anhand des  $\zeta$ -Potentials. Der Potentialverlauf in Abhängigkeit des pH-Wertes wurde durch Titration mit HCl und NaOH erhalten.

Der Potentialverlauf verschiebt sich mit steigendem Nb-Gehalt so, dass der isoelektrische Punkt immer weiter ins Saure verlagert wird. Grund dafür ist vermutlich die Anreicherung von Nb auf den Partikeln. Niob bringt eine zusätzliche positive Ladung in das System, die durch andere Defekte ausgeglichen wird. Sind Niob und die Defekte lokal unterschiedlich konzentriert, kann es dazu kommen, dass

die Oberfläche des Partikels eine andere Ladung zeigt als ohne Dotierung. Die Anreicherung von Niob auf der Oberfläche führt deshalb zu einer Verschiebung des Zeta-Potentials.

Gleichzeitig bedeutet dies, dass bei TNO10 und TNO20 keine Stabilisierung mehr mit Säuren möglich sein sollte, da das Potential selbst im hoch-sauren pH-Bereich nicht mehr den Stabilitätsbereich über 30 mV erreicht. Im Gegensatz dazu vergrößert sich der stabile Bereich im Basischen. Folglich sollte es eher möglich sein TNO20 im Basischen zu stabilisieren. Deshalb wurde für TNO20 (und vergleichsweise für TNO5) Dispersionen mit Amin-basierten Basen in Kombination mit AcacH getestet. In Schnelltests mit Ammoniak und anderen Aminen, vergleichbar mit denen zum Testen verschiedener OFMs, stellte sich N-Ethylendiethanolamin (EDEA) als potentiell geeignet heraus. Amine haben den Vorteil, dass sie durch einen Sinterprozess relativ leicht aus der Schicht entfernt werden könnten.

Frisch angesetzte Dispersionen von TNO20 und TNO5 mit AcacH und EDEA waren kaum trüb und liefen mit leicht blauer Färbung transparent am Glasrand ab. Sie waren allerdings relativ viskos und zeigten nach einigen Tagen eine Sedimentation (Abbildung 4.10). TNO20-Dispersionen waren dabei deutlich viskoser und trennten sich nach einiger Zeit sogar in zwei Phasen auf, während TNO5 nur einen verstärkten Bodensatz aufwies.

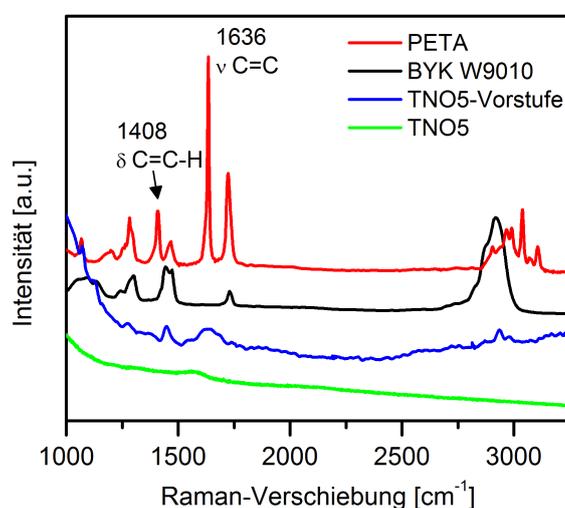


**Abbildung 4.10:** Stabilität von TNO20- und TNO5-Dispersionen mit Acetylaceton und EDEA. Bei beiden Dispersionen begann nach kurzer Zeit eine Sedimentation der Partikel, die zu einer Separation zweier Phasen bzw. einem sichtbaren Bodensatz führte.

Aus den genannten Gründen wurde im folgenden Kapitel lediglich eine TNO5-Dispersion auf Basis von BYK W9010 als OFM zur Herstellung von Schichten eingesetzt. Da diese Dispersion außerdem ohne Wasser im Dispergiermittel auskommt, war es überhaupt erst möglich die TNO5-Vorstufe, die bei Kontakt mit Wasser sofort hydrolysieren würde, als Binder zu testen.

### 4.2.2 Untersuchung der Binder

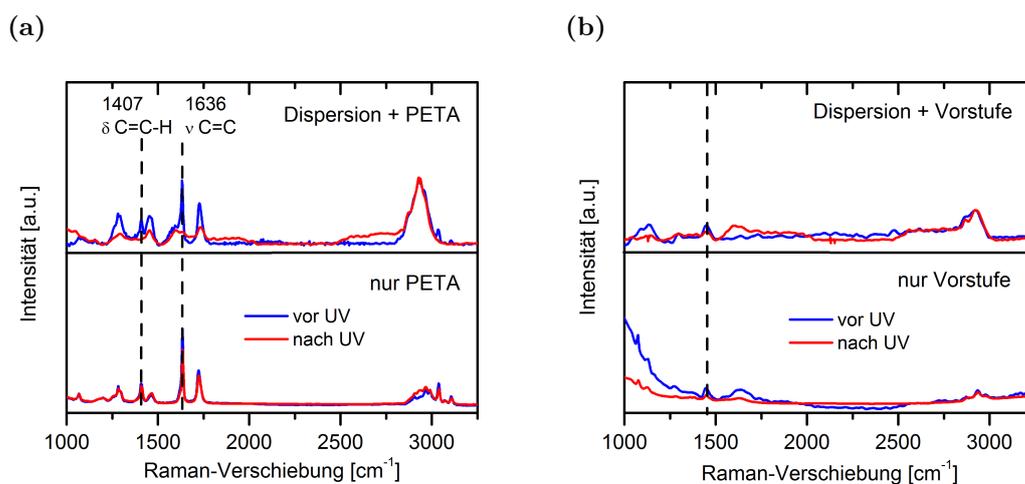
Als Acrylat-Binder zur Schichtherstellung wurde PETA gewählt, da es mit drei Acrylatgruppen eine starke Vernetzung in drei Richtungen zeigt. Die Vorstufen  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  und  $\text{Nb}(\text{OEt})_5$  in dem zweiten Probenstet wurden in dem selben Mischungsverhältnis eingesetzt, wie sie zur Synthese von TNO5 verwendet werden. Zur Untersuchung der Mechanismen, die bei der Bestrahlung der Schichten stattfinden können, wurden die Tinten bzw. deren einzelne Bestandteile mit Raman-Spektroskopie nach UV-Bestrahlung und Photo-DSC-Messungen untersucht. Vor den Raman-Messungen wurden die Tinten eingetrocknet, um das Dispergiermittel zu entfernen. Die restlichen Komponenten wurden zunächst als Reinsubstanzen untersucht und später dann die eingetrockneten Tinten.



**Abbildung 4.11:** Raman-Spektren der Bestandteile von TNO5-Tinten mit PETA oder TNO5-Vorstufe als Binder.

Anhand von Abbildung 4.11 ist zu erkennen, dass das verwendete TNO5-Pulver im relevanten Messbereich keinerlei Peaks enthält. Auch die TNO5-Vorstufe zeigt bis auf einzelne Peaks knapp unter  $1500 \frac{1}{\text{cm}}$ , um  $1600 \frac{1}{\text{cm}}$  und um  $3000 \frac{1}{\text{cm}}$  kaum Signale. Alle diese Peaks stammen von C-C- bzw. C-H-Schwingungen der Ethylatgruppen. Einige dieser Peaks sind auch bei dem Spektrum von BYK W9010 enthalten, da BYK W9010 laut Hersteller ein Copolymer mit sauren Gruppen ist und somit ähnliche organische Bestandteile beinhalten dürfte. Die genaue Zusammensetzung des Copolymers gibt der Hersteller allerdings nicht an, somit können die Signale keinen einzelnen Gruppen zugeordnet werden. Auch PETA besteht aus ähnlichen organischen Gruppen. PETA und BYK W9010 sind am Raman-Spektrum allerdings anhand von C=C-Doppelbindungen im PETA, die zu Signalen bei  $1407 \frac{1}{\text{cm}}$  und  $1636 \frac{1}{\text{cm}}$  führen, gut zu unterscheiden.

Anschließend wurden die Binder allein und die Dispersionen mit den Bindern nach UV-Bestrahlung durch Raman-Spektroskopie untersucht (Abbildung 4.12). Die UV-Behandlung wurde mit den selben beiden Hg-Lampen durchgeführt, wie sie später für die Schichten verwendet werden sollten. Die Lampe im *in situ*-Eigenbau hat einen Filter für tiefes UV-Licht integriert, damit bei der Bestrahlung kein Ozon entsteht. Dies führt hauptsächlich dazu, dass die Reaktionen im kommerziellen UV-Aushärter schneller ablaufen. Bei den Versuchen wurde dies durch die Dauer der Bestrahlung angepasst. In den folgenden Graphiken ist deshalb nur ein Spektrum für die Proben nach UV-Bestrahlung gezeigt.



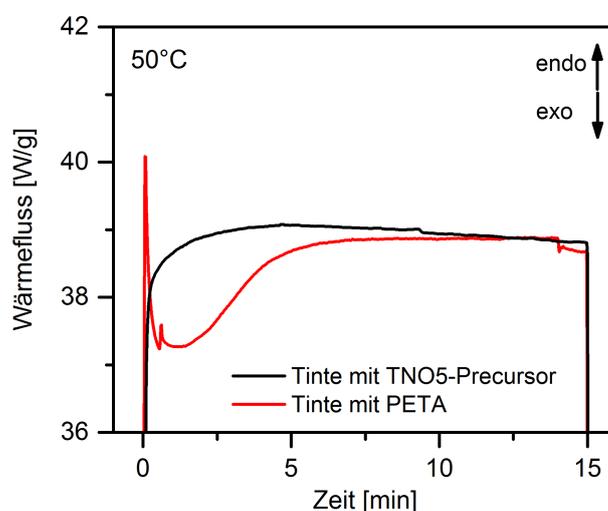
**Abbildung 4.12:** Untersuchung der Vernetzungsreaktion der Binder bei UV-Bestrahlung. Raman-Spektren der Binder bzw. der Tinten mit den beiden Bindern vor und nach UV-Behandlung mit beiden verwendeten Geräten. (a) TNO5-Vorstufe und Tinten mit der Vorstufe, (b) PETA und Tinte mit PETA.

Bei PETA sollten beim Polymerisieren die zwei Peaks der Valenz- und Deformationsschwingungen der C=C-Doppelbindungen bzw. der C=C-H-Bindungen bei  $1407$  und  $1636 \frac{1}{\text{cm}}$  verschwinden. In den Raman-Spektren der Dispersionen ist die Abnahme der Intensität dieser Peaks gut zu erkennen. Die Spektren wurden auf den Peak um  $3000 \frac{1}{\text{cm}}$  normiert. Gleichzeitig nimmt die Intensität der anderen Peaks aber auch ab. Der Grund dafür liegt in der photokatalytischen Aktivität von  $\text{TiO}_2$ . Die Bestrahlung mit UV-Licht führt zur Generierung von Elektronen-Loch-Paaren. In Gegenwart von Sauerstoff können diese dann zu einem Abbau von Organik führen, die gleichzeitig mit dem Vernetzen des Binders abläuft. Ist  $\text{TiO}_2$  nicht vorhanden, läuft die Vernetzung viel langsamer ab und es gibt keinen Abbau von Organik.

Die TNO5-Vorstufe ist aufgrund der starken Neigung bereits an Luft zu hydrolysieren und kondensieren schwieriger zu messen. Man kann davon ausgehen, dass ein Großteil der Hydrolyse und Kondensation bei der Messung bereits abgeschlossen

war, da diese an Luft stattfand. Der einzige erkennbare Unterschied liegt bei dem Peak knapp unterhalb von  $1500 \frac{1}{\text{cm}}$ . Mit Bestrahlung erwärmt sich die Probe, was dazu führt, dass noch in der Probe gebundenes Ethanol und Wasser verdampft. Dadurch nimmt die Intensität dieses entsprechenden Peaks ab.

Zusätzlich wurde eine Photo-DSC-Messung gemacht, da hierbei das Verhalten der Probe *in situ* während der Bestrahlung mit UV-Licht untersucht werden kann. Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 4.13 dargestellt. Die Tinte mit PETA zeigt beim Einschalten des Lichts einen exothermen Peak, der durch das Vernetzen der Acrylatgruppen hervorgerufen wird. Die Tinte mit der Vorstufe dagegen erwärmt sich lediglich. Es sind keine endo- oder exothermen Reaktionen in der gesamten Bestrahlungszeit für die Vorstufe erkennbar.



**Abbildung 4.13:** Photo-DSC-Messung von TNO5-Tinten mit TNO5-Vorstufe oder PETA. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 50 °C durchgeführt. PETA zeigt nach Einschalten des Lichts einen exothermen Peak durch die Vernetzung, während sich die Vorstufe lediglich erwärmt.

Zusammenfassend zeigen die Messungen, dass PETA im Beisein von  $\text{TiO}_2$  besser vernetzt als ohne  $\text{TiO}_2$ . Da die Vernetzungsreaktion ein radikalischer Prozess ist, kann  $\text{TiO}_2$  die Reaktion als Photokatalysator in Gang bringen, ohne dass ein weiterer Radikalstarter zugesetzt werden muss. In den Photo-DSC-Messungen ist zu erkennen, dass PETA sofort nach Bestrahlung mit UV-Licht mit der Vernetzung beginnt. Nach wenigen Minuten Bestrahlung ist die Reaktion abgeschlossen.

Bei der Vorstufe sind dagegen kaum Veränderungen im Raman-Spektrum oder in der Photo-DSC nach Bestrahlung zu erkennen. Die Vorstufen sind so instabil, dass sie bei Kontakt mit Luft direkt hydrolysieren und kondensieren und die eigentliche Reaktion damit schon vor der Messung abgeschlossen ist. In den Raman-Spektren kann deshalb nur beobachtet werden, wie die Peaks von noch adsorbiertem Ethanol

beim Laserbeschuss verschwinden und in der Photo-DSC heizt sich das Material lediglich durch die UV-Bestrahlung auf.

Aus den untersuchten Tinten wurden nachfolgend Schichten hergestellt und diese wie zuvor beschrieben unterschiedlichen Nachbehandlungen unterzogen. Im ersten Teil wurden die Widerstände der Schichten im Anschluss an die Nachbehandlung bestimmt (nachträglich), während im zweiten Teil eine Widerstandsmessung während der Nachbehandlung (*in situ*) stattfand.

### 4.2.3 Herstellung von Schichten und Widerstandsmessung

#### 4.2.3.1 Nachträgliche Widerstandsmessung

Zur nachträglichen Widerstandsmessung wurden die Schichten auf Borofloat-Glas durch Rotationsbeschichtung hergestellt, UV-belichtet und in verschiedenen Atmosphären und bei unterschiedlichen Temperaturen erhitzt. Der Widerstand und die Transmission wurden nach jedem Behandlungsschritt bestimmt. Die Transmission (siehe Anhang, Abbildung B.1) nahezu aller betrachteten Schichten lag im sichtbaren Bereich zwischen 80-90 %. Tabelle 4.2 zeigt die Ergebnisse der 2-Punkt-Widerstandsmessungen der Schichten mit der TNO5-Vorstufe und PETA als Binder.

**Tabelle 4.2:** 2-Punkt-Widerstände der Proben mit Vorstufe und mit PETA als Binder nach verschiedenen Temperschritten. Die Zahlenwerte in der Probenbehandlung stehen jeweils für die Temperatur der Nachbehandlungen in °C, und L oder FG für Luft oder Formiergas.

Behandlung	TNO5-Vorstufe Widerstand [ $G\Omega$ ]	PETA Widerstand [ $G\Omega$ ]
UV	2,0 – 2,5	8 – 12
UV+250L	1,8 – 2,0	1,0 – 2,3
UV+550L	80 – 88	0,50 – 0,55
UV+250L+550FG	0,45 – 0,60	2,2 – 2,4
UV+550L+550FG	43 – 60	1,2 – 1,3

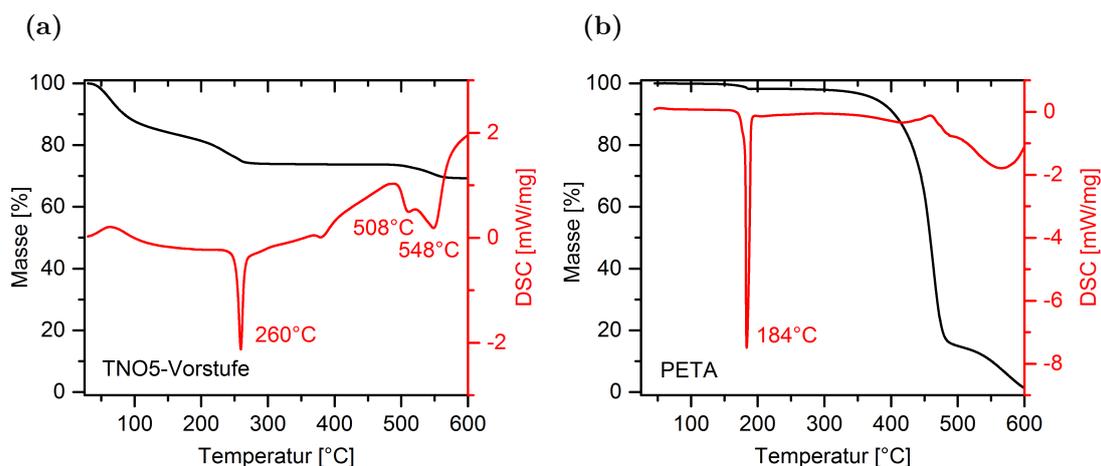
Mit dem 4-Punkt-Messgerät, welches den Einfluss von Kontaktwiderständen weitestgehend eliminiert, konnte bei keiner Probe ein Messergebnis erhalten werden, da der Messbereich des Gerätes maximal  $10 M\Omega/\square$  umfasst und alle Schichten deutlich größere Schichtwiderstände zeigten. Die gemessenen 2-Punkt-Widerstände können deshalb nur als Anhaltspunkt herangezogen werden, wie sich durch die

Nachbehandlungen der Widerstand ändert und sind keinesfalls als absolute Messwerte zu sehen. Die Schichtdicken der Schichten mit TNO5-Vorstufe lagen alle im Bereich von 400-450 nm und die der PETA-Schichten zwischen 620-770 nm.

Die Widerstände der Schichten mit PETA und TNO5-Vorstufe reagieren vollkommen unterschiedlich auf die Nachbehandlungen. Während bei der Vorstufe der niedrigste Widerstand nach 250 °C an Luft und 550 °C an Formiergas erzielt wurde, zeigen die Schichten mit PETA nach einer Luftbehandlung bei 550 °C den niedrigsten Widerstand.

Außerdem sinkt bei den Schichten mit PETA der Widerstand durch Erhitzen an Luft, wohingegen bei den Schichten mit TNO5-Vorstufe bei Temperaturen über 550 °C an Luft eine starke Zunahme des Widerstandes erkennbar ist. Durch die Formiergas-Behandlung steigt bei PETA der Widerstand, bei den Schichten mit Vorstufe nimmt er dagegen ab.

Um verstehen zu können, warum sich die Widerstände so verhalten, wurden die Binder einer thermischen Analyse bis 600 °C in synthetischer Luft unterzogen. Abbildung 4.14 (a) und (b) zeigt jeweils die Massenverluste aus der Thermogravimetrie (TG) und die Wärmekurven, die mit dynamischer Differenzkalometrie (DDK)<sup>1</sup> für beide Binder erhalten wurden.



**Abbildung 4.14:** Thermische Analyse der Binder: (a) TNO5-Vorstufe und (b) PETA. Dargestellt sind die Massenverluste (schwarz) und die abgegebene bzw. aufgenommene Wärmemenge als DSC-Kurve (rot) gegen die Temperatur. Die Messungen wurden mit einer Heizrate von 5K/min in synthetischer Luft durchgeführt. Exotherme Reaktionen sind nach unten dargestellt und endotherme nach oben.

<sup>1</sup> gebräuchlicher ist die englische Abkürzung DSC für *differential scanning calorimetry*

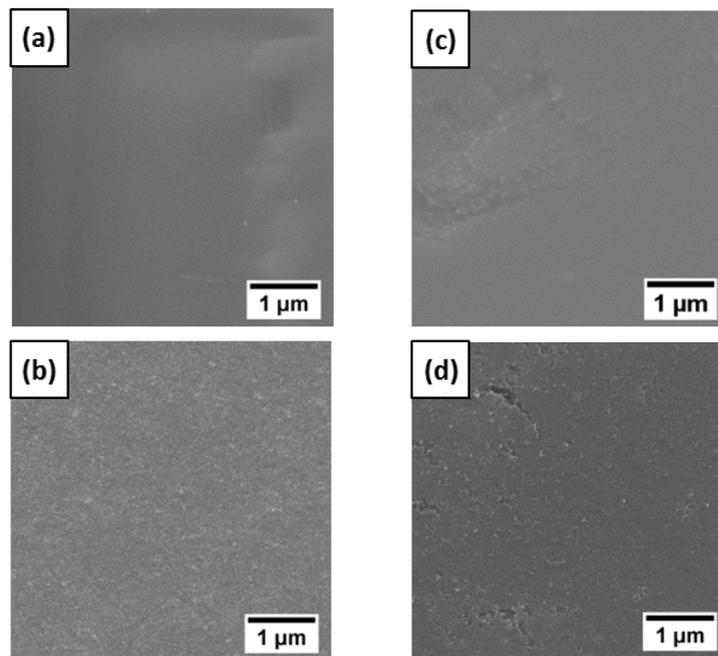
Die Vorstufe zeigt nach 600 °C nur einen Massenverlust von ca. 30 %, da TiO<sub>2</sub> bzw. Nb-dotiertes TiO<sub>2</sub> als oxidische Phase übrig bleibt. In der DSC-Kurve sind mehrere Peaks zu erkennen. Unterhalb 100 °C spaltet sich Wasser und Ethanol von der Hydrolyse und Kondensationsreaktion ab. Der scharfe exotherme Peak bei 260 °C ist vermutlich ebenfalls auf einen Abbau von organischen Syntheseresten und gebundenes Wasser auf der Partikeloberfläche zurückzuführen, wohingegen die etwas breiteren Peaks oberhalb von 500 °C auf die Kristallisation des zunächst amorphen TiO<sub>2</sub> zurückzuführen sind. Die Kristallisation findet häufig schon zwischen 400 und 500 °C statt, jedoch kann eine Dotierung zu einer Verschiebung dieser Temperatur führen [145, 146].

PETA zeigt bei 184 °C einen stark exothermen Peak in der DSC-Kurve, der einen Massenverlust von wenigen Prozent mit sich bringt. Bei einer zyklischen Messung (Anhang, Abb. B.4), die nur bis 300 °C durchgeführt wurde, um die Zersetzung zu verhindern, zeigte sich, dass dieser Peak nur im ersten Durchlauf stattfindet. Es muss sich also um eine einmalige Phasenumwandlung, Kristallisation oder ähnliches handeln, begleitet von einem sehr geringen Massenverlust. Möglich wäre, dass der Peak durch thermisches Vernetzen von zuvor nicht vernetzten Acrylatgruppen hervorgerufen wird, da durch die UV-Belichtung das PETA nur oberflächlich vernetzt wurde. Dabei könnten kleinere organische Bestandteile abgespalten werden. Oder es könnte sich um eine Kristallisation von einzelnen Bereichen des Polymers handeln. In der zyklischen Messung konnte außerdem der Glasübergang von PETA als Stufe in der DSC-Kurve beobachtet werden. Die Glasübergangstemperatur liegt in etwa bei 86 °C. Laut Literatur liegt sie bei dem entsprechenden Tetraacrylat von Pentaerythritol im vernetzten Zustand bei etwa 180 °C [147]. Für das hier verwendete Triacrylat konnten keine Vergleichswerte gefunden werden. Da das Triacrylat weniger vernetzt sein sollte, erwartet man hier eine geringere Temperatur als beim Tetraacrylat, womit der gemessene Wert zu den Erwartungen passt. Ab 400 °C beginnt der Abbau des Polymers in zwei Schritten. Bis ca 500 °C gibt es einen starken Massenverlust von knapp 80 %, gefolgt von einem zweiten zwischen 500 und 600 °C, bei dem das vernetzte Polymer vollständig verbrennt.

Die zur Nachbehandlung der Schichten verwendeten Temperaturen von 250 °C und 550 °C liegen genau zwischen den Temperaturbereichen, bei denen die Binder entweder ihren Glasübergang, ein Verbrennen von organischen Bestandteilen oder die Kristallisation zeigen. Diese Prozesse können mit einer Änderung der Morphologien einhergehen. Die Schichten wurden deshalb im REM untersucht. Abbildung 4.15 zeigt beispielhaft vier der oben genannten Schichten, und zwar jeweils eine mit Vorstufe und PETA mit den Behandlungen 550L und 250L+550FG. Diese gewählten Nachbehandlungen entsprechen den Temperaturen, mit denen bei einem der beiden Binder die niedrigsten Widerstände erreicht werden konnten.

Bei Bild (a) ist, abgesehen von Unebenheiten auf der Probe die zum Fokussieren genutzt wurden, kaum etwas zu erkennen. Diese Probe wies von allen untersuchten

den höchsten Widerstand ( $>80\text{ G}\Omega$ ) auf. Aufgrund von Aufladungseffekten im REM war es deshalb nicht möglich ein schärferes Bild zu bekommen. Bei Probe (b) nach 250L+550FG ist die Oberfläche dagegen gut sichtbar. Die Schicht ist homogen und besteht aus einzelnen, dicht angeordneten Partikeln. Abbildung (c) der 550L-PETA-Probe zeigt eine glatte Oberfläche aus einzelnen Partikeln. Eine Delle in der Probe wurde zum Fokussieren genutzt und ist nicht repräsentativ für die gesamte Oberfläche. Die Probe ist sehr homogen und weist keinerlei Risse auf. Abbildung (d) von der PETA-Probe nach 250L+550FG zeigt dagegen viele kleine Mikrorisse in der gesamten Probe.



**Abbildung 4.15:** Mikrostruktur ausgewählter TNO5-Schichten mit TNO5-Vorstufe oder PETA als Binder. Die Schichten wurden mit dem REM untersucht. (a) Vorstufe, 550L; (b) Vorstufe, 250L+550FG; (c) PETA, 550L und (d) PETA, 250L+550FG.

Aus den TGA/DSC-Daten und den REM-Aufnahmen lassen sich Rückschlüsse auf das Verhalten des Widerstandes der Proben schließen.

Eine Temperatur von  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  während der Luftbehandlung reicht für die Vorstufe bereits aus, um die organischen Bestandteile der Vorstufe, aus dem Produkt zu entfernen. Sie ist allerdings nicht ausreichend, um die Vorstufe zu kristallisieren, sodass sich ein amorphes Netzwerk aus Ti, Nb und O zwischen den kristallinen TNO-Partikeln ausbildet. Gleichzeitig werden bei dem Erhitzen in Luft die TNO-Partikel aber auch oxidiert. Wird die Luftbehandlung bei einer Temperatur von  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt, kann die Vorstufe bereits kristallisieren. Mit dem Kristallisieren

ist häufig auch eine Formänderung verbunden, da sich die Atome neu anordnen müssen. Möglicherweise haben sich dabei einzelne Mikrorisse gebildet, die allerdings aufgrund des hohen Widerstandes, und der damit verbundenen Aufladung im REM, nicht beobachtet werden können.

Wird eine Formiergasreduzierung nach der Luftbehandlung vorgenommen, sinkt der Widerstand. Auch wenn der Widerstand der 550L+550FG-Probe immer noch deutlich höher liegt, als bei den restlichen Proben nach Formiergas, so ist er im Vergleich zu dem oxidierten Zustand mehr als  $20\text{ G}\Omega$  gesunken. Grund dafür ist vermutlich die Reduzierung der TNO-Partikel, wodurch  $\text{Ti}^{3+}$ -Defekte und Sauerstoffleerstellen erzeugt werden, die die Leitfähigkeit erhöhen. Die Probe mit 250L+550FG wurde dagegen nur einer Luftbehandlung bei niedrigen Temperaturen ausgesetzt. Verschiedene Tests, bei denen die Vorstufe als Reinsubstanz genauer untersucht wurde, zeigten, dass das Pulver unter Formiergas nicht so gut kristallisiert wie unter Luft. Das bedeutet, auch wenn die Formiergasreduzierung bei  $550\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt wurde, kann es sein, dass die Vorstufe nicht kristallisiert ist, da der Sauerstoff zum Aufbau des Gitters benötigt wird. Die Vorstufe würde damit immer noch amorph vorliegen und würde nicht die Formänderung beim Kristallisieren durchmachen. Zusammen mit der Reduzierung des TNO ist dies vermutlich der Grund weshalb die 250L+550FG-Probe den niedrigsten Widerstand von den Proben mit TNO5-Vorstufe aufweist.

Für PETA wurde der niedrigste Widerstand bei der Probe nach  $550\text{ }^\circ\text{C}$  an Luft erzielt. Diese Beobachtung ist entgegengesetzt zu dem, was man für PETA erwarten würde. Die TGA/DSC-Messungen zeigten, dass eine Behandlung bei  $550\text{ }^\circ\text{C}$  an Luft die Organik verbrennt. Die organische und isolierende Schicht aus PETA zwischen den Partikeln sollte so entfernt worden sein. Allerdings sollte das TNO-Pulver gleichzeitig auch oxidiert werden. Folglich müsste der Widerstand nach  $550\text{ }^\circ\text{C}$  an Luft sehr hoch sein und sich durch eine Formiergasreduzierung erneut verbessern lassen. Tatsächlich wurde der Widerstand durch die Formiergasreduzierung geringfügig schlechter. Im REM konnte beobachtet werden, dass in der Probe nach 250L+550FG Risse vorhanden sind, die der Grund für einen Anstieg des Widerstands sind. Die REM-Aufnahmen und DSC-Ergebnisse geben jedoch keinen Aufschluss darüber, warum die 550L-Probe den niedrigsten Widerstand aufwies. Es ist nicht auszuschließen, dass nach der Nachbehandlung Feuchtigkeit aus der Luft auf den Proben kondensiert ist und sich dieser niedrige Widerstand durch eine absorbierte Wasserschicht ergibt.

An dieser Stelle ist anzumerken, dass bei mehreren Probensets mit anderen Nb-Gehalten und Tintenzusammensetzungen ebenfalls der niedrigste Widerstand nach der Luftbehandlung bei  $550\text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet wurde. Insbesondere nach einer Behandlung in Luft bei hohen Temperaturen ist es plausibel, dass das hydrophile Material Wasser adsorbiert. Allerdings würde man dann entsprechend für das Set mit der TNO5-Vorstufe auch eine Wasseradsorption und einen niedrigen Widerstand er-

warten. Dass dies nicht der Fall ist, kann daran liegen, dass das PETA-System durch das Ausbrennen der Organik hochporös, während in dem mit Vorstufe die Lücken zwischen den Partikeln weiterhin gefüllt sind. Der generell niedrigste Widerstand, der bei dieser Temperatur in dieser Arbeit erzielt wurde, lag bei  $660 \text{ k}\Omega/\square$  und wurde mit einem 4-Punkt-Messgerät bestimmt. Bei einer Schichtdicke von ca. 700 nm entspricht das einem spezifischen Widerstand von  $48 \text{ }\Omega\text{cm}$  und ist damit immer noch 200-mal schlechter als die besten nasschemischen Schichten in der Literatur [9]. Die bei dieser Schicht verwendete Tinte wurde ebenfalls mit BYK W9010 als OFM und IPE/H<sub>2</sub>O als Dispergiemittel hergestellt, aber mit TNO10 als Pulver und MPTS<sup>1</sup> als Binder. Das Pulver wurde mit einer leicht anderen Methode synthetisiert<sup>2</sup>. Außerdem ist MPTS ein Silan, bei dem nach dem Hydrolysieren ein SiO<sub>2</sub>-Netzwerk übrig bleibt. Trotz des nicht leitfähigen SiO<sub>2</sub> wurde für diese Probe der niedrigste Widerstand erzielt. Dieser Widerstand konnte zwar bei zwei unabhängigen Proben gemessen werden, allerdings konnte er auch nach mehreren Versuchen, sowohl mit demselben Binder und Pulver, als auch ähnlich hergestellten Pulvern und anderen Bindern, nicht reproduziert oder übertroffen werden.

Zur Untersuchung der Unterschiede der beiden Binder wurden weitere Messungen unter verschiedenen Atmosphären mit *in situ*-Aufnahme des Widerstandes durchgeführt. Diese Messungen haben den Vorteil, dass man den Einfluss verschiedener Gase oder einer moderaten Thermobehandlung auf den Widerstand direkt beobachten kann.

### 4.2.3.2 *In situ*-Widerstandsmessung

Zur *in situ*-Messung des Widerstandes wurde eine Kammer mit UV-durchlässigem Quarzglas eigens angefertigt, in der es möglich war, Schichten unter Luft oder Stickstoff mit UV-Licht zu bestrahlen und gleichzeitig den Widerstand zu messen. Die Schichten wurden aus denselben Tinten wie im vorherigen Kapitel hergestellt, aber auf Objektträgern mit einer Aluminium-Kontaktierung. Zusätzlich wurden Beschichtungen betrachtet, bei denen gar kein Binder in die Dispersion gemischt wurde.

Abbildung 4.16 (a) und (b) zeigt die Ergebnisse der *in situ*-Widerstandsmessung von Schichten ohne Binder, mit TNO5-Vorstufe oder mit PETA unter Luft oder N<sub>2</sub>. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander zu gewährleisten, wurde der Widerstand mit der Schichtdicke am Ende des Versuchs verrechnet, sodass

---

<sup>1</sup> 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat

<sup>2</sup> Hydrolyse der Vorstufe durch Zutropfen von Wasser und Kristallisieren des ausfallenden weißen Feststoffs im Druckaufschlussbehälter.

spezifische Widerstände erhalten wurden. Dies ist nur eine Näherung, da die Schichtdicke während des Versuches durch einen Schrumpfung geringfügig abnimmt. Die Schichtdicken lagen bei den Schichten ohne Binder zwischen 380-450 nm, bei den PETA-Schichten um 550-600 nm und bei den Schichten mit TNO5-Vorstufe bei ca. 300 nm. Der spezifische Widerstand wurde gegen die Zeit aufgetragen, um den Verlauf während der Bestrahlung und dem Erhitzen beobachten zu können.

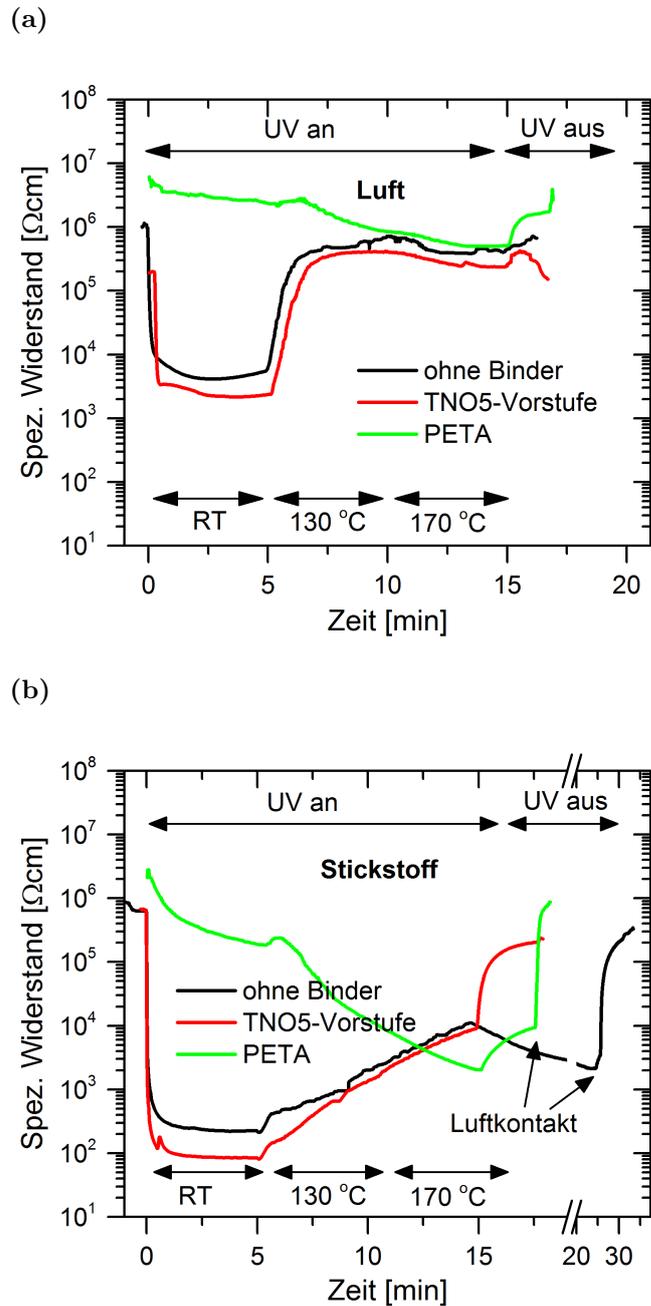
Unter beiden Atmosphären verhalten sich die Proben ohne Binder sehr ähnlich zu den Proben mit TNO5-Vorstufe. Es ist zunächst ein starker Abfall des Widerstands von mehreren Größenordnungen erkennbar, wobei die Schichten mit Vorstufe noch in etwa um einen Faktor 5-10 niedrigere Widerstände erreichen (Bereich  $10^2 - 10^3 \Omega\text{cm}$  unter Stickstoff und  $10^3 - 10^4 \Omega\text{cm}$  unter Luft). Unter Raumtemperatur und Belichtung bleibt der Widerstand nahezu konstant. Bei Erhöhung der Temperatur steigt der Widerstand in beiden Gasatmosphären wieder an, bei den Luftproben allerdings sprunghaft und bei den Stickstoffproben nur langsam.

Die Schichten mit PETA hingegen zeigen einen vollkommen unterschiedlichen Verlauf der Widerstandskurven. Beim Einschalten des UV-Lichts ist nur ein langsamer Abfall des Widerstands mit der Zeit erkennbar und bei Erhitzen sinkt er, im Gegensatz zu den Proben ohne Binder und mit TNO5-Vorstufe, weiter ab.

Wird das UV-Licht am Ende ausgeschaltet, steigt der Widerstand bei allen Proben an, beispielsweise erkennbar an den grünen Kurven (Anmerkung: einige Messungen sind vorzeitig abgeschnitten. Der Anstieg ist aber bei allen Proben mehr oder weniger stark ausgeprägt vorhanden.). Dieser Anstieg ist auf den Photostrom zurückzuführen, der sich bei Bestrahlung mit hochenergetischem UV-Licht einstellt. Ein Öffnen der Kammer bei den Stickstoff-Messungen führt außerdem zu einem sprunghaften Anstieg des Widerstandes, beinahe auf das Niveau zu Beginn der Messungen. Dieses Verhalten ist auf die  $\text{O}_2$ -Sensitivität von  $\text{TiO}_2$  zurückzuführen und die Grundlage für die Verwendung in Sauerstoff- bzw. allgemein Gassensoren.

In den untersuchten Proben gibt es den größten Unterschied der Kurvenverläufe beim Vergleich von Luft und Stickstoff, sowie von den Proben mit PETA oder ohne Binder bzw. mit TNO5-Vorstufe. Diese jeweiligen Grenzfälle müssen deshalb einzeln betrachtet werden.

Es wurde bereits beschrieben, dass  $\text{TiO}_2$  ein Photokatalysator ist und als solcher kann es einerseits die Vernetzung des Polymers beschleunigen und andererseits organische Bestandteile über Sauerstoffradikale abbauen. Dazu muss das Vernetzen in Luft oder Sauerstoffatmosphäre stattfinden. In diesen Versuchen wird das besonders relevant, da die Temperaturen hier nicht so hoch werden, dass die organischen Bestandteile durch das Tempern im Anschluss zerstört werden.



**Abbildung 4.16:** In-situ-Widerstandsmessung von TNO5-Schichten ohne Binder, mit TNO5-Vorstufe oder mit PETA während der UV-Behandlung unter (a) Luft und (b) Stickstoffatmosphäre.

In Luft gibt es vermutlich eine Konkurrenz zwischen der Vernetzung und einem Abbau des Acrylats. Unter Stickstoff ist der Abbau dagegen gehemmt, da kein Sauerstoff für den radikalischen Abbau zur Verfügung steht. Stattdessen findet bevorzugt die Vernetzung der Partikel statt, die zu einem Schrumpf des Polymers führt, wodurch sich der Abstand der Partikel in der Schicht verringert. Der Abstand der Partikel spielt für den Widerstand der Schichten eine wichtige Rolle. Idealerweise berühren sich die Partikel und bilden leitfähige Pfade (perkolierendes Netzwerk). Für poröse ITO-Partikelschichten wurden verschiedene Leitfähigkeitsmechanismen vorgeschlagen. Die Ergebnisse von temperaturabhängigen Widerstandsmessungen zeigten die größte Übereinstimmung mit einem Tunneleffekt-Modell [56]. Tunnelströme sind in der Regel sehr klein und man würde nicht davon ausgehen, dass ein Tunnelstrom für solche hohen Leitfähigkeiten von ITO-Schichten verantwortlich sein kann. Ein Abfall des Widerstands bei Abnahme des Partikelabstands wäre allerdings durch einen Tunnelstrom erklärbar. Weitere vorgeschlagene Mechanismen zur Leitfähigkeit sind verschiedene Hopping-Modelle [56] bei denen die Ladungsträger von lokalisierten Defekten mit unterschiedlicher Anordnung im Kristallgitter übertragen werden. Hier ist der Abstand zwischen den Defekten ausschlaggebend. Sind die Abstände zwischen den Partikeln ausreichend klein, sollten auch die Defekte, die die Ladungen übertragen, sich annähern. Dadurch würde auch das Verhalten des Widerstandes beim Schrumpf des Polymers erklärt werden. Beide Mechanismen kommen theoretisch in Frage. Ein Hopping-Modell wurde auch für TNO-Pellets vorgeschlagen, die aus TNO-Partikeln gepresst wurden [122]. Auch sie stellen ein poröses Netzwerk aus Nanopartikeln dar, ebenso wie die betrachteten Schichten, auch wenn kein Binder beim Pressen verwendet wurde. Welches der beiden Modelle zutrifft, konnte anhand der Messungen nicht abschließend geklärt werden, aber beide würden das Sinken des Widerstandes bei Schrumpfen des Acrylats erklären und die Konkurrenz von Vernetzung und Abbau des Acrylats liefert eine Erklärung dafür, weshalb unter Stickstoff der Widerstand stärker abfällt.

Weiterhin wurde bei den PETA-Proben unter moderatem Erhitzen ein zusätzlicher Abfall des Widerstandes festgestellt. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich in dem Überschreiten des Glasübergangspunkt beim Erhitzen, durch das ein zusätzliches Vernetzen von nicht vernetzten Acrylatgruppen stattfindet. Die Polymerketten werden mobil und können sich neu anordnen. Dabei könnten sich nicht reagierte Gruppen annähern und miteinander reagieren. Der damit verbundene zusätzliche Schrumpf führt zu einer weiteren Annäherung der Partikel und der Widerstand sinkt.

Der Unterschied der Widerstände von den Proben ohne Binder bzw. mit TNO5-Vorstufe als Binder ist vermutlich, wie im Kapitel davor, auf das amorphe TNO zwischen den Partikel zurückzuführen. Die Ladungsträger können über die Ti- oder Nb-Atome einfacher von einem Partikel zum anderen transportiert werden. Auch ohne die amorphen Bestandteile ist der Widerstand nach ausschließlich UV-

Belichtung mehrere Größenordnungen niedriger als bei den jeweiligen PETA-Proben. Die organische Schicht aus PETA wirkt, trotz des Schrumpfes und der Annäherung der Partikel, isolierend.

Im Gegensatz zum PETA, steigt bei den Proben mit Vorstufe und ohne Binder der Widerstand bei Erhitzen an. In Luft kann das auf die Oxidation des Materials zurückzuführen sein. Bei TNO-Pulvern konnte ab einem Erhitzen bei Temperaturen über 100 °C ein Verlust der blauen Farbe durch die Oxidation festgestellt werden. Es ist wahrscheinlich, dass auch Schichten bei Erhitzen über 100 °C oxidiert werden. In Stickstoff kann keine Oxidation ablaufen, allerdings könnten sich Risse in den Schichten gebildet haben, die sich langsam entwickelten. Der langsamer ansteigende Widerstand unter Stickstoff, sowie die Beobachtung, dass Teile der Schicht nach dem Versuch leicht abplatzten oder sehr leicht vom Substrat abwischbar waren, unterstützen die Theorie, dass sich Risse gebildet haben könnten.

### 4.2.4 Fazit

Die vorgestellten Ergebnisse konnten zeigen, dass sowohl die Art des verwendeten Binders, als auch die Atmosphäre bei der UV-Behandlung oder Temperschritten, einen großen Einfluss auf den Widerstand der TNO5-Schichten haben.

Beim Vergleich der beiden Binder wurde festgestellt, dass die organischen Bestandteile der Tinten zwischen den Partikeln eher isolierend wirken, während eine Zugabe der TNO5-Vorstufe tatsächlich dabei hilft den Widerstand zu senken. So konnte sogar im Vergleich zu Schichten ganz ohne Binder ein um einen Faktor 5-10 niedrigerer Widerstand erzielt werden. Allerdings bieten Acrylate, solange die Nachbehandlungen bei niedrigen Temperaturen und möglichst unter Schutzgas durchgeführt werden, den Vorteil, dass zusätzlich eine bessere Schichthaftung und eine gewisse Kratzfestigkeit erzielt werden. Eine Kombination dieser beiden Binder wurde in dieser Arbeit nicht getestet, könnte aber ein Kompromiss sein.

Außerdem konnte bestätigt werden, dass Nb-dotiertes TiO<sub>2</sub> sehr sensitiv auf Sauerstoff reagiert und in einer Atmosphäre ohne Sauerstoff einen deutlich niedrigeren Widerstand zeigt. Eine Möglichkeit den Widerstand mehrere Größenordnungen abzusenken für die Anwendung in TCOs wäre damit beispielsweise die Schicht in dem Gerät einzukapseln. Auch das Ausheizen der Schichten in Luft (oxidierend) oder Formiergas (reduzierend) hat einen großen Einfluss auf den Widerstand. Die beiden Binder zeigten hier komplett unterschiedliche Reaktionen. Während sich bei PETA der Widerstand beim Erhitzen an Luft verbesserte, möglicherweise durch Wasseradsorption, und bei Formiergasreduzierung verschlechterte, zeigte die Vorstufe den genau gegenteiligen Effekt. Die Ergebnisse mit Vorstufe bestätigten, dass TNO an sich durch Oxidation und Reduktion zwischen einem besser und einem schlechter leitfähigen Zustand wechseln kann.

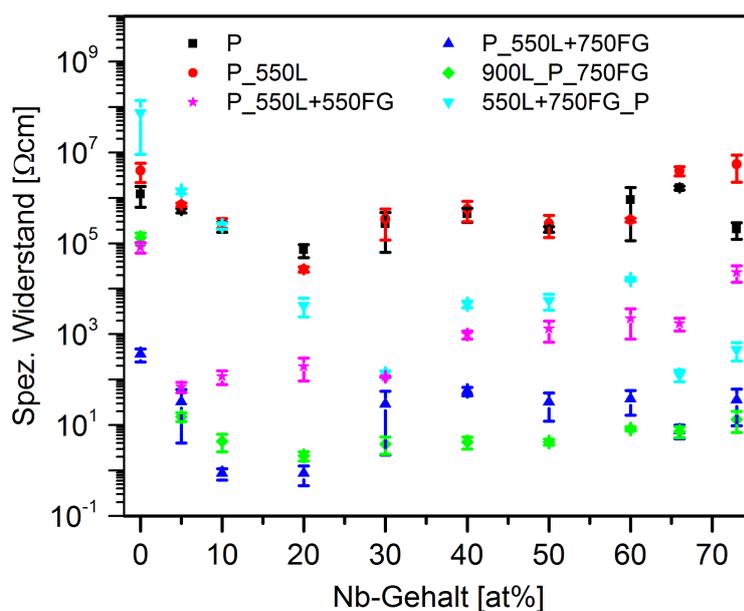
Abschließend lässt sich sagen, dass es in den Schichten viele Faktoren gibt, die

einen Einfluss auf den Widerstand haben und die Untersuchung dieser Schichten damit sehr komplex ist. Insbesondere der intrinsische Widerstand der Partikel ist ausschlaggebend dafür, ob eine hoch leitfähige Schicht erzielt werden kann oder nicht. Sind die Partikel an sich schlecht leitfähig, und es sind zusätzlich nicht leitfähige Additive, wie OFMs und Binder, in den Tinten vorhanden, kann keine gut leitfähige Schicht erzielt werden. Deshalb wurden im folgenden Kapitel Pellets aus TNO<sub>x</sub>-Pulvern hergestellt und verschiedenen Temperschritten in Luft und Formiergas unterzogen. Mit dieser Methode gelingt es das Material ohne die ganzen Zusätze in den Schichten analysieren zu können.

## 4.3 Pellets

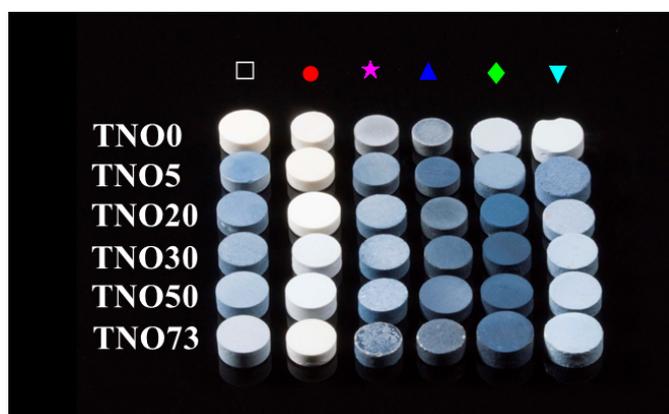
### 4.3.1 Elektrische Eigenschaften

Dünne Schichten aus TNO können vergleichbare optische und elektronische Eigenschaften zu ITO-Schichten haben, wenn sie über Sputter-Prozesse hergestellt werden. Bezüglich des Widerstands gibt es bei TNO allerdings eine große Differenz zwischen gesputterten Schichten und solchen, die aus Solen oder nasschemisch synthetisierten Partikeln, hergestellt wurden. Zur Untersuchung der Partikel wurden deshalb kalt-isostatisch ohne jegliche Zusätze Pellets gepresst und deren Widerstand direkt zwischen Silberelektroden auf den parallelen Pelletoberflächen gemessen. Außerdem wurde der Einfluss verschiedener Temperschnitte nach dem Pressen untersucht. Damit die Widerstände unabhängig von den Pelletdimensionen sind, wurden sie gemäß Gleichung (10) in spezifische Widerstände umgerechnet. Der gemittelte spezifische Widerstand von je drei Proben jedes Nb-Gehalts und jeder Nachbehandlung ist halb-logarithmisch in Abbildung 4.17 gegen den Nb-Gehalt aufgetragen.



**Abbildung 4.17:** Elektrische Eigenschaften von TNO<sub>x</sub>-Pellets mit unterschiedlichen Nachbehandlungen. Die Position des ‚P‘ steht für die Stelle, an der das Pressen des Pulvers stattfand. Die Zahlenwerte geben die Temperaturen des Temperschnitts an Luft (L) bzw. Formiergas (FG) an. Es wurden jeweils drei Pellets hergestellt und der Widerstand gemittelt. Die Standardabweichung des Mittelwerts ist als Fehlerbalken dargestellt.

Zusammen mit der Änderung des Widerstandes lässt sich meist auch ein Farbwechsel der Proben erkennen. Beispielhaft sind Pellets mit den Gehalten 0, 5, 20, 30, 50 und 73 at% für alle sechs Sets in Abbildung 4.18 gezeigt. Die Pellet-Sets in dem Foto sind mit den gleichen Symbolen wie in der Widerstandsgraphik beschriftet. Die Intensität der blauen Farbe der Pellets ohne Nachbehandlung nimmt wie die der entsprechenden Pulver im Ausgangszustand (siehe Kapitel 3.3.1) bis etwa TNO20 zu, bleibt dann in etwa konstant und nimmt über 60 at% Niob wieder ab. Die Proben, die nur an Luft behandelt wurden, sind alle weiß, während die Pellets der Sets mit Luft- und Formiergas-Behandlung erneut (grau-)blau gefärbt sind. Auch hier nimmt die Intensität der Blaufärbung mit zunehmendem Nb-Gehalt tendenziell zu. Geringere Abweichungen der Farbintensität kommen auch zwischen zwei gleich behandelte Proben mit dem selben Nb-Gehalt vor. Die Farbunterschiede zeigen keine direkte Korrelation mit dem Trend des Widerstands.



**Abbildung 4.18:** Fotografische Aufnahme von Pellets mit 0-73 at% Nb und mit unterschiedlichen Nachbehandlungen (vgl. mit Abb. 4.17).

Außerdem ist an dem Bild zu erkennen, wie sich die Größe der Pellets durch das Sintern verändert hat. Die größte Schrumpfung zeigt das Set P\_550L+750FG (▲), da sie von denen, die vor dem Luftschritt gepresst wurden, den höchsten Temperaturen ausgesetzt wurden. Das Set 900L\_P\_750FG (◆) wurde dagegen erst nach dem Luftschritt gepresst und zeigt deshalb trotz der höheren Temperatur weniger Schrumpfung, ebenso wie das Set 550L+750FG\_P (▼), bei dem beide Sinterschritte an dem Pulver durchgeführt wurden. Die relative Dichte der gepressten und gesinterten Pellets im Vergleich zu der Dichte von Anatas wurde für die Nb-Gehalte bis 20 at% berechnet (siehe Anhang, Kap. C.1). Bei den höheren Gehalten ist die Bildung weiterer Phasen wahrscheinlich, sodass hier auf die Berechnung der relativen Dichte verzichtet wurde.

Mit Ausnahme der niedrigen Gehalte des hellblau dargestellten Sets, zeigen die aus den Pulvern im Ausgangszustand gepressten Pellets (Symbol: ■) und die bei

500 °C an Luft nachbehandelten Proben (Symbol: ●) die höchsten Widerstände mit Werten im Bereich von  $10^5 - 10^7 \Omega\text{cm}$ . Dabei sinkt der Widerstand von den undotierten Proben bis zu 20 at% Nb ab und steigt darüber hinaus wieder an. Wird im Anschluss an die Luftbehandlung eine Formiergas-Behandlung durchgeführt, sinkt der Widerstand sprunghaft mehrere Größenordnungen auf Werte bis in den Bereich von  $10^{-1} \Omega\text{cm}$ .

Die Sets P\_550L+750FG (Symbol: ▲) und 900L\_P\_750FG (Symbol: ◆) zeigen ähnliche Kurvenverläufe in Abhängigkeit vom Nb-Gehalt wie bei den ersten beiden Sets, allerdings bei niedrigeren Widerständen. Auch hier wurden die niedrigsten Widerstände bei 20 at% Niob erzielt. Der niedrigste Widerstand überhaupt wurde für ein TNO20-Pellet mit  $3 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$  nach 550L+750FG bestimmt. Bei dem 900L\_P\_750FG-Set bleibt zu beachten, dass das Pressen nach dem Luftschritt durchgeführt wurde, da die Pellets bei den hohen Temperaturen sonst zu stark schrumpften und sich somit Risse bildeten oder die Pellets sogar zerbrachen.

Das Set 550L+550FG (Symbol: ★) zeigt im Vergleich zu den anderen Sets eine Art Plateau zwischen 5 und 30 at%. Ab TNO40 steigt der Widerstand erneut deutlich an.

Das sechste Set, 550L+750FG\_P (Symbol: ▼), wurde als Referenz zu dem Set P\_550L+750FG angefertigt. Ziel dabei war es die Partikelgröße im Vergleich zu den Pulvern im Ausgangszustand zu steigern und den Effekt auf den Widerstand zu überprüfen. Das Referenzset wurde nur für diese Temperaturkombination angefertigt, da damit die niedrigsten Widerstände erzielt werden konnten. Auch bei diesem Set gibt es mit steigendem Nb-Gehalt zunächst einen Abfall des spezifischen Widerstands, allerdings einen deutlich steileren, von  $10^8 \Omega\text{cm}$  bei undotierten Proben bis auf  $10^2 \Omega\text{cm}$  bei TNO30. Bis 60 at% steigt der Widerstand wieder an und bei TNO66 und TNO73 gibt es ein zweites Minimum.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass sich die Temperaturen, die zur Nachbehandlungen verwendet wurden, an anderen Publikationen orientieren und durch Vorversuche weiter optimiert wurden. Aus der Literatur ist bekannt, dass eine Behandlung in oxidierender Umgebung den Widerstand ansteigen lässt und dabei das Material weiß färbt, während Erhitzen unter reduzierenden Bedingungen den blauen Zustand mit niedrigerem Widerstand wieder herstellen kann [34, 42]. Anhand der Vorversuche bei verschiedenen Temperaturen wurde festgestellt, dass mindestens eine Temperatur von 500 °C nötig ist, um den blauen Zustand aus dem weißen wieder herzustellen.

Außerdem wurden höhere Temperaturen bei dem Luftschritt getestet, da damit gezielt die Phase  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  hergestellt werden sollte. Der Grund dafür ist, dass bei den anderen Sets ein zweites, weniger prägnantes Minimum bei hohen Gehalten festgestellt werden konnte. Bei einem Mischungsverhältnis von Ti zu Nb von 1:2 ( $\cong$ TNO66) und unter den richtigen Bedingungen sollte sich  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  bilden. Diese Phase bildet sich laut der Literatur erst bei Temperaturen zwischen 700-900 °C [131].

Auch sie kann mit einer Nachbehandlung in verschiedenen Atmosphären zwischen einem blauen und einem weißen Zustand wechseln [148]. Der Farbwechsel ist auch hier mit einer Änderung der Leitfähigkeit verbunden ( $9,1 \times 10^2 \Omega\text{cm}$  reduziert und  $1,1 \times 10^{11} \Omega\text{cm}$  oxidiert).

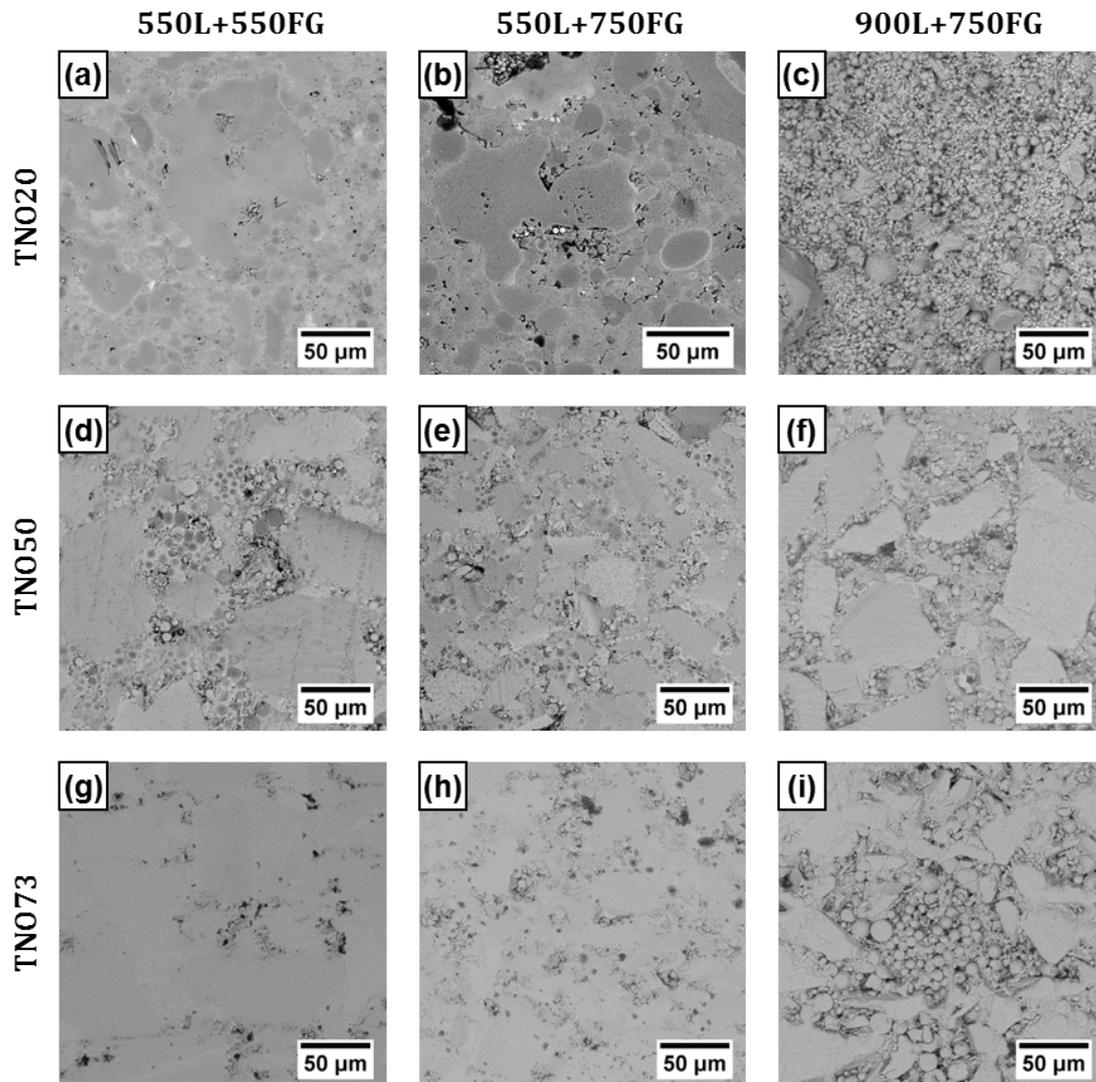
Weiterhin wurde bei der Formiergas-Behandlung in Anlehnung an Fischer et al. [25] eine möglichst hohe Temperatur für die Formiergasreduzierung gewählt. Dort wurde festgestellt, dass der Widerstand von TNO-Schichten mit steigender Temperatur bis  $1000^\circ\text{C}$  in Formiergas zunehmend abfiel, auch wenn dabei die Rutil-Phase erhalten wurde. In dieser Arbeit konnte allerdings nicht mehr als  $750^\circ\text{C}$  verwendet werden, da das Maximum des verwendeten Röhrenofens bei  $800^\circ\text{C}$  liegt und ein Puffer zur maximalen Temperatur für ein mögliches Überheizen des Ofens mit einkalkuliert wurde. Auf Basis dessen wurden die beschriebenen Kombinationen an Temperaturen getestet, im Luft-Schritt  $550$  oder  $900^\circ\text{C}$  und im Formiergasschritt  $550$  oder  $750^\circ\text{C}$ .

Die hergestellten Pellets ohne Nachbehandlung weisen einen vergleichbaren Widerstand zu den von Liu et al. und Lue et al. auf (Vgl. mit Tabelle 2.2). Der sprunghafte Abfall des Widerstands nach dem Erhitzen wurden ebenfalls von Liu bzw. Němec et al. beschrieben. Die in dieser Arbeit erreichten Widerstände sind allerdings, je nach Gehalt, um einen Faktor  $10$  bis  $10^3$  niedriger. Dies könnte einerseits daran liegen, dass hier aktiv mit einem reduzierenden Gas nachbehandelt wurde, während dort in Stickstoffatmosphäre gesintert wurde, andererseits haben die hier verwendeten Pulver aber auch eine spezielle Mikrostruktur. Der Einfluss der Struktur wurde bei Liu bzw. Němec et al. nicht untersucht, ebenso wurde keine Phasenanalyse der Pellets durchgeführt. Die Mikrostruktur und Phasen sind allerdings entscheidend dafür, wie sich die Leitfähigkeit verhält. Außerdem wurden in dieser Arbeit erstmalig Pellets mit Gehalten über  $30 \text{ at}\%$  und verschiedenen Temperaturen von z.T. deutlich über  $600^\circ\text{C}$  nachbehandelt. Besonders hier ist es wichtig die Phasen zu betrachten, da eine Segregation von Ti und Nb nach dem Erhitzen noch wahrscheinlicher wird und sich die höherwertigen Mischoxide von Ti und Nb bilden können.

Im Folgenden wurden deshalb ausführlich die Mikrostrukturen der Pellets und die enthaltenen Phasen charakterisiert.

### 4.3.2 Mikrostruktur und Phasencharakterisierung der Pellets

In Abbildung 4.19 sind TNO20-, TNO50- und TNO73-Pellets mit den Nachbehandlungen 550L+550FG, 550L+750FG und 900L+750FG<sup>1</sup> dargestellt. Aufnahmen von weiteren Nb-Gehalten sind im Anhang C.2 zu finden.



**Abbildung 4.19:** Mikrostrukturanalyse von TNO20-, TNO50- und TNO73-Pellets mit verschiedenen Nachbehandlungen. Die Beschriftung der Proben ist in der Abbildung enthalten.

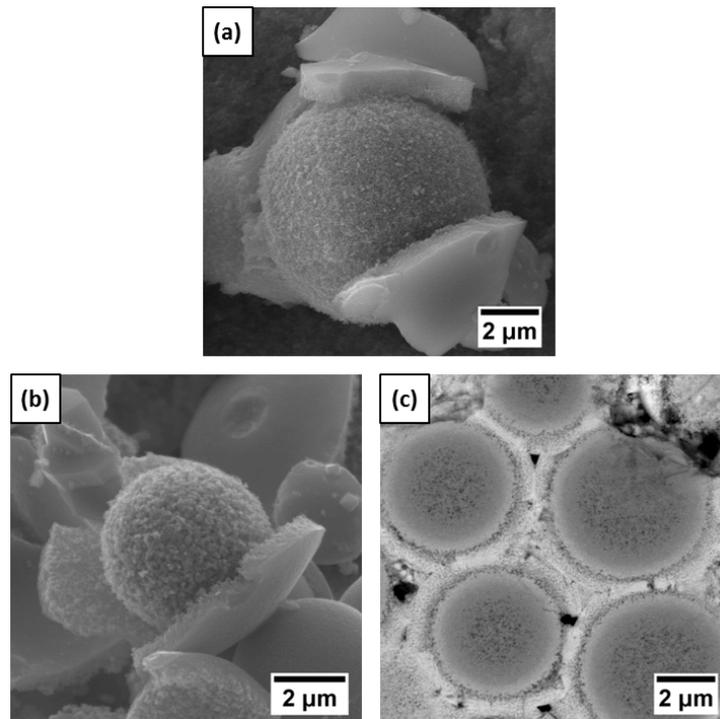
<sup>1</sup> Die Position des „P“ für die Stelle im Herstellungsprozess, an dem das Pellet gepresst wurde, wird im Folgenden nicht mehr aufgeführt.

Die Mikrostrukturen der Nb-Gehalte bis ca. 20 at% sind geprägt von den Mikrokugeln der Pulver, wobei mit zunehmendem Nb-Gehalt größere zusammenhängende Bereiche, mit teilweise mehr als 100  $\mu\text{m}$  in Länge und Breite zwischen den Kugeln, feststellbar sind. Bei den Gehalten darüber nimmt der Anteil solcher zusammenhängenden Bereiche immer weiter zu, sodass sie bei TNO73 dominieren und die Mikrokugeln nur noch die Zwischenräume auffüllen. Ab TNO30 sind die zusammenhängenden Bereiche „kantiger“, während sie bei TNO20 eher wie einzelne große bzw. aneinander gewachsene Kugeln aussehen. Bei den Gehalten über 30 at% resultieren sie vermutlich aus dem Schichtaufbau der Pulver im Ausgangszustand. Durch das Mörsern der Pulver wurde der Schichtaufbau in einzelne Bruchstücke zerkleinert, die sich zwischen den Mikrokugeln verteilten. Die Mikrokugeln wurden dagegen nicht durch das Mörsern zerstört. Sie können zerkleinert werden, in dem eine Kugelmühle zum Zermahlen der Pulver genutzt wird. Diese Methode wurde testweise bei einzelnen Gehalten angewendet, um die Bruchstücke des Schichtaufbaus und die Mikrokugeln zu homogenisieren. Aus solch einem homogenisierten TNO20-Pulver wurden Pellets gepresst und nachbehandelt (siehe Anhang, Abb. C.4).

Der Widerstand wurde durch das Zermahlen in etwa um einen Faktor 5 schlechter im Vergleich zu einem gleich nachbehandelten Pellet ohne Kugelmühlenbehandlung des Pulvers. Folglich scheint die Struktur der Mikrokugeln einen positiven Einfluss auf den Widerstand zu haben. Die Behandlung in der Kugelmühle hat außerdem einen weiteren Nachteil. Die Mahlkugeln aus  $\text{Y:ZrO}_2$  können sich beim Mahlen abnutzen und die Probe damit verunreinigen. Mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie (siehe Anhang, Abb. C.5) wurde festgestellt, dass tatsächlich ein Abrieb der Mahlkugeln stattfand. Der Anteil von  $\text{ZrO}_2$  in einem TNO66-Pulver betrug sogar mehr als 20 %. Da sich dieser Anteil nicht mehr von dem TNO-Pulver trennen lässt, und es den Widerstand scheinbar auch verschlechtert, wurde im Weiteren auf eine Anwendung der Kugelmühle verzichtet.

In den REM-Aufnahmen der Pellets kann neben der Mikrostruktur auch die Segregation von Niob beobachtet werden. Da Niob deutlich schwerer ist als Titan, werden die Elektronen im REM stärker zurück gestreut, weshalb die Nb-reichen Bereiche im Pellet im Rückstreukontrast heller erscheinen. Besonders erkennbar sind diese Unterschiede an den Mikrokugeln in den Proben bis ca. 50 at%, nachfolgend in Abbildung 4.20 beispielhaft an TNO30-Proben gezeigt.

Die Abbildungen (a)-(c) zeigen Aufnahmen von TNO30-Mikrokugeln im Ausgangszustand, und einem TNO30-Pulver mit einer Nachbehandlung von 550L+750FG bzw. einem Pellet mit der gleichen Nachbehandlung. Dieser Vergleich soll einerseits zeigen, wie sich die Struktur und die Porosität der Kugeln durch das Sintern verändert und andererseits, dass sich die Strukturen in den Pellets ähnlich wie in den Pulvern verhalten. Die Präparation der Pellets ermöglicht es im Vergleich zu dem Pulver auch das Innere der Mikrokugeln zu sehen. Die Struktur der Kugeln bleibt durch das Sintern erhalten. Lediglich die Partikel auf der Oberfläche des



**Abbildung 4.20:** Elektronenmikroskopische Aufnahme von TNO30-Mikrokugeln. (a) Pulver im Ausgangszustand, (b) 550L+750FG-Pulver und (c) 550L+750FG-Pellet.

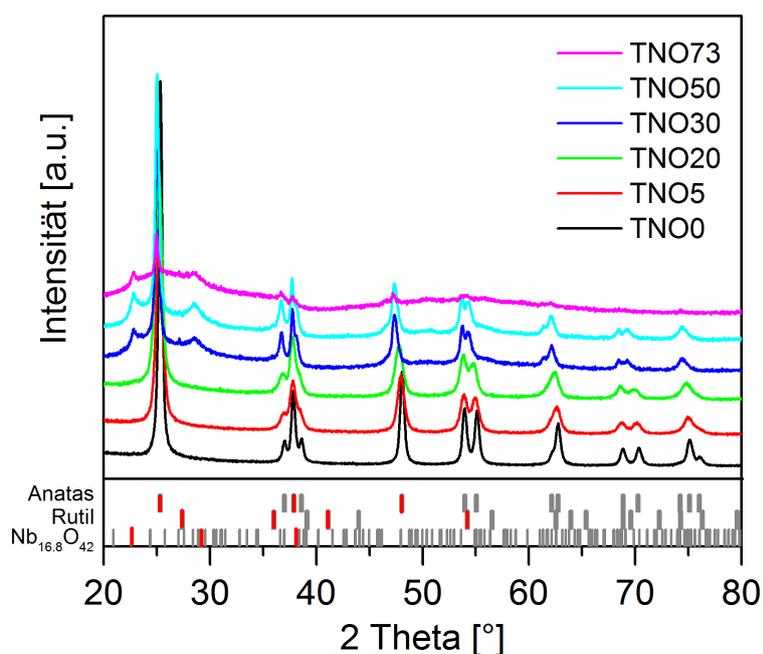
Kerns zeigen deutlich eine Vergrößerung der Partikelgröße. Die Schalen sind in allen drei Fällen porös, wobei die Schalen von innen nach außen immer dichter werden. In dem gesinterten Pulver sind innen in der Schale beispielsweise noch einzelne Partikel erkennbar, während die Schale außen eher glatt und homogen wirkt. In Abbildung (c) des Pellets ist zu erkennen, dass der Kern auch im Inneren porös ist und nach außen immer dichter wird. Außerdem ist hier ein deutlicher Kontrast zwischen Kern und Schale zu erkennen. Die hellere Schale ist also, wie bei den Pulvern im Ausgangszustand wahrscheinlich Nb-reich.

Die REM-Aufnahme des Pellets legt nahe, dass in den Pellets bis 20 at%, die noch hauptsächlich aus den Mikrokugeln bestehen, ein Netzwerk aus den Niob-reichen Hüllen besteht, da die Schalen nicht so stark aufplatzen wie bei TNO30. Da sich eine Zerstörung der Kern-Schale-Struktur außerdem negativ auf den Widerstand ausgewirkt hat, legt diese Vermutung nahe, dass die Schale mit zur Leitfähigkeit beiträgt. Dies ist einer der Gründe, warum das TNO20-Pellet mit der niedrigsten Leitfähigkeit im nächsten Kapitel ausführlicher untersucht wurde. Zunächst wurden jedoch noch die Phasen der Pellets mit Röntgendiffraktometrie untersucht.

Die Nachbehandlungen der Pellets führen höchstwahrscheinlich dazu, dass der amorphe Anteil der Pulver im Ausgangszustand während des Erhitzens zu einer noch unbekannt Phase kristallisiert. Außerdem ist es möglich, dass sich bei hohen

Temperaturen Anatas in die thermodynamisch stabilere Phase Rutil umwandelt und dass bei den hohen Gehalten Mischoxide von Niob und Titan entstehen. Da eine Röntgenanalyse der Pellets sehr zeitaufwendig ist, wurden die Phasenanalysen an Pulvern durchgeführt, die der selben Nachbehandlung wie die entsprechenden Pellets ausgesetzt wurden<sup>1</sup>.

Die Abbildungen 4.21 und 4.22 (a) und (b) zeigen die Röntgendiffraktogramme der nachbehandelten Pulver. Die Proben, bei denen die Luft- und Formiergas-Behandlungen an 550 °C durchgeführt wurde, bestehen bis TNO10 ausschließlich aus Anatas. Über 20 at% Niob sind neben dem intensivsten Reflex von Anatas bei 25,3° ein Reflex bei ca. 27,4° und zwei eher breite bei 22,6° und 28,4° erkennbar. Diese Reflexe können der Rutil-Phase (PDF #78-4189) und  $\text{Nb}_{16,8}\text{O}_{42}$  (PDF #71-336) zugeordnet werden. Letzteres ist ein reduziertes Niob(IV)-Oxid und wird in der Literatur manchmal auch als  $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$  bezeichnet. Statt der normalen  $\text{NbO}_6$ -Oktaeder ist das Gitter durch die fehlenden Sauerstoffionen so verzerrt, dass daraus eine Mischung aus Oktaedern und pentagonalen Bipyramiden entsteht [149].



**Abbildung 4.21:** Phasencharakterisierung von TNO<sub>x</sub>-Pulvern nach Luft- und Formiergas-Behandlung bei 550L+550FG. Die Referenzen der ICCD-Datenbank sind darunter als Balken dargestellt, wobei die jeweils intensivsten Reflexe dieser Referenzen rot markiert sind.

<sup>1</sup> Im folgenden Unterkapitel, in dem das TNO20 mit der niedrigsten Leitfähigkeit genauer untersucht wurde, ist auch ein Röntgendiffraktogramm dieses einzelnen Pellets enthalten.

Die Messungen wurden mit Hilfe von Rietveld-Anpassungen analysiert, um die Phasenanteile und Kristallitgrößen zu erhalten. Rietveld-Anpassungen zeigen, insbesondere bei Mehrphasensystemen, eine hohe Schwankungsbreite. Die Anpassungen wurden mehrere Male wiederholt und überprüft. Trotzdem ergaben sich Unterschiede bereits innerhalb der selben Probe. Die Abweichungen der Phasenanteile innerhalb der selbe Probe betragen bis zu 5%. Die Kristallitgrößen schwankten dagegen weniger stark. Aus diesem Grund, und weil nur die Pulver und keine Pellets untersucht wurden, sind die Phasenanteile eher als Anhaltspunkt zu sehen, wie sich die Phasen mit den Nachbehandlungen und dem Nb-Gehalt tendenziell entwickeln.

Die Phasenanteile und Kristallitgrößen für das 550L+550FG-Set sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Die Analyse bestätigt, dass bis TNO10 nur Anatas, darüber hinaus zunehmend das Nb-Oxid und ein sehr geringer Anteil an Rutil, vorhanden sind.

**Tabelle 4.3:** Phasenanteile (PA) und Kristallitgrößen ( $d_{\text{XRD}}$ ) der TNO<sub>x</sub>-Pulver nach Luft- und Formiergas-Behandlung bei 550L+550FG.

	Anatas		Nb <sub>16,8</sub> O <sub>42</sub>		Rutil	
	PA [Gew%]	$d_{\text{XRD}}$ [nm]	PA [Gew%]	$d_{\text{XRD}}$ [nm]	PA [Gew%]	$d_{\text{XRD}}$ [nm]
TNO0	100	28	0	0	0	0
TNO5	100	16	0	0	0	0
TNO10	100	13	0	0	0	0
TNO20	86	13	14	6	0	0
TNO30	47	27	52	11	1	15
TNO40	71	26	29	11	0	0
TNO50	47	25	52	9	1	24
TNO60	39	34	56	10	5	10
TNO66	42	27	58	12	0	0
TNO73	16	49	84	15	0	0

Die Kristallitgrößen von Anatas halbieren sich beinahe beim Einbau von Niob bis zu 20 at% (20 nm zu 13 nm), ab TNO30 steigt die Kristallitgröße auf Werte von ca. 25-50 nm. Abgesehen von der undotierten Probe entsprechen diese Werte in etwa den Kristallitgrößen der unbehandelten Pulver (vgl. Tabelle 4.1). Die Nb-Oxid-Partikel haben dagegen eine Größe von um die 10 nm und die Rutil-Partikel zwischen 10 und 24 nm. Die deutlich größere Kristallitgröße der Anatas-Partikel in TNO0 wird vermutlich durch einen beginnenden Sinterprozess der Partikel hervorgerufen. Durch den Einbau von Niob wird die Anatas-Phase stabilisiert. Das bedeutet einerseits, dass sich die Umwandlungstemperatur von Anatas zu Rutil zu höheren Temperaturen verschiebt und andererseits, dass die Partikel weniger stark beim

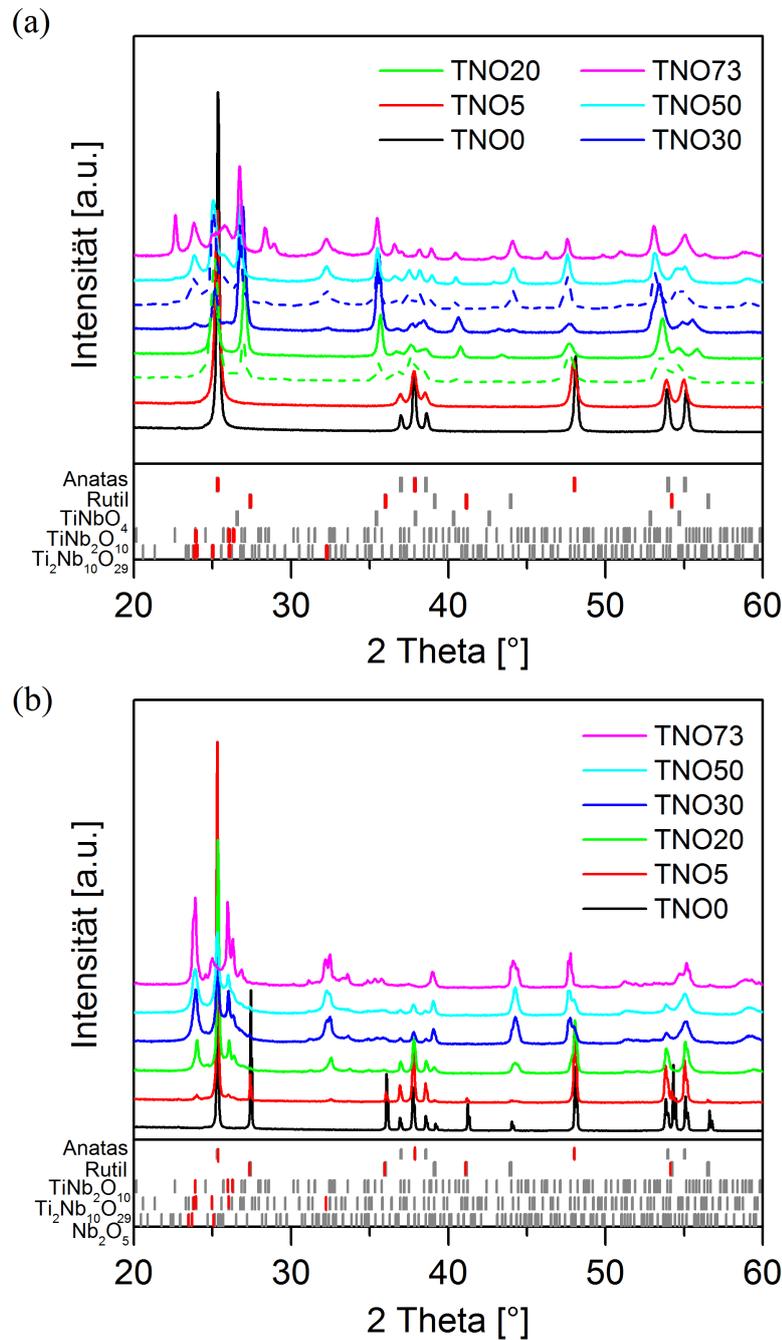
Sintern wachsen [4, 137]. Für TNO0 ist die Temperatur von 550 °C ausreichend, um die Partikel wachsen zu lassen, aber für die Proben mit Niob ist, zumindest im Anatas-Anteil, kaum ein Anstieg der Partikelgröße erkennbar. Ab einem Gehalt von 20 at% entsteht dann neben Anatas vermehrt das Nb-Oxid. Es bildet sich vermutlich aus dem amorphen Anteil, der in den Pulvern im Ausgangszustand beobachtet wurde. Die XPS-Messungen und Beobachtungen der REM-Aufnahmen zeigten, dass der Nb-Gehalt auf der Oberfläche der Kugeln erhöht ist, folglich befindet sich das Nb-Oxid hier vermutlich auch auf der Oberfläche.

Das 550L+750FG-Set (Abb. 4.22 (a) und Tab. 4.4 oberer Teil) besteht bis 10 at% Niob ebenfalls nur aus Anatas. Ab TNO20 stellt sich eine Mischung aus bis zu sechs verschiedenen Phasen ein: Anatas, Rutil,  $\text{Nb}_{16,8}\text{O}_{42}$ ,  $\text{TiNbO}_4$  (PDF #81-911),  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  (PDF #70-2009) und  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$  (PDF #72-158). Die drei letzten Phasen sind Mischoxide von Nb und Ti mit unterschiedlichen Verhältnissen der Elemente zueinander. Bei der folgenden Diskussion bleibt zu beachten, dass Anatas und Rutil natürlich weiterhin dotiert vorliegen können, erkennbar an einer Verschiebung der Reflexe zu kleineren Beugungswinkeln. Die intensivsten Reflexe von Rutil zeigen durch diese Verschiebung eine Ähnlichkeit zu der Referenz von  $\text{TiNbO}_4$ . Aufgrund dessen sind diese beiden Phasen bei der Rietveld-Anpassung teilweise schwer unterscheidbar, insbesondere, wenn sie nur in geringen Mengen enthalten sind, da dann die zur Unterscheidung wichtigen, weniger intensiven Reflexe nicht sichtbar sind.

Für 20 und 30 at% Niob sind jeweils zwei Diffraktogramme angegeben, da hier eine Schwankung zwischen Einzelproben beobachtet wurde. Diese Gehalte stellen den Umbruchpunkt dar, in dem sich neben Anatas die Mischoxide zu bilden beginnen. Tendenziell bilden sich ab Gehalten über 20 at% Rutil aus Anatas und zusätzlich die Mischoxide von Ti und Nb. Ab TNO40 ist Rutil wieder fast verschwunden und gleichzeitig entsteht die Nb-Oxid-Phase.

Da sich die Mischoxide bei dem vorherigen Set mit tieferen Temperaturen noch nicht gebildet haben, kann man zwei Vermutungen aufstellen wie und wo sich diese Phasen bilden. Einerseits kann es sein, dass die Mischoxide bei 550 °C aufgrund der hohen Kristallisationstemperatur noch nicht auskristallisieren und deshalb vermutlich bei der höheren Temperatur von 750 °C, statt Nb-Oxid oder gemeinsam mit Nb-Oxid, in der Schale auftreten. Andererseits kann es sein, dass die höhere Temperatur eine Diffusion anregt, sodass eine Durchmischung des sich primär bildenden Nb-Oxids in der Schale mit dem Nb-ärmeren Kern der Mikrokugeln stattfindet. Beide Mechanismen würden dazu führen, dass sich die Mischoxide hauptsächlich unter oder in den Schalen der Kugeln befinden.

Der Diffusionsmechanismus würde auch erklären wie sich der verbleibende Anatas-Anteil im Kern der Kugeln mit steigendem Nb-Gehalt langsam in die Mischoxide und Nb-Oxid umwandelt. Bei TNO66 beträgt der Anteil an Anatas schließlich weniger als 10 % und bei TNO73 ist Anatas fast vollständig verschwunden.



**Abbildung 4.22:** Phasencharakterisierung von TNO<sub>x</sub>-Pulvern nach Luft- und Formiergas-Behandlung bei (a) 550L+750FG und (b) 900L+750FG. Die Referenzen enthaltenen Phasen sind jeweils darunter als Balken dargestellt. Die jeweils intensivsten Reflexe dieser Referenzen sind in rot markiert. In (a) sind für TNO20 und TNO30 jeweils zwei Diffraktogramme dargestellt, da bei beiden Nb-Gehalten eine große Schwankung zwischen Einzelproben beobachtet wurde.

**Tabelle 4.4:** Phasenanteile (in Gew%) und Kristallitgrößen (in nm) der TNO<sub>x</sub>-Pulver nach Luft- und Formiergas-Behandlung bei 550L+750FG (oben) und 900L+750FG (unten). Aus Platzgründen sind in den Kopfzeilen nur die Einheiten des Phasenanteils und der Kristallitgröße angegeben. Die in Klammern angegebenen Werte für TNO20 und TNO30 entsprechen den gestrichelt dargestellten Diffraktogrammen in Abb. 4.22 (a).

550L+ 750FG	Anatas		Rutil		Nb <sub>16,8</sub> O <sub>42</sub>		TiNbO <sub>4</sub>		TiNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		Ti <sub>2</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>29</sub>	
	Gew%	nm	Gew%	nm	Gew%	nm	Gew%	nm	Gew%	nm	Gew%	nm
TNO0	100	68	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TNO5	100	32	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TNO10	100	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TNO20	52 (49)	22 (21)	48 (27)	37 (51)	0 (0)	0 (0)	0 (16)	0 (39)	0 (0)	0 (0)	0 (8)	0 (5)
TNO30	17 (13)	29 (33)	69 (55)	26 (32)	0 (0)	0 (0)	0 (12)	0 (44)	0 (13)	0 (17)	14 (7)	10 (35)
TNO40	55	30	1	29	18	32	3	38	14	17	9	25
TNO50	29	31	0	0	19	6	15	48	13	31	24	1
TNO60	17	32	0	0	25	25	6	26	13	18	38	7
TNO66	9	29	0	0	10	20	17	54	24	27	40	12
TNO73	<1	79	0	0	27	39	19	42	16	37	36	12

900L+ 750FG	Anatas		Rutil		Nb <sub>16,8</sub> O <sub>42</sub>		TiNbO <sub>4</sub>		TiNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		Ti <sub>2</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>29</sub>	
	Gew%	nm	Gew%	nm	Gew%	nm	Gew%	nm	Gew%	nm	Gew%	nm
TNO0	63	217	37	388	0	0	0	0	0	0	0	0
TNO5	90	104	5	332	<1	39	0	0	<1	101	5	21
TNO10	79	99	4	230	<1	29	0	0	16	28	1	33
TNO20	75	82	<1	119	1	22	0	0	14	66	10	24
TNO30	28	49	2	66	8	37	0	0	51	18	11	48
TNO40	43	55	1	58	6	32	0	0	39	20	11	43
TNO50	29	44	1	80	15	35	0	0	45	18	10	41
TNO60	11	45	3	51	21	49	0	0	51	12	14	35
TNO66	4	129	1	17	17	50	0	0	55	9	23	29
TNO73	5	39	2	36	48	25	0	0	24	69	19	69

Die zusammenhängenden Bereiche zwischen den Kugeln, sind aus einzelnen Nanopartikeln aufgebaut, die vermutlich auch eine Anreicherung von Niob auf der Nanopartikeloberfläche haben. Die Entmischung ist dort allerdings noch nicht so weit fortgeschritten wie in den Kern-Schale-Strukturen. Aus dem Anatas-Anteil dieser zusammenhängenden Bereiche (vgl. dazu die Raman-Messungen des Schichtaufbaus, Anhang Abb. A.6) hat sich vermutlich zunächst Rutil gebildet und dann durch eine Durchmischung ebenfalls die Mischoxide, während der amorphe Anteil direkt zu den Mischoxiden kristallisiert.

Das 900L+750FG-Set (Abb. 4.22 (b) und Tab. 4.4 unterer Teil) besteht, abgesehen von  $\text{TiNbO}_4$ , aus den selben Phasen wie das 550L+750FG-Set. Aufgrund der höheren Temperatur sind die Phasenanteile allerdings anders verteilt. Die undotierte Probe besteht als einzige ausschließlich aus Anatas und Rutil (63 und 37 %). Bis TNO20 ist immer noch zwischen 75 und 90 % Anatas enthalten. Der Rutil-Anteil nimmt dagegen auf weniger als 5 % ab, während der Anteil der Mischoxide auf bis zu ca. 15 % zunimmt. Ab TNO30 bildet sich vermehrt die Nb-Oxid-Phase und  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  und der Gehalt an Anatas sinkt immer weiter. Die TNO73-Probe enthält schließlich ca. 50 % Nb-Oxid, und zwischen 20 und 25 % der Mischoxide. Von Anatas und Rutil sind nur noch weniger als 5 % vorhanden.

Auch die Kristallitgrößen haben sich im Vergleich zu dem 550L+750FG-Set verändert. Sie steigen bei beinahe allen Phasen, insbesondere bei den niedrigen Gehalten, deutlich an. Bei der undotierten Probe sind die Kristallite von Anatas mehr als 200 nm groß. Die Rutil-Kristallite sind mit knapp unter 400 nm beinahe doppelt so groß. Mit zunehmendem Nb-Gehalt sinken die Kristallitgrößen für Rutil und Anatas. Die Kristallitgrößen des Nb-Oxids und der Mischoxide bleiben dagegen mit wenigen Ausnahmen kleiner und zeigen weniger Schwankungen (ca. 20-70 nm). Die Tatsache, dass die Rutil-Kristallite besonders bei den niedrigen Gehalten deutlich größer sind, wurde schon von anderen beobachtet. Die Umwandlung von Anatas in Rutil ist häufig mit einem Anstieg der Kristallitgröße verbunden [43].

Beim Vergleich der angewendeten Temperaturen fällt eins auf: bei den niedrigen Gehalten bis ca. TNO10 ist die Anatas-Phase in allen Proben entweder die einzige oder zumindest neben Rutil die Hauptphase. Es ist zwar bekannt, dass Niob die Anatas-Phase stabilisiert, allerdings sollte die Rutil-Phase aus Anatas schon ab Temperaturen von 500-600 °C entstehen [43]. Bei dem 550L+550FG und bei dem 550L+750FG ist jedoch bis TNO10 noch keine Umwandlung von Anatas erkennbar, noch nicht einmal bei der undotierten Probe, in der kein Niob zum Stabilisieren vorhanden ist. Zhang und Banfield [150, 151] haben festgestellt, dass für die Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil auch die Ausgangskristallitgröße entscheidend ist. Unterhalb einer kritischen Größe ist die Anatas-Phase thermodynamisch stabil. Das bedeutet, dass die Anatas-Partikel zunächst zu wachsen beginnen und erst wenn sie eine kritische Kristallitgröße überschritten haben, findet eine Umwandlung in Rutil statt [152]. Außerdem konnten Penn und Banfield [153] nachweisen, dass

dicht gepackte Anatas-Partikel früher beginnen sich in Rutil umzuwandeln, als nanokristalline, locker gepackte Partikel. Dies könnte eine Erklärung dafür sein, weshalb in dem 550L+750FG-Set nur für die TNO20- und TNO30-Probe Rutil festgestellt wurde. In diesen Proben nimmt der Anteil an den zusammenhängenden, dichteren Bereichen im Verhältnis zu den Mikrokugeln zu. Beim Sintern wandeln sich diese Bereiche eher in Rutil um. Ab TNO40 ist bereits so viel Nb enthalten, dass sich mehr von dem Nb-Oxid und den Mischoxiden bildet.

Die Mikrostrukturen und Phasenanteile liefern erste Anhaltspunkte, wie sich die Phasen in der Probe entwickeln und lassen Vermutungen zu, wo sich die einzelnen Phasen bilden. Zur Überprüfung, ob diese Theorien wirklich zutreffen, wurde im Folgenden ein Pellet genauer untersucht. Das TNO20-Pellets mit der Behandlung 550L+750FG wurde für diese Untersuchungen ausgewählt, da es die niedrigsten Widerstände lieferte.

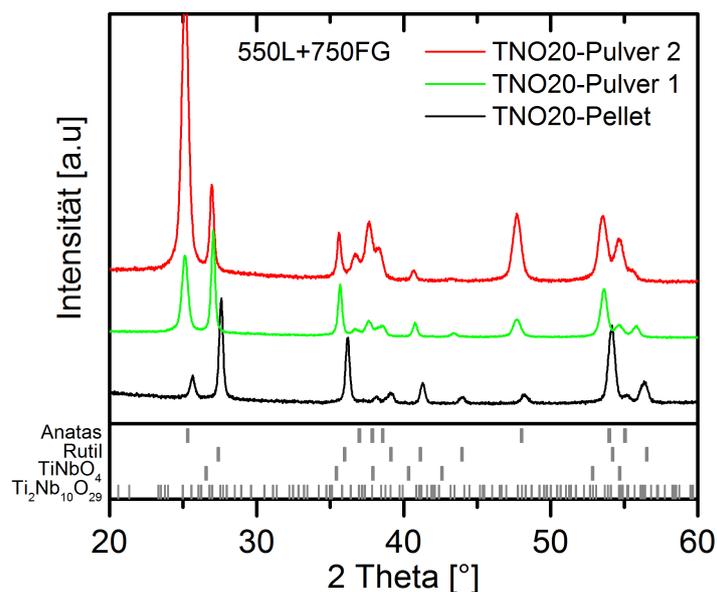
### 4.3.3 Detaillierte Untersuchung eines TNO20-Pellets

Alle Analysen in diesem Kapitel wurden an dem selben TNO20-Pellet mit einer Nachbehandlung bei 550 °C an Luft und 750 °C in Formiergas durchgeführt.

Das Pellet wurde zunächst auf seine Phasenanteile im Vergleich zu den beiden gleich behandelten Pulvern aus dem vorherigen Kapitel untersucht. Abbildung 4.23 zeigt die Diffraktogramme der Pulver und des Pellets. Die Referenzen der Phasen, die in den Pulvern ermittelt wurden, sind als Balken darunter dargestellt.

Das Pellet wurde aus Pulver 1 hergestellt und abgesehen von einer leichten Verschiebung der Reflexe und Abweichungen in der Intensität, stimmen die Diffraktogramme des Pellets und des Pulvers 1 auch überein. Es sind keine zusätzlichen Reflexe für das Pellet vorhanden. Die Abweichungen sind vermutlich der Tatsache geschuldet, dass das Pellet mit einem anderen Messgerät (streifendem Einfall des Röntgenstrahls) bestimmt wurde. Durch die Kalibrierung des Geräts, sowie unterschiedliche Blenden, können sich leichte Unterschiede in den  $2\theta$ -Werten ergeben.

Die Rietveld-Analyse von Pulver 1 ergab, dass das Pulver ausschließlich aus Anatas und Rutil besteht. Aufgrund der großen Übereinstimmung der Diffraktogramme kann man vermuten, dass das Pellet ebenfalls hauptsächlich aus Rutil und Anatas besteht. In der Messung des Pellets ist das Verhältnisses des intensivsten Reflexes von Rutil (110) noch stärker als der des stärksten von (101). Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass das Verhältnis von Anatas zu Rutil stärker zu Rutil verschoben ist und würde auch dazu passen, dass dichter gepackte Partikel sich leichter in Rutil umwandeln [153]. Da das Pellet aber mit streifendem Einfall gemessen wurde und sich je nach Einfallswinkel die Eindringtiefe des Strahls ändert, ist es in dieser Probe nicht möglich den Phasenanteil genau zu bestimmen.

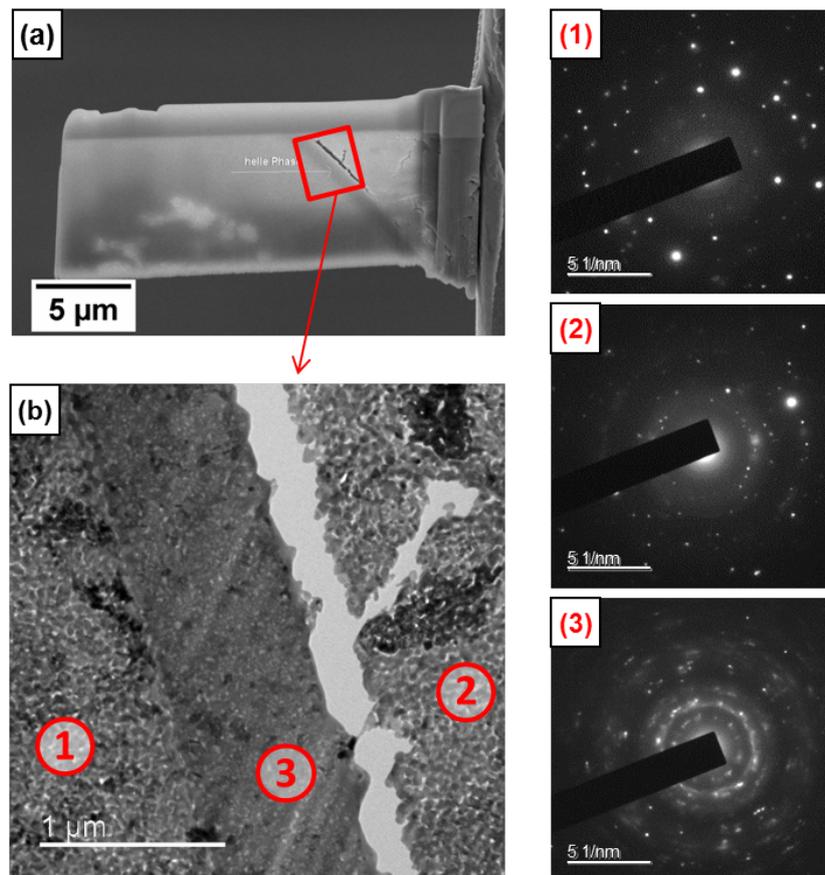


**Abbildung 4.23:** Phasenanalyse des TNO20-Pellets mit Nachbehandlung 550L+750FG im Vergleich zu zwei gleich behandelten Pulvern.

Möglich ist auch, dass geringe Mengen anderer Phasen vorhanden sind, deren Reflexe eine so geringe Intensität haben, dass sie nicht sichtbar sind. In Pulver 2, das mit dem exakt gleichen Syntheseweg hergestellt wurde, wurden schließlich ebenfalls Mischoxide von Nb und Ti gefunden.

Zur genaueren Untersuchung des Pellets wurde eine TEM-Lamelle mit dem FIB präpariert und durch Elektronenbeugung an einzelnen Stellen untersucht. Abbildung 4.24 zeigt in (a) die geschnittene Lamelle und in (b) die mit Elektronenbeugung untersuchten Bereiche der Lamelle. Daneben sind die Beugungsbilder der in (b) markierten Bereiche dargestellt. Für die Lamelle wurde gezielt eine Stelle ausgewählt, die eine Mikrokugel enthält, sodass die Schale der Kugel und das Innere der Kugel untersucht werden konnten. Die Reflexe in den Bildern liegen je nach Kristallinität der untersuchten Bereiche und der Kristallitgröße, auf mehr oder weniger gut erkennbaren Kreisbahnen um einen zentralen Punkt. Zur Auswertung der Beugungsbilder wurden Kreise durch die Reflexe gelegt, deren Radius bestimmt und in Gitterabstände umgerechnet (siehe dazu Anhang, Abb. C.6.). Die berechneten Gitterabstände wurden mit Referenzen für Anatas, Rutil,  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  und  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$  aus der Datenbank verglichen.

Die Morphologie im Bereich (1) im Inneren der Kugel und im Bereich (2) um die Kugel sehen sich im TEM sehr ähnlich. Hier könnte es sich deshalb auch um ähnliche Phasen handeln.



**Abbildung 4.24:** Elektronenmikroskopische Untersuchung einer TEM-Lamelle aus dem TNO20-Pellet. (a) Übersicht der Lamelle im REM, (b) Vergrößerung des Ausschnitts aus (a) mit Markierung der Bereiche, von denen ein Beugungsbild aufgenommen wurde und (1-3) Beugungsbilder der markierten Bereiche.

Die Kristallite sind so groß, dass in den Beugungsbildern nur wenige Reflexe entstehen. Mögliche Übereinstimmungen der bestimmten Gitterabstände mit Referenzen sind in der Tabelle 4.5 dargestellt. Die Referenzen, die für den Vergleich verwendet wurden, sind im Anhang C.3 tabellarisch aufgeführt.

Die sorgfältige Auswertung der Beugungsbilder für die Bereiche (1) und (2) bestätigte, dass es sich vermutlich um die gleiche Phase handelt. Ein Vergleich mit den Referenzen zeigte außerdem, dass es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um Rutil handelt. Einige Reflexe würden zwar auch zu Anatas passen, allerdings sind die Intensitäten der entsprechenden Reflexe in der Anatas-Referenz eher gering. Man würde erwarten, dass man die intensivsten Reflexe von Anatas auch in der Elektronenbeugung als starke Reflexe sieht, allerdings konnten auf den entsprechenden Radien keine Reflexe gefunden werden.

**Tabelle 4.5:** Auswertung der Beugungsbilder der Bereiche 1 und 2 aus Abbildung 4.24. Die Tabelle zeigt eine mögliche Übereinstimmung der bestimmten Gitterabstände mit Referenzen von Anatas und Rutil. Die vollständigen Tabellen für Anatas und Rutil sind im Anhang zu finden.

d [Å]	Mögliche Übereinstimmung mit Anatas (PDF #75-2547)			Mögliche Übereinstimmung mit Rutil (PDF #78-4189)		
	(hkl)	d [Å]	I [%]	(hkl)	d [Å]	I [%]
1,39 ± 0,01	-	-	-	(3 0 1)	1,36	13,5
1,48 ± 0,02	(2 0 4)	1,48	9,5	(3 1 0)	1,46	8,1
1,70 ± 0,01	(1 0 5)	1,70	15	(2 1 1)	1,69	48,8
2,18 ± 0,04	-	-	-	(1 1 1)	2,19	20,9
3,26 ± 0,06	-	-	-	(1 1 0)	3,25	100

Der Bereich (3) hat im Gegensatz zu den Bereichen (1) und (2) ein komplett anderes Beugungsbild. Auch die Morphologie im TEM-Bild sieht bereits ganz anders aus. Die Kristallite scheinen deutlich kleiner zu sein und so viel mehr Reflexe durch die unterschiedlichen Orientierungen der Kristallite zu erzeugen. Aufgrund dessen sind die Kreise in den Beugungsbildern besser zu erkennen. Mögliche Übereinstimmungen der bestimmten Gitterabstände mit Referenzen sind erneut in einer Tabelle zusammengefasst:

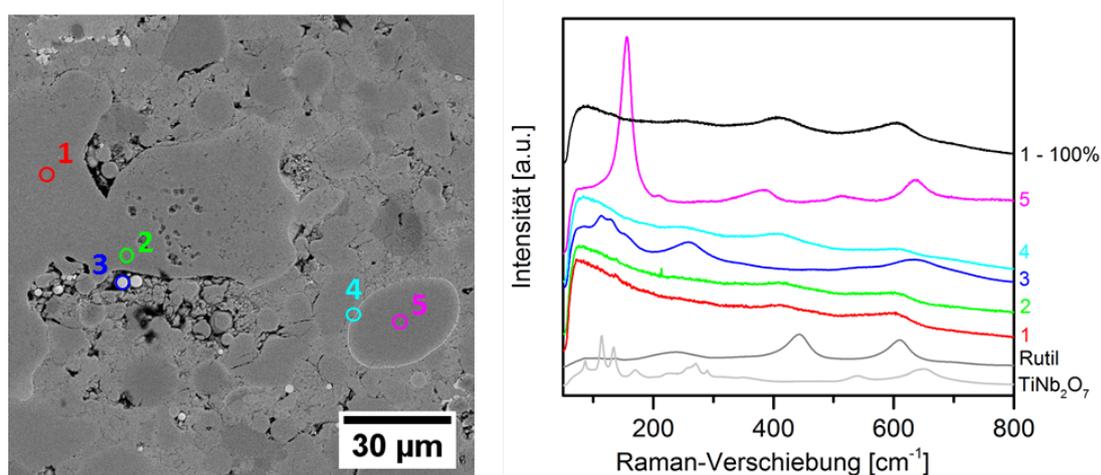
**Tabelle 4.6:** Auswertung des Beugungsbilds von Bereich 3 aus Abbildung 4.24. Die Tabelle zeigt eine mögliche Übereinstimmung der bestimmten Gitterabstände mit Referenzen von  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  und  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ . Die vollständigen Tabellen für  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  und  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$  sind im Anhang zu finden.

d [Å]	Mögliche Übereinstimmung mit $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ (PDF #70-2009)			Mögliche Übereinstimmung mit $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ (PDF #72-158)		
	(hkl)	d [Å]	I [%]	(hkl)	d [Å]	I [%]
1,40 ± 0,00	(3 2 $\bar{1}0$ )	1,39	10,1	(0 2 10)/(6 1 13)	1,40	10,8
1,59 ± 0,00	(4 0 6)	1,58	5,3	(15 1 5)/(6 2 6)	1,57	27,6
1,68 ± 0,00	(3 1 $\bar{1}1$ )	1,66	35,6	(8 2 0) o. (0 1 11)	1,68 o. 1,67	20,0 o. 19,0
1,89 ± 0,00	(1 0 $\bar{1}0$ )/(0 2 0)	1,90	35,9	(0 2 0)	1,90	34,5
2,03 ± 0,01	(3 0 $\bar{1}0$ )	2,04	24,3	(14 0 0)	2,04	23,8
2,71 ± 0,01	(4 0 $\bar{6}$ )/(2 0 4)	2,73	9,1	(7 1 1)	2,75	34,2
3,42 ± 0,01	(3 0 0)	3,43	100	(0 0 6)	3,42	47,4
3,67 ± 0,01	(0 0 1)	3,72	95,4	(1 1 1)	3,71	67,3
5,11 ± 0,01	(2 0 0) o. (1 0 $\bar{4}$ )	5,14 o. 5,07	26,2 o. 31,8	(0 0 4)	5,13	33,4

Die Auswertung ergab, dass es eine Übereinstimmung, sowohl mit  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ , als auch mit  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$  geben könnte. Da die Beugungsdaten beider Phasen sehr ähnlich sind, sind sie mit dieser Methode kaum zu unterscheiden. Es könnte jede Phase einzeln oder eine Mischung beider Phasen vorliegen. Im Gegensatz zum Röntgendiffraktogramm, wo für Pulver 2 zusätzlich noch  $\text{TiNbO}_4$  gefunden wurde, kann das Vorhandensein von  $\text{TiNbO}_4$  an dieser Stelle ausgeschlossen werden.

Die Ergebnisse der Beugungsbilder vervollständigen und unterstützen die Aussagen, die bereits mit Hilfe der XRDs getroffen wurden. Geringe Unterschiede können sowohl darauf zurückzuführen sein, dass die Beugungsbilder nur lokal eine Aussage über die Phasen geben, als auch, dass die XRD-Messung des Pellets aufgrund der Messmethode mit streifendem Einfall eventuell Phasen mit geringem Anteil nicht detektieren kann.

Eine weitere Methode, mit der einzelne Stellen des Pellets zumindest qualitativ auf enthaltene Phasen untersucht werden können, ist die Raman-Spektroskopie. In Abbildung 4.25 ist links die REM-Aufnahme einer Stelle auf dem TNO20-Pellet dargestellt. Darin sind fünf Punkte markiert, die mit Raman-Spektroskopie untersucht wurden. Die Raman-Spektren sind rechts daneben farblich passend dargestellt.



**Abbildung 4.25:** Punktuelle Phasenanalyse des TNO20-Pellets mit Raman-Spektroskopie. Links ist eine REM-Aufnahme des untersuchten Bereichs dargestellt und rechts die zu den markierten Punkten gehörigen Raman-Spektren. Von Rutil und  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  sind außerdem Referenzspektren dargestellt. Das oberste, schwarze Spektrum (1 - 100%) wurde am Punkt 1 aufgenommen, aber mit voller Laserleistung von 100% während alle anderen bei einer verminderten Leistung von 10% aufgenommen wurden.

Als Referenzen sind Raman-Spektren von reinphasigen Rutil- und  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ -Proben<sup>1</sup> ebenfalls gezeigt. Die ausgewählten Punkte decken verschiedene charakteristische Bereiche der Mikrostruktur ab. Die Punkte 1 und 2 liegen innerhalb eines zusammenhängenden Bereichs zwischen den Mikrokugeln, Punkt 3 ist auf einer Mikrokugel und die Punkte 4 und 5 liegen auf der Schale bzw. im Kern einer weiteren größeren Mikrokugel. Die Eindringtiefe des Raman-Lasers hängt von dem Material und der Laserenergie ab. Da hier mit einem konfokal-Laseraufbau gearbeitet wurde, sollte die Eindringtiefe relativ gering gewesen sein und bei optimaler Fokussierung vergleichbar zu dem Durchmesser des Lasers auf der Probe sein. Bei der Messung wurde die Laserenergie so gewählt, dass ein Optimum zwischen der Auslösung der Messung und möglichst wenig Fremdsignalen durch umliegende Bereiche erzielt wurde. Punkt 4 ist der einzige, bei dem die Struktur so dünn ist, dass die umliegenden Bereiche höchstwahrscheinlich auch Signale liefern.

Die Spektren der Punkte 1, 2 und 4 sind einander sehr ähnlich. Es sind keine scharfen Peaks, sondern lediglich mehrere sehr breite erkennbar, die möglicherweise zu der Rutilphase passen könnten. Bei Punkt 4 könnte auch  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  enthalten sein, da bei  $250 \frac{1}{\text{cm}}$  zusätzlich eine kleine Erhebung erkennbar ist. Da der Punkt an der Schale einer Mikrokugel gemessen wurde, ist diese Beobachtung auch durchaus passend zur Struktur. Die Verbreiterung der Peaks kann mehrere Gründe haben. Entweder ist die Probe schlecht kristallin, die Struktur ist durch Defekte so verzerrt, dass die spezifischen Gitterschwingungen über einen breiteren Energiebereich angeregt werden können oder durch die geringe Laserenergie ist die Auflösung verringert.

Bei TNO-Pulvern wurde mehrfach beobachtet, dass voll oxidierte Proben deutlich schärfere Peaks im Raman-Spektrum zeigen, als reduzierte Proben. Zur Steigerung der Auflösung wurden die selben Stellen im Anschluss noch bei höherer Laserenergie untersucht, auch wenn dabei die Möglichkeit besteht, dass sich das Material durch den hohen Energieeintrag verändert. In diesem Fall wurden die Peaks intensiver, das Signal-Rausch-Verhältnis geringer, doch das Spektrum an sich veränderte sich nicht. Dadurch wurde die Übereinstimmung der Peaks bei  $240 \frac{1}{\text{cm}}$ ,  $450 \frac{1}{\text{cm}}$  und  $610 \frac{1}{\text{cm}}$  mit Rutil noch deutlicher. Da die XRD-Ergebnisse und Beugungsbilder ebenfalls auf Rutil hindeuten, kann man davon ausgehen, dass diese breiten Peaks tatsächlich von Rutil stammen.

Das Spektrum von Punkt 3, einer im Rückstreukontrast deutlich heller gefärbten Mikrokugel, zeigt dagegen eine Übereinstimmung mit dem Spektrum von  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ , auch wenn erneut die Peaks verbreitert sind. Damit bestätigt sich, dass die helleren Bereiche, wie beispielsweise die Schalen der Mikrokugeln vermutlich aus den Mischoxiden bestehen. Punkt 5 in der Mitte einer Mikrokugel besteht als

---

<sup>1</sup> Die Referenzen wurden selbst oder in Kooperation mit einer anderen Gruppe am Leibniz-Institut für neue Materialien (INM) hergestellt.

einzigster Punkt nach den Raman-Spektren aus Anatas. Die Ergebnisse der Raman-Messungen bestätigen damit im Großen und Ganzen die zuvor aus den XRD- und TEM-Messungen geschlossenen Schlussfolgerungen. Es ist allerdings noch unklar, welche dieser Phasen für die hohe Leitfähigkeit des Pellets verantwortlich ist.

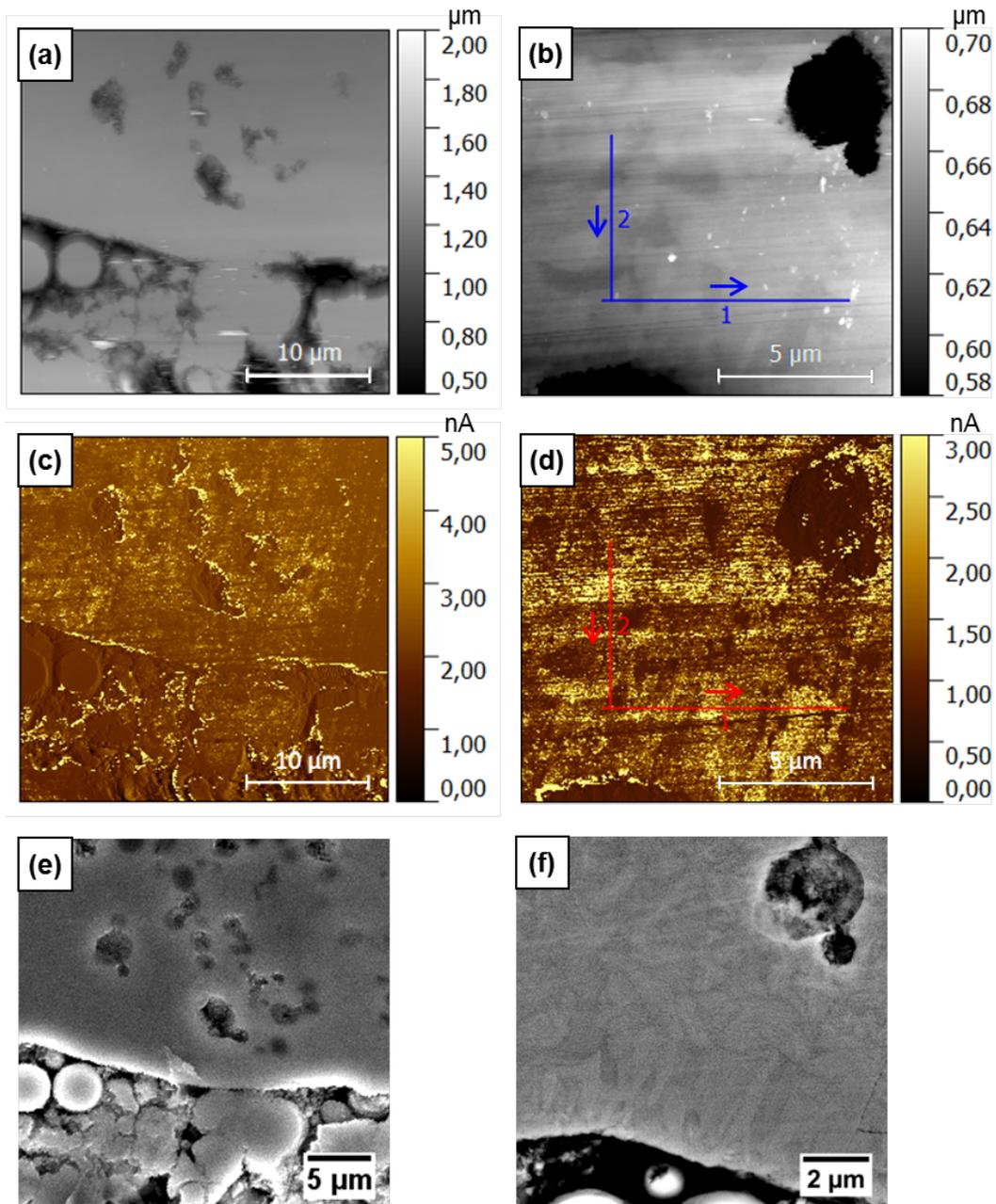
Zur Untersuchung der Leitfähigkeit der einzelnen Phasen wurde das TNO20-Pellet auch mit einem Rasterkraftmikroskop untersucht. Bei der CS-AFM-Methode wird eine Spannung zwischen der AFM-Spitze und der Probe angelegt. Beim Kontakt mit der Probe wird dann der Stromfluss zwischen Spitze und Probe detektiert, während die Spitze die Probe abrastert. Diese Methode eignet sich dazu, orts aufgelöst die Leitfähigkeit zu untersuchen und wurde in der Literatur bereits zur Untersuchung von anderen halbleitenden Proben, wie Polymer-Filmen oder  $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ -Kristallen verwendet [154, 155].

Die Messung ist relativ aufwendig und wurde deshalb nur an diesem einen TNO20-Pellet durchgeführt, dafür allerdings mehrmals wiederholt. Ein typischerweise erhaltenes Ergebnis ist in Abbildung 4.26 dargestellt.

In (a) und (b) sind die Topographien der polierten Pellet-Oberflächen dargestellt und in (c) und (d) der gemessene Strom. Zum Vergleich sind in (e) und (f) die REM-Aufnahmen der Messstellen abgebildet. Diese Aufnahmen wurden nachträglich angefertigt und konnten nur aufgrund der markanten Struktur der Messstelle wieder im REM gefunden werden. Die Messstelle ist die selbe, wie die, die zur Raman-Messung genutzt wurde. Eigentlich sollte die Messung an einer gezielt ausgewählten Stelle auf dem Pellet durchgeführt werden. Allerdings war es nicht möglich eine auf der Oberfläche markierte Stelle im AFM wieder zu finden, da das dort vorhandene Lichtmikroskop nicht die entsprechende Auflösung besitzt.

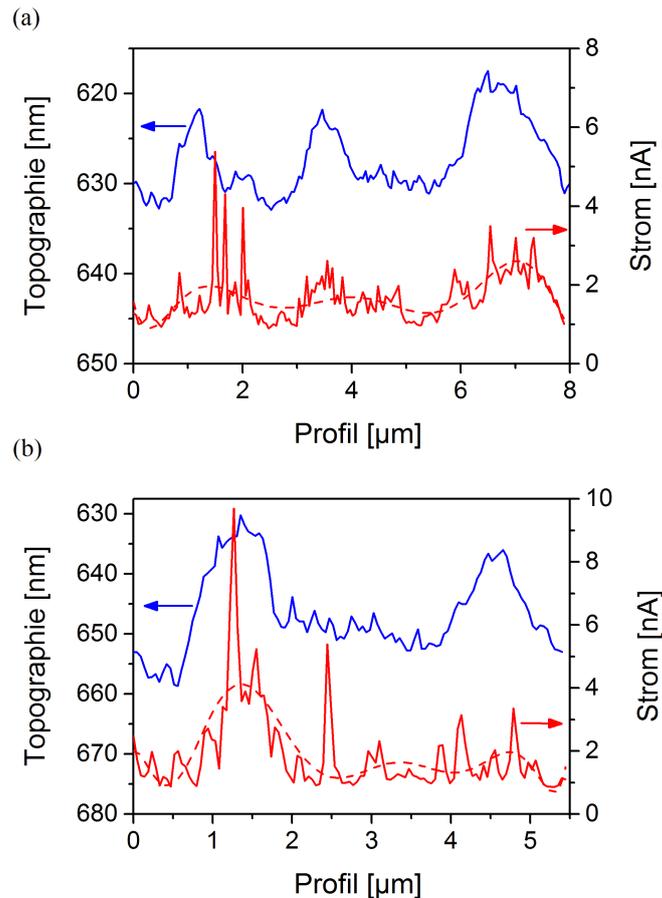
Der Messbereich in (a),(c) und (e) beinhaltet sowohl einige Mikrokugeln unten links, als auch einige scheinbar zusammengewachsene Kugeln (unten mittig) und einen dieser großen zusammenhängenden Rutil-Bereiche (obere Bildhälfte). Der Stromfluss in diesem Bereich ist an den Rändern der Strukturen und Poren am größten, aber auch innerhalb der Flächen sind hellere (höherer Strom) und dunklere Bereiche (niedrigerer Strom) erkennbar.

Die Abbildungen (b), (d) und (f) zeigen eine Vergrößerung der Rutil-Fläche, die in einer zweiten Messung erneut abgerastert wurde, um Details besser erfassen zu können. Hier ist noch deutlicher zu erkennen, dass es Unterschiede im Strom innerhalb der Fläche gibt. Es ist auffällig, dass die selben Bereiche, die einen hohen Stromfluss zeigen in der Topographie in (b) dunkler gefärbt sind, also tiefer liegen als die umliegenden Bereiche. Außerdem ist es auffällig, dass in etwa mittig im Bild am unteren Ende der Pore ein Streifen von links nach rechts fast komplett hell ist. In dem größeren Ausschnitt in (c) ist der selbe Bereich allerdings nicht hell, wohingegen der helle Fleck in der unteren rechten Ecke auch dort genauso



**Abbildung 4.26:** Untersuchung der elektrischen Eigenschaften eines TNO20-Pellets mit CS-AFM. Dargestellt sind zwei Messbereiche (rechte und linke Spalte), wobei der zweite Bereich eine Vergrößerung innerhalb des ersten ist. (a,b) zeigen die Topographien, (c,d) den Stromfluss und (e,f) die entsprechenden REM-Aufnahmen der selben Bereiche. Die markierten Profile 1 und 2 in (b) und (d) sind in Abb. 4.27 graphisch dargestellt.

hell scheint. Bei dem Streifen könnte es sich um ein Messartefakt handeln<sup>1</sup>. Zur Verdeutlichung der Korrelation zwischen Topographie und Strom sind die Profile der beiden markierten Linien 1 und 2 in (b) und (d) in Abbildung 4.27 dargestellt. Das Profil der Topographie ist jeweils in blau und die Stromstärke in rot dargestellt. Zur leichteren Verfolgung der Stromkurve wurde ein polynomieller Fit als Hilfslinie durch den Graph gelegt. Außerdem bleibt zu beachten, dass die Skala der Topographie genau umgedreht ist, sodass Vertiefungen in der Topographie des Pellets nach oben statt nach unten dargestellt sind.



**Abbildung 4.27:** Profile der in Abb. 4.26 markierten Linien in Topographie (blau) und Strom (rot). (a) stellt Profil 1 dar und (b) Profil 2. Die Skala der Topographie ist so gewählt, dass Vertiefungen in der Probe hier nach oben dargestellt sind. Als Hilfslinie ist ein Fit durch die Daten der Stromstärke gelegt. Ein Vergleich der Kurven zeigt, dass Topographie und Strom annähernd parallel verlaufen.

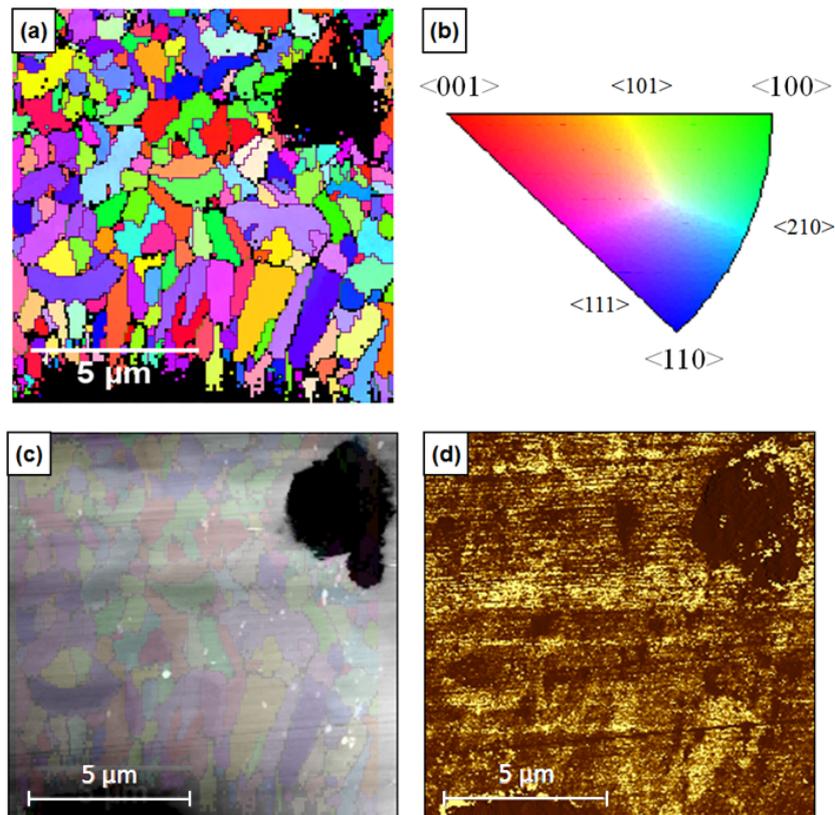
<sup>1</sup> Im Anhang zu den nachfolgenden EBSD-Messungen wird diese Beobachtung erneut aufgegriffen.

Die Topographie-Unterschiede zwischen Spitze und Senke beträgt in etwa 15-20 nm. Das Grund-Niveau des Stroms liegt in etwa bei 1 nA. An den Stellen mit hohem Stromfluss beträgt der Strom im Schnitt ca. 3-4 nA mit einzelnen Ausschlägen bis zu 10 nA. Vergleicht man die beiden Graphen, lässt sich erkennen, dass sie beinahe parallel verlaufen. Es scheint also wirklich eine Korrelation zwischen der Topographie und dem Strom zu geben. Gleichzeitig sind auch in der REM-Aufnahme in (f) Inhomogenitäten innerhalb dieser Fläche erkennbar. Fraglich ist, wodurch diese unterschiedlichen Vertiefungen innerhalb der polierten, vermutlich aus Rutil bestehenden Fläche, hervorgerufen werden. Dabei könnte es sich um einzelne Kristallite oder Körner handeln, die beim Polieren einen selektiven Abtrag aufgrund der unterschiedlichen Orientierung der Körner erfahren haben. Für einkristallines Silizium ist beispielsweise bekannt, dass die Ätzrate von der Kristallorientierung der Wafer abhängt. Auch für Metalle oder keramische Materialien gibt es Unterschiede in der Ätz- oder Poliertrate zwischen verschiedenen Phasen oder innerhalb der selben Phase zwischen verschiedenen Kornorientierungen [156, 157].

Zur Untersuchung dieser Theorie wurde eine EBSD-Messung von der selben Stelle wie in Abb. 4.26 (b) angefertigt. Das Ergebnis dieser Messung ist als IPF-Bild in z-Richtung zusammen mit dem zugehörigen IPF-Dreieck, welches das Farbschema erklärt, in Abbildung 4.28 (a) und (b) abgebildet. In (c) ist das EBSD-Bild halbtransparent über das Topographie-Bild der AFM-Messung gelegt und in (d) ist zum einfacheren Vergleichen erneut das Strombild abgebildet. In dem IPF-Dreieck steht eine Ecke für die c-Richtung ( $\langle 001 \rangle$ ), eine für eine reine a- oder b-Ausrichtung ( $\langle 100 \rangle$ ) und die dritte für die Winkelhalbierende zwischen a und b ( $\langle 110 \rangle$ ). Durch die Symmetrie des tetragonalen Gitters werden damit alle Orientierungen im Kristall ausreichend beschrieben. Auf den Linien dazwischen befinden sich die Richtungen, die sich ergeben, wenn man beispielsweise den Winkel von a nach c langsam von 0 auf 90° ändert.

Schwarze Bereiche im EBSD bedeuten, dass an dieser Stelle keine Indizierung einer Phase stattfinden konnte. Dies ist dort der Fall, wo sich Poren oder Korngrenzen befinden. Bunt dargestellte Bereiche können dagegen einer Phase zugeordnet werden. In diesem Fall wurden alle bunten Bereiche der selben Phase, und zwar Rutil, zugeordnet. Damit bestätigt diese Messung erneut die Ergebnisse der TEM- und Raman-Messungen.

Da jede Farbe für eine bestimmte Orientierung steht und die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Körner mit genau gleicher Orientierung aneinander grenzen, sehr klein ist, spiegeln die farblich abgegrenzten Bereiche vermutlich einzelne Körner wider. Vergleicht man die dargestellten Körner mit der Topographie und dem Strombild der CS-AFM-Messung, fällt auf, dass die meisten Bereiche die einen hohen Stromfluss zeigen und in der Topographie tiefer liegen, in diesem Bild magenta bis lila dargestellt sind. Alle diese Körner haben also eine ähnliche Orientierung. Dieser Farbbereich steht für die Orientierung  $\langle 111 \rangle$  oder ähnliche Orientierungen, die



**Abbildung 4.28:** IPF-Bild zur Darstellung der Kornorientierung in dem mit CS-AFM untersuchten Bereich. Im gesamten Bild wurden die Beugungsmuster der Bildpunkte der Rutil-Phase zugeordnet.

zwischen a-b-Ebene und c-Richtung des tetragonalen Rutil-Gitters liegen [158], z.B.  $\langle 112 \rangle$  oder  $\langle 221 \rangle$ . Zur Verdeutlichung, dass die lila-farbenen Körner einen höheren Strom aufweisen, ist ein größerer Ausschnitt mit noch mehr lila-farbenen Körnern im Anhang (Abb. C.9) abgebildet.

Es gibt mehrere Möglichkeiten, wie die gemessenen Widerstände beim Kontakt der Spitze mit der Probe zustande kommen. Die gemessenen Stromflüsse können einerseits direkt auf den Materialwiderstand zurückzuführen sein, oder es könnte sich um Kontaktwiderstände handeln. Im Folgenden wird beschrieben, warum selbst Kontaktwiderstände einen Rückschluss auf die spezifischen Materialwiderstände liefern sollten.

Allgemein setzt sich der Kontaktwiderstand zwischen zwei Materialien aus dem sogenannten Engwiderstand und dem Fremdschichtwiderstand zusammen [159, 160]. Letzterer spielt vor allem bei metallischen Leitern eine Rolle, da sich dort meist dünne Oxidschichten auf der Oberfläche bilden. Im vorliegenden Fall sollte dieser eher vernachlässigbar sein, da hier grundsätzlich Metalloxide und keine

Metalle untersucht wurden. Der Engewiderstand wiederum ergibt sich daraus, dass sich die Kontaktpartner bei einer Oberflächenrauigkeit nur in einzelnen Punkten berühren. Er ist abhängig vom spezifischen Widerstand der Materialien in Kontakt, der Oberflächenrauigkeit und der realen Kontaktfläche. Für die Kontaktfläche spielt insbesondere die Größe und Form der Spitze, sowie die Topographie der Probe eine große Rolle.

Die Spitze vor der Messung hat ungefähr einen Radius von 10 nm mit einer Länge von mehreren hundert Nanometern. Es lässt sich anhand der REM-Aufnahmen allerdings nicht eindeutig sagen, wie groß die Spitze nach der Messung ist und welche Form sie besitzt. Das macht es schwierig eine Kontaktfläche abzuschätzen. Da innerhalb der Fläche immer noch Topographie-Unterschiede mit Auflösung im Nanometer-Bereich in der Tiefe und kleiner als 30 nm in der Breite erzielt wurden, scheint die Spitze zumindest noch klein genug zu sein diese Details noch erfassen zu können (vgl. Anhang, Kapitel C.4).

Die untersuchte Fläche zeigt, abgesehen von den tiefen Poren und stärker geschliffenen Körnern, keine großen topografischen Besonderheiten. Innerhalb der homogenen Flächen sind lediglich Rillen durch das Polieren mit  $<5$  nm Tiefe zu erkennen. Die höchsten Ströme wurden an den Porenrändern und innerhalb der tiefer liegenden Körner festgestellt. An den Porenrändern könnte das ein Indiz für die höhere Leitfähigkeit der Phase an den Porenrändern sein, denn wie festgestellt wurde, findet man dort eine Anreicherung von Nb oder sogar die Mischoxide und es wäre denkbar, dass diese ein Netzwerk mit besserer Leitfähigkeit durch die Probe bilden. Andererseits kann es sein, dass die Kontaktfläche hier entscheidend für den höheren Stromfluss ist. Bei den Kanten der Poren berührt die Spitze die Probe eher seitlich, wodurch die effektive Kontaktfläche im Vergleich zu einem frontalen Berühren einer Fläche vergrößert wird. Dagegen gibt es innerhalb der Rutil-Körner mit hohem Stromfluss nur wenig Topographie durch die Polierrillen. Außerdem sind die Körner dort so breit und nur wenige Nanometer tief, dass die Spitze die Fläche innerhalb erfasst ohne die Kante des Korns zu berühren. Weiterhin wurde ein Biegebalken mit einer sehr geringen Federkonstante gewählt und die Normalkraft bei der Messung kleiner als 10 nN gehalten. Zusammen mit der hohen Steifigkeit der keramischen Probe ist es deshalb eher unwahrscheinlich, dass es innerhalb der Körner mit unterschiedlicher Orientierung verschieden starke Deformationen der Probe gab, die zu einer Variation der Kontaktfläche und daraus resultierend Unterschieden im Strom führten. Aus den genannten Gründen kann man relativ sicher ausschließen, dass es sich bei den Strömen auf der Rutilfläche um Rauigkeits- oder Kontaktflächen-bezogene Effekte handelt, allerdings könnten die hohen Ströme an den Porenrändern durchaus auf Kanteneffekten basieren.

Der letzte Faktor, der den Kontaktwiderstand beeinflussen würde, wäre somit der spezifische Widerstand der Materialien. Ob es sich nun um einen Kontaktwiderstand handelt, der nur auf die Eigenschaften des Materials schließen lässt oder

einen Stromfluss, aus dem man mit Hilfe der angelegten Spannung den Widerstand des Materials direkt berechnen kann, ist zunächst irrelevant für die Interpretation der Messung. Im Folgenden wird betrachtet, welche Rückschlüsse man aus dem Messsignal für die elektrischen Eigenschaften des Materials an der Messstelle ziehen kann.

Beim Kontaktieren eines einzelnen Korns muss der Strom zwangsläufig durch dieses fließen, bevor er in dem Bulk darunter einen geeigneten Leitpfad finden kann, um durch die kontaktierte Pelletoberfläche abgeleitet zu werden. Der Widerstand des Bulks kann als annähernd konstant betrachtet werden, da es dort viele unterschiedliche Leitpfade gibt und der Strom immer den Weg mit dem niedrigsten Widerstand fließt. Somit ist der einzige Unterschied beim Abrastern der Probe das einzelne, durch die Spitze kontaktierte Korn. Das heißt, man kann durch den Stromfluss an der Messstelle auf die elektrischen Eigenschaften des dortigen Korns schließen. Da hier bevorzugt die Körner mit (111)-Orientierung einen hohen Strom zeigen, würde das bedeuten, dass bevorzugt diese Orientierung eine hohe Leitfähigkeit hat.

Sowohl Anatas, als auch Rutil besitzen ein tetragonales Gitter und aufgrund der tetragonalen Struktur liegt bei vielen Eigenschaften eine Anisotropie vor zwischen der äquivalenten a- oder b-Richtung und der c-Richtung vor. Die Leitfähigkeit bzw. die Mobilität von Ladungsträgern gehört zu diesen Eigenschaften. Man vergleicht die Mobilität der Ladungsträger häufig anhand der effektiven Elektronenmasse in verschiedenen Orientierungen des Gitters. In tetragonalen Gittern wird meistens nur die effektive Masse in a-Richtung (bzw. b-Richtung) und die in c-Richtung des Kristalls betrachtet. Über andere Orientierungen als diese  $\langle 100 \rangle$  bzw.  $\langle 001 \rangle$ -Richtungen gib es bisher keine Veröffentlichungen.

Für Anatas wird sowohl nach experimentellen Methoden, als auch theoretischen Berechnungen eine effektive Elektronenmasse von  $m_{\langle 100 \rangle}^* = 0,2-0,4 m_0$  ( $= m_a^*$ ) und  $m_{\langle 001 \rangle}^* = 0,5-4,05 m_0$  ( $= m_c^*$ ) angegeben [12, 13, 161–163]. Für Rutil scheinen die Werte zwar insgesamt immer höher zu liegen, allerdings gibt es sehr große Unterschiede in den berichteten Werten. Ältere Veröffentlichungen beschreiben effektive Elektronenmassen z.T. weit über  $20m_0$  [164, 165], wohingegen mit moderneren Methoden deutlich niedrigere Werte erhalten wurden. Mit Widerstands- und Hall-Messungen an reduzierten Einkristallen aus Rutil wurde für die effektive Masse in a-Richtung  $10-16 m_0$  und für die c-Richtung  $2-4 m_0$  [166], und mit DFT-Berechnungen  $0,6-0,8 m_0$  in c- und  $1,2-12 m_0$  in a-Richtung, erhalten [167]. Kamisaka et al. [163] haben ebenfalls mit DFT-Berechnungen die effektiven Massen bestimmt und  $m_{a,b}^* = 1,16 m_0$  und  $m_c^* = 0,64 m_0$  erhalten.

Diese Werte zeigen, dass in Anatas die a-Richtung eine höhere Elektronenmobilität und Leitfähigkeit zeigen sollte, während bei Rutil die c-Richtung bevorzugt ist. In keiner der Arbeiten wurden allerdings Ebenen mit a- und c-Anteil betrachtet. Luttrell et al. [30] haben ebenfalls festgestellt, dass Daten anderer Orientierungen fehlen. Sie haben in ihrer Arbeit die photokatalytischen Eigenschaften von Anatas

und Rutil in Schichten oder Einkristallen mit unterschiedlicher Orientierung betrachtet und mit den effektiven Massen verglichen. Die Elektronenmobilität (und effektive Masse) spielt für die photokatalytische Aktivität ebenfalls eine große Rolle, da Elektronen-Loch-Paare nur bei einer ausreichenden Mobilität der Ladungsträger getrennt werden können und so zur Photokatalyse beitragen. Die Ergebnisse der Messungen zeigten, dass die photokatalytische Aktivität von Rutil-Einkristallen tatsächlich in Kristallen mit (001)-Orientierung größer ist als in (100)-Orientierung, allerdings werden die Aktivitäten in den Ebenen (110) und (101) noch größer. Diese Ergebnisse könnten ein Indiz dafür sein, dass in diesen Ebenen die effektive Elektronenmasse noch kleiner ist bzw. die Leitfähigkeit größer. Wenn auch keine weiteren Orientierungen untersucht wurden, so zeigt die Messung, dass es durchaus sinnvoll ist im tetragonalen Rutilgitter auch andere Richtungen als nur die (100) und (001) zu untersuchen. Die (111)-Ebene könnte eine noch kleinere effektive Masse haben, wodurch die hohen Ströme der Körner mit dieser Orientierung in der CS-AFM-Messung resultieren.

Dennoch muss man berücksichtigen, dass in dieser Arbeit aufgrund des hohen Aufwands nur eine einzige Probe, wenn auch mehrfach, untersucht wurde. Insofern hat die CS-AFM-Messung zwar sehr interessante Ergebnisse hinsichtlich der Leitfähigkeit von Rutil ergeben, allerdings kann mit dieser Einzelmessung noch keine Aussage darüber getroffen werden, welche der Phasen, Anatas, Rutil oder die Mischoxide, tatsächlich einen Beitrag zur Leitfähigkeit der Pellets leisten. Betrachtet man beispielsweise das 900L+750FG-Set, zeigt sich anhand der Rietveld-Auswertung, dass hier kaum Rutil in den Pellets vorhanden ist, und dennoch ein ähnlicher oder je nach Nb-Gehalt sogar noch besserer Widerstand erzielt wurde. Insbesondere bei den hohen Gehalten desselben Sets, sind auch Widerstände im Bereich von  $10^{-1} \Omega\text{cm}$  erreicht worden und hier besteht fast die gesamte Probe aus einer Mischung der Mischoxide und Niob-Oxid. Es ist also wahrscheinlich, dass auch diese Phase ihre Beiträge liefert, insbesondere wenn man beachtet, dass nur bei diesem Set die Pellets erst nach dem Luftschritt gepresst wurden und die Partikel deshalb nicht so effektiv zusammen gesintert wurden.

Die Methode ist an sich geeignet diese Unterschiede zu untersuchen, allerdings wäre es wichtig phasenreine und idealerweise auch einkristalline Proben mit der Methode zu untersuchen, um so Rückschlüsse auf deren Beiträge zu dem Widerstand der Pellets zu liefern. Dazu müsste zunächst eine Methode entwickelt werden, wie man phasenreine Proben herstellen kann, die auch eine möglichst homogene Verteilung von Niob im System haben.

### 4.3.4 Fazit

In diesem Kapitel wurden die Mikrokugel-Pulver zu Pellets verpresst und Nachbehandlungen an Luft und Formiergas bei verschiedenen Temperaturen unterzogen. Dabei wurde der Einfluss der Temperatur und der Reihenfolge von Pressen und Nachbehandlung auf den Widerstand der Pellets analysiert.

Durch Erhitzen an Luft blieb der Widerstand nahezu gleich. Eine Formiergas-Behandlung resultierte in allen Fällen in einem starken Abfall des Widerstandes, um teilweise mehr als fünf Größenordnungen. Die Widerstände sind je nach Nachbehandlung 10 bis 1000-fach niedriger als entsprechende Literatur-Werte und ermöglichten es deshalb für die Synthese der Partikel und die Anwendung der Pulver in Pellets in Kombination mit der Nachbehandlung ein Patent<sup>1</sup> einzureichen. Die niedrigsten Widerstände wurden bei 20 at% beobachtet, wobei teilweise ein zweites, weniger stark ausgeprägtes Minimum bei hohen Gehalten zu erkennen war. Durch die Struktur der Pulver bedingt, wandelt sich die Mikrostruktur der Pellets von den undotierten Proben bis zu TNO73 von ausschließlich Mikrokugeln hin zu großen zusammenhängenden kristallinen Bereichen mit wenigen Mikrokugeln dazwischen. Die Phasenanalyse von gleich behandelten Pulvern zeigte, dass bei niedrigen Gehalten bis ca. 10 % unabhängig von der Temperatur bei der Nachbehandlung hauptsächlich Anatas entsteht. Dies steht im Gegensatz zu verschiedenen anderen Arbeiten, in denen insbesondere undotiertes TiO<sub>2</sub> schon bei 600 °C beginnt sich in Rutil umzuwandeln. Als möglicher Grund für die Stabilisierung von Anatas wurde die Kristallitgröße identifiziert, da erst eine kritische Größe erreicht werden muss, bevor sich Anatas in Rutil umwandelt.

Mit zunehmendem Nb-Gehalt bilden sich je nach Temperatur bei der Nachbehandlung auch Rutil, Nb-Oxide oder Mischoxide von Nb und Ti aus. Obwohl die Entwicklung der Phasenanteile mit steigendem Nb-Gehalt in den Sets unterschiedlich ist, bildet sich bei fast allen ein Minimum um 20 at% Niob.

Das TNO20-Pellet mit dem niedrigsten Widerstand wurde beispielhaft im Detail untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass sich die Mischoxide hauptsächlich in den Schalen der Mikrokugeln bilden, während die Kerne der Mikrokugeln aus Anatas oder Rutil und die größeren zusammenhängenden Bereiche vollständig aus Rutil bestehen. Auf Grund der Verteilung der Phasen und der Gehalte der gleich behandelten Pulver ist es wahrscheinlich, dass sowohl Anatas, als auch Rutil und die Mischoxide zu dem niedrigen Widerstand der Pellets beitragen.

Mit CS-AFM und EBSD wurde festgestellt, dass bestimmten Orientierungen der Körner innerhalb der Rutil-Fläche höhere Stromflüsse zeigen und wahrscheinlich besser leitfähig sind. Im Gegensatz zur Literatur, in der immer nur a- und c-Richtung untersucht wurden und in der die <001>-Richtung als am besten leitfähige Richtung

---

<sup>1</sup> DE 102017131349.4, eingereicht am 27.12.2017

beschrieben wurde, wurden hier die Körner mit  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung als Richtung mit höchsten Strom identifiziert. Da die zufällig ausgewählte Fläche hauptsächlich Rutil enthält, kann die Messung keine Aussage über die Leitfähigkeit der anderen Phasen treffen. Anhand der Trends in dem Widerstand der Pellets und der Phasenteile ist es wahrscheinlich, dass auch die Mischoxide und Anatas ihren Beitrag zum Widerstand haben.

Da es sich um ein sehr komplexes System handelt, dessen Untersuchung mit einem großen Zeitaufwand verbunden ist, konnte die Analyse und die getroffenen Vermutungen abschließend nicht ausreichend statistisch abgesichert werden. Zur Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der Einzelphasen wären weitere Messungen, bevorzugt von reinphasigen Proben mit einer homogenen Verteilung von Niob, nötig. Da das System allerdings bereits bei niedrigen Gehalten zu einer Segregation neigt, ist es fraglich, ob solche Proben überhaupt herstellbar wären.

## 4.4 Farbstoffsolarzellen

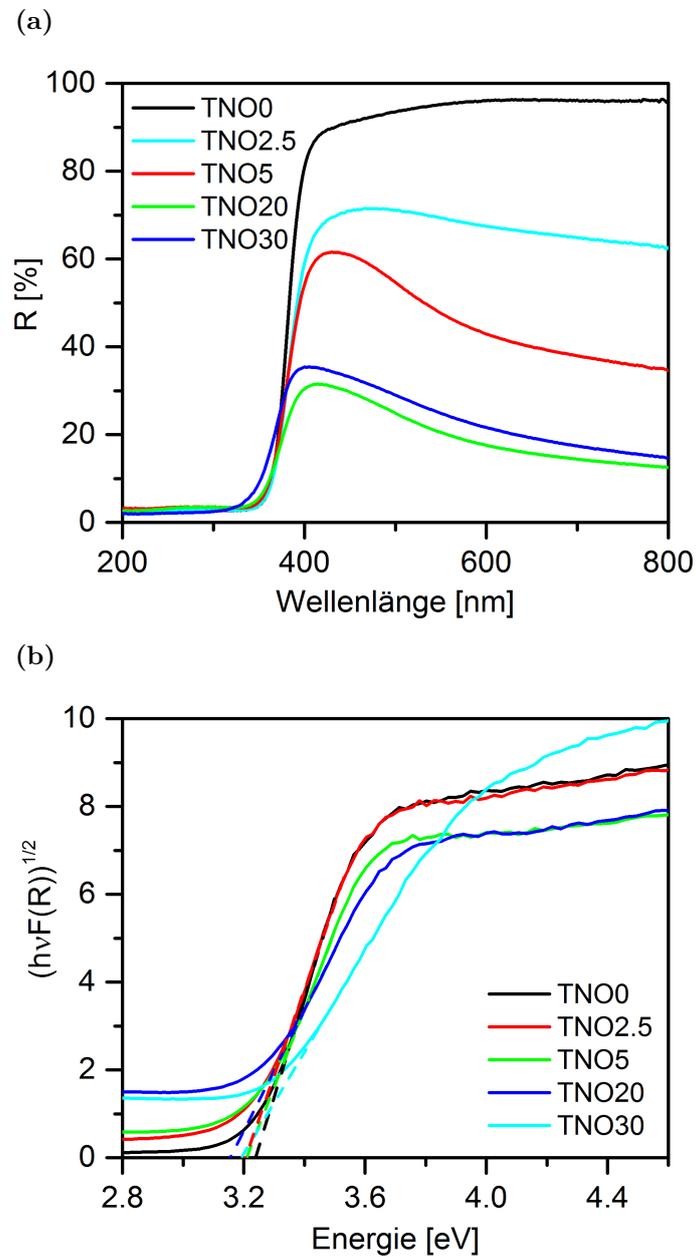
Im folgenden Kapitel wurden zunächst die optischen Eigenschaften der TNO<sub>x</sub>-Pulver genauer untersucht und die Pulver anschließend in farbstoffsensibilisierten Solarzellen als Photoanoden getestet.

Dieses Kapitel wurde als Teil einer wissenschaftlichen Publikation verfasst (noch in Bearbeitung). Der eigene Anteil an diesem Kapitel liegt in der Durchführung der optischen Messungen und der Datenanalyse der diffusen Reflexionsspektren. Die Auswertung der Photolumineszenz-Spektren wurde von Dr. Samy Shaat durchgeführt, die restlichen Messungen und deren Auswertung wurden hauptsächlich von Prof. Naji AlDahoudi erarbeitet. Aus diesem Grund ist ein Teil der Ergebnisse auch nur im Anhang zu diesem Kapitel aufgeführt.

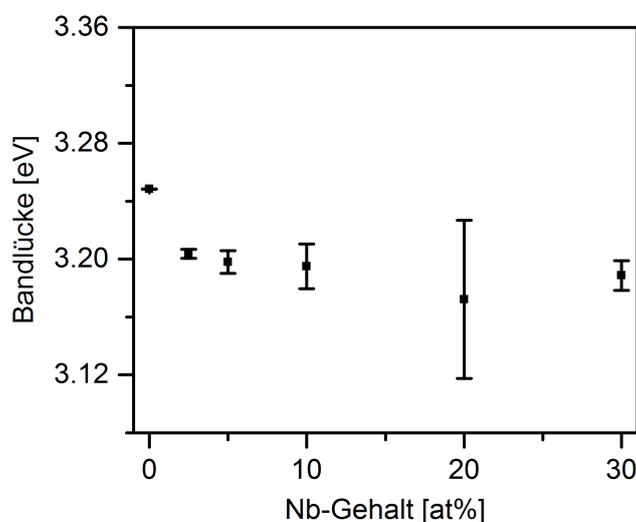
### 4.4.1 Optische Eigenschaften der TNO<sub>x</sub>-Pulver

Die Abbildungen 4.29 (a) und (b) zeigen die diffusen Reflexionsspektren und den Tauc-Plot der TNO<sub>x</sub>-Pulver bis 30 at% Nb. In Abbildung 4.30 wird die daraus bestimmte Bandlücke dargestellt. Die diffusen Reflexionsspektren weisen mit steigendem Nb-Gehalt eine abnehmende Reflexion im Bereich von 380-800 nm auf, wobei sich zwischen 380-600 nm zunehmend ein Maximum ausbildet. Dies ist korreliert mit der stärker werdenden Blaufärbung der Pulver (vgl. Abb. 4.5). Die gemittelte Bandlücke für undotiertes TiO<sub>2</sub> (TNO<sub>0</sub>) stimmt mit 3,25 eV in etwa mit dem Literaturwert für Anatas von 3,2 eV [49] überein. Geringe Abweichungen können durch die Auswertemethode bzw. die Herstellungsmethode der Proben zustande kommen. Mit steigendem Nb-Gehalt sinkt die Bandlücke auf 3,17 eV bei TNO<sub>20</sub>, ab 30 at% Nb steigt der Mittelwert geringfügig wieder an, liegt jedoch innerhalb der großen Standardabweichung des TNO<sub>20</sub>-Wertes.

In der Literatur wurde sowohl eine Rotverschiebung der Bandlücke beim Einbau von Niob in TiO<sub>2</sub> gefunden [10, 16, 42, 81], wie hier auch, als auch eine Blauverschiebung [11, 40, 136, 168]. Die Unterschiede resultieren aus den Energieniveaus, die sich bei der Dotierung innerhalb der Bandlücke bilden. Bei der n-Dotierung werden lokalisierte Energieniveaus in der Bandlücke knapp unterhalb der Leitungsbandkante erzeugt, sogenannte *shallow traps* oder auch tiefe Elektronenfallen. Durch diese Elektronenfallen wird die Bandlücke verkleinert (Rotverschiebung). Übersteigt die Dotierungskonzentration jedoch einen kritischen Wert, bilden sich Energiebänder, die mit dem Leitungsband überlappen. Durch die hohe Ladungsträgerdichte wird ein Teil des Leitungsbands besetzt. Das Fermi-Niveau verschiebt sich in das Leitungsband und es entsteht ein sogenannter entarteter Halbleiter. Bei der optischen Anregung von Elektronen aus dem Valenzband, müssen diese nun in Niveaus über die bereits besetzten angeregt werden. Dieser sogenannte Burstein-Moss-Effekt [11] resultiert in einer Blauverschiebung der Bandlücke.



**Abbildung 4.29:** Optische Analyse der TNO<sub>x</sub>-Pulver bis  $x = 30$  at%. (a) Diffuse Reflexion und (b) Tauc-Plot zur Bestimmung der Bandlücke. Die daraus erhaltene Bandlücke in Abhängigkeit vom Nb-Gehalt ist in Abb. 4.30 dargestellt.

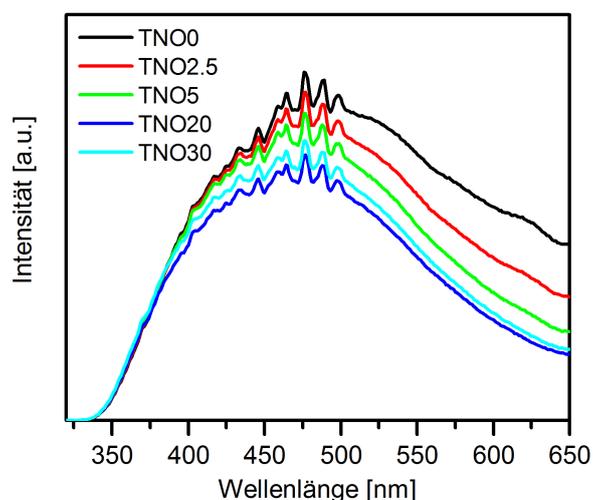


**Abbildung 4.30:** Durchschnittliche Bandlücke von TNO<sub>x</sub>-Pulvern ( $n = 3$ ). Die Standardabweichung ist als Fehlerbalken dargestellt.

Im vorliegenden System findet mit zunehmendem Nb-Gehalt zunächst eine Rotverschiebung statt. Ab TNO<sub>20</sub> könnte man die Daten entweder so interpretieren, dass es wieder eine leichte Verschiebung zu größeren Werten gibt oder der Wert sich einem konstanten Wert annähert. Im ersten Fall würde das bedeuten, dass mit zunehmender Dotierung erst lokalisierte Energieniveaus in der Bandlücke entstehen und über 20 at% Nb ein entarteter Halbleiter. Bei einer Entartung würde man allerdings im Widerstand einen sprunghaften Abfall erwarten, da die Ladungsträger plötzlich mobil werden. Der Widerstand von TNO<sub>30</sub>-Pellets im Ausgangszustand (vgl. Kapitel zu Pellets, Abb. 4.17) nimmt jedoch im Vergleich zu TNO<sub>20</sub>-Pellets leicht zu, weshalb eine Entartung eigentlich nicht zutreffen kann. Diese Beobachtung würde zu dem zweiten Fall deutlich besser passen. Dabei wären nämlich selbst bei diesen hohen Nb-Gehalten nur lokalisierte Energieniveaus in der Bandlücke entstanden. Der leichte Anstieg des Widerstandes könnte aus der großen Anzahl an Defekten resultieren, die sich mit steigendem Nb-Gehalt ausbilden und die Mobilität der Ladungsträger behindern.

Mit Hilfe von Photolumineszenz-Spektroskopie können Defekte wie Verunreinigungen und Leerstellen untersucht werden, die den Ladungstransport beeinflussen können. Abbildung 4.31 zeigt die Photolumineszenz-Emissionsspektren von TNO<sub>x</sub>-Pulvern mit verschiedenen Nb-Gehalten bis 30 at%. Die Spektren weisen eine sehr breite Emissionsbande von ca. 320 bis über 650 nm auf, wobei die undotierte Probe die höchste Intensität hat. Mit zunehmender Konzentration an Nb<sup>5+</sup> nimmt die PL-Intensität zunächst ab, bei Nb-Gehalten über TNO<sub>20</sub> lässt sich dann erneut ein Anstieg der Intensität erkennen.

In PL-Spektren von Anatas  $\text{TiO}_2$  ordnet man die Signale gewöhnlich drei unterschiedlichen Defekten zu: selbstgebundene Elektron-Loch-Paare, die hauptsächlich auf dem  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder lokalisiert sein sollen [169], sowie Sauerstoffleerstellen und Oberflächendefekte [127, 170–172]. Die Signale überlappen und bilden so eine breite Emissionsbande. Die Intensität der Emission ist ein Indikator für die Rekombination, wobei einer geringe Intensität für weniger Rekombination bzw. eine längere Lebensdauer der Elektron-Loch-Paare steht [77, 173]. Da die Rekombination und die Ladungsseparation konkurrierende Prozesse sind, lässt sich durch die Abnahme der PL-Intensität mit steigendem Nb-Gehalt eine effizientere Ladungsseparation erkennen<sup>1</sup>.



**Abbildung 4.31:** Photolumineszenzspektren von  $\text{TNO}_x$ -Pulvern bis 30 at% Nb, aufgenommen bei Raumtemperatur mit einer Anregungswellenlänge von 315 nm.

Dieser Effekt kommt vermutlich durch die vom Niob eingebrachten Elektronenfallen knapp unterhalb der Leitungsbandkante zustande, welche die Elektron-Loch-Rekombination unterdrücken [140, 173] oder in anderen Worten es findet ein Ladungstransfer von Ti zu Nb statt, sodass die Exzitonen nicht mehr in der  $\text{TiO}_6$ -Struktureinheit festgehalten werden und die Ladungsseparation erleichtert wird. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Schlussfolgerungen, die aus der Bestimmung der Bandlücke gezogen wurden, insbesondere, dass durch den Einbau von Nb in  $\text{TiO}_2$  nur lokalisierte Energieniveaus knapp unter der Leitungsbandkante und kein entarteter Halbleiter entstehen.

<sup>1</sup> Es bleibt zu beachten, dass es auch strahlungslose Rekombinationen geben kann. In diesem Fall wären die PL-Spektren alleine nicht aussagekräftig, um eine bessere Ladungsseparation zu belegen. Die Kombination mit den Leistungsdaten der Solarzelle im folgenden Unterkapitel belegt allerdings die bessere Separation.

#### 4.4.2 Leistung der farbstoffsensibilisierten Solarzellen

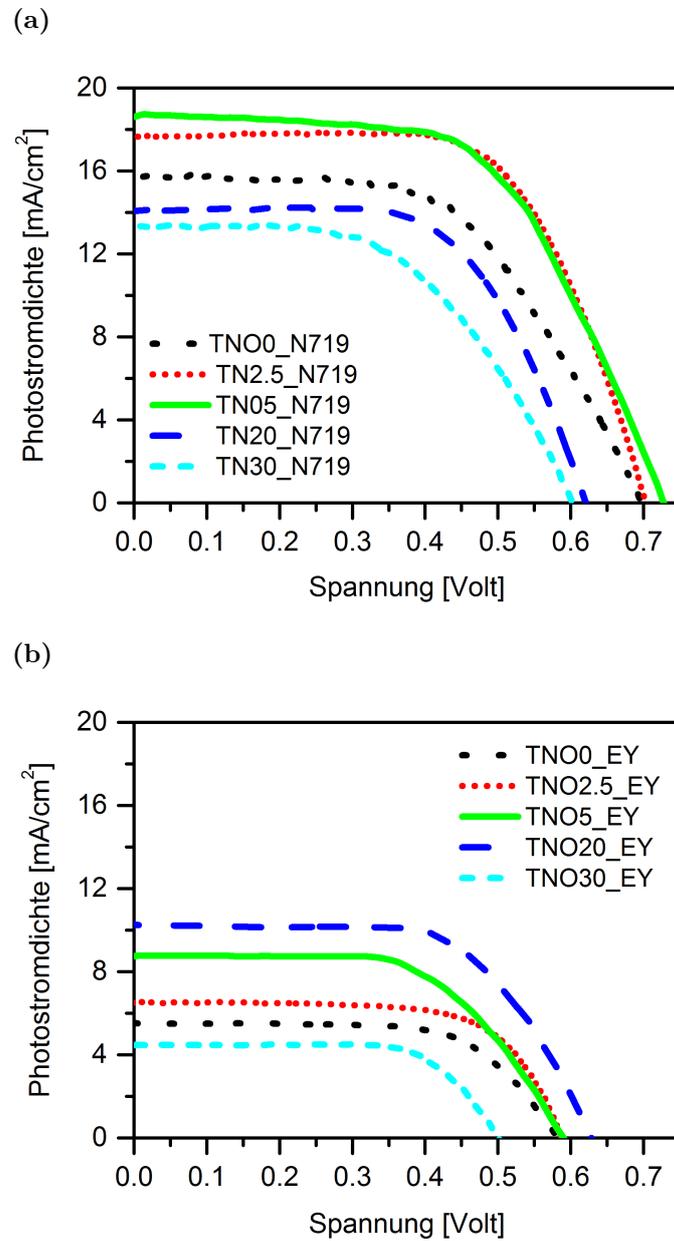
Die Leistungsparameter der farbstoffsensibilisierten Solarzellen wurde mit Strom-Spannungs-Kennlinien ermittelt. Abbildung 4.32 (a) und (b) zeigt die Strom-Spannungs-Kurven der DSSCs, die auf Photoanoden aus TNO<sub>x</sub>-Mikrokugeln basieren und, die jeweils mit einem der beiden Farbstoffe N719 und EY sensibilisiert wurden.

Tabelle 4.7 listet die aus den Strom-Spannungs-Kennlinien erhaltenen Werte für Kurzschlussstrom  $J_{sc}$ , Leerlaufspannung  $V_{OC}$ , Füllfaktor FF und Umwandlungswirkungsgrad  $\eta$  auf. Zusätzlich wurde die Konzentration an Farbstoff bestimmt, die auf den Photoanoden während der Bestimmung der Leistungsparameter absorbiert war (siehe Anhang, Abb. D.1).

**Tabelle 4.7:** Vergleich der Photovoltaik-Leistungsparameter von DSSCs aus TNO<sub>x</sub>-Mikrokugeln mit verschiedenen Nb-Gehalten für die beiden Farbstoffe EY und N719. Zusätzlich wurden die auf den Photoanoden absorbierte Farbstoffmenge bestimmt.

	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )		$V_{OC}$ (mV)		FF (%)		$\eta$ (%)		ads. Farbstoffmenge (10 <sup>-8</sup> mol/c <sup>2</sup> m)	
	EY	N719	EY	N719	EY	N719	EY	N719	EY	N719
TNO0	5,6	15,8	580	695	65	57	2,1	6,2	9,4	15,3
TNO2.5	6,6	17,6	586	710	68	63	2,6	8,0	9,0	16,4
TNO5	8,7	18,7	590	725	60	58	3,1	7,9	8,9	16,3
TNO20	10,2	14,2	625	620	64	62	4,1	5,5	9,1	13,8
TNO30	4,5	13,5	505	605	69	53	1,6	4,3	8,5	11,6

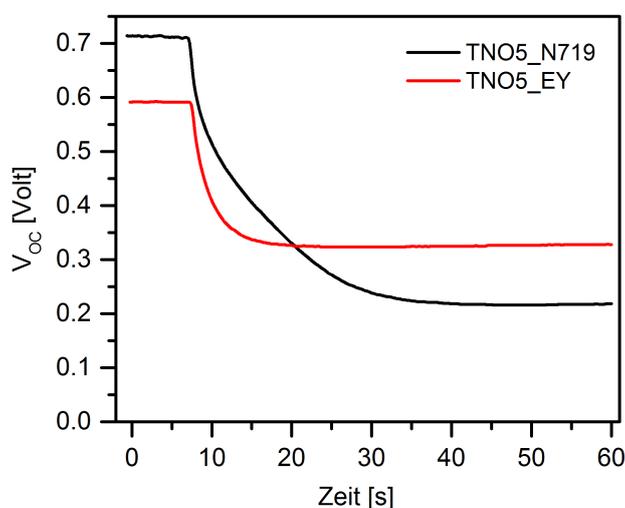
Anhand der Tabelle ist ersichtlich, dass für Solarzellen mit N719 deutlich höhere Kurzschlussstromdichten und Leerlaufspannungen erhalten wurden als bei EY, der Füllfaktor ist jedoch bei N719 zwischen 2 und 8% kleiner. Betrachtet man, wie sich diese drei Größen mit dem Nb-Gehalt entwickeln, zeigt sich, dass alle zunächst ansteigen und dann wieder abfallen. Das Maximum wird für die beiden Farbstoffe bei unterschiedlichen Nb-Gehalten erreicht. Für die N719-Proben erreicht die Photostromdichte ein Maximum bei 5 at% Nb (vgl. Abb. 4.32 (a)). Auch die Leerlaufspannung zeigt mit 725 mV im Vergleich zu 695 mV bei reinem TiO<sub>2</sub> den höchsten Wert bei TNO5. Bei Proben mit noch höherem Nb-Gehalt sinkt die Leerlaufspannung auf bis zu 605 mV bei TNO30 ab. Für EY-sensibilisierte Proben (Abb. 4.32 (b)) nehmen sowohl die Photostromdichte, als auch die Leerlaufspannung bis zu einem Nb-Gehalt von 20 at% zu, gefolgt von einer Abnahme bei TNO30. Der Füllfaktor zeigt mit dem Nb-Gehalt keinen eindeutigen Trend und schwankt



**Abbildung 4.32:** Strom-Spannungs-Kennlinien von DSSCs mit TNO<sub>x</sub> Pulvern bis 30 at% Nb für die Farbstoffe (a) N719 und (b) EY.

auf und ab. Da sich der Wirkungsgrad aus dem Produkt dieser drei Größen geteilt durch die eingestrahlte Leistung ergibt, resultieren im Gesamten für N719 höhere Wirkungsgrade. Sein Maximum erreicht  $\eta$  für EY bei TNO20 (4,1 %) und für N719 zwischen TNO2.5 und TNO5 (7,9-8 %).

Um die Lebenszeit  $\tau_n$  und die Rekombinationsraten der Elektronen-Loch-Paare zu bestimmen, wurden außerdem Messungen des Leerlaufspannungsabfalls von DSSCs mit TNO5-Mikrokugel-Pulvern nach dem Ausschalten der Beleuchtung (Abbildung 4.33) für beide Farbstoffe durchgeführt. Die Messungen wurden mit einer doppelt-exponentiellen Funktion [128] angefittet, um daraus die Rekombinationsrate der Elektronen zu ermitteln.



**Abbildung 4.33:** Analyse der Rekombinationsrate von Elektronen-Loch-Paaren mit Hilfe des Leerlaufspannungsabfalls von TNO5-Solarzellen nach dem Ausschalten der Belichtung.

Der Farbstoff EY weist einen deutlich schnelleren Abfall des Potentials auf, N719 im Vergleich dazu aber insgesamt einen größeren Abfall. Die bestimmten Rekombinationsraten von den Solarzellen mit EY ( $0,399 \frac{1}{s}$ ) und N719 ( $0,109 \frac{1}{s}$ ) zeigen, dass die Rekombination bei EY sogar fast 4-mal so schnell abläuft. Daraus kann man schließen, dass bei N719 eine bessere Ladungseparation stattfindet und deshalb die Leerlaufspannungen von N719-Solarzellen deutlich höher sind.

Es gibt allerdings noch mehrere weitere Gründe, warum die Solarzellen mit N719 höhere Werte haben. Der erste ist, dass N719 und andere Ruthenium-basierte metallorganische Farbstoffe einen sehr schnellen Ladungstransfer von Metall zu Liganden aufweisen [174]. Dadurch werden die angeregten Elektronen einerseits von dem entstehenden Loch getrennt und somit die Relaxation unterdrückt und andererseits ist das Elektron auf dem Liganden des Ru-Komplexes räumlich näher zu der Oberfläche des  $\text{TiO}_2$ , um eine erfolgreiche Elektroneninjektion zu erzielen.

Diese Mechanismen gibt es bei dem deutlich kleineren EY-Molekül ohne zentrales Metallatom nicht. Dennoch sind rein organische Farbstoffe wie EY sehr attraktiv, da sie deutlich günstiger und wesentlich benutzerfreundlicher sind.

Des Weiteren hat N719 einen wesentlich breiteren Absorptionsbereich (etwa von 350-570 nm) im Vergleich zu dem von EY (etwa 470-540 nm) (siehe Anhang, Abb. D.1). Dadurch fangen die N719-sensibilisierten Solarzellen verstärkt Licht ein, was zu steigenden Kurzschlussströmen und Leerlaufspannungen führt und daraus resultierend auch in höheren Wirkungsgraden. Und der letzte Grund ist, dass bei N719 eine deutlich größere Menge an Farbstoff auf den Photoanoden absorbiert war. Bei EY sind zwischen 8,5 und 9,4 mol/cm<sup>2</sup> adsorbiert und bei N719 zwischen 11,6 und 16,4 mol/cm<sup>2</sup>. Die adsorbierte Farbstoffmenge kann außerdem einer der Gründe sein, warum der Wirkungsgrad bei unterschiedlichen Nb-Gehalten maximal wird. Zumindest bei N719 nehmen die Farbstoffmenge und der Wirkungsgrad in einem ähnlichen Maß mit dem steigenden Nb-Gehalt zunächst zu und dann ab. Insbesondere von TNO5 über TNO20 nach TNO30 ist ein plötzlicher starker Abfall sowohl des Wirkungsgrads, als auch der Farbstoffmenge, erkennbar. Auch die spezifische Oberfläche (siehe Kapitel 4.1.2), zeigt ein starken Abfall ab TNO30. Es kann also sein, dass aufgrund der geringeren Oberfläche weniger Farbstoff adsorbiert werden kann und dies zu einem Verlust der Leistung führt. Da es bei EY allerdings starke Schwankungen der adsorbierten Farbstoffmenge gibt, kann die Farbstoffmenge hier nicht als Erklärung herangezogen werden, warum der Wirkungsgrad ab einem gewissen Nb-Gehalt wieder abnimmt. Die insgesamt niedrigere adsorbierte Farbstoffmenge bei EY ist zunächst eher ungewöhnlich, da das Molekül kleiner ist als N719 und damit auch besser in die Poren passen sollte. Die beiden Farbstoffe haben allerdings eine unterschiedliche Anzahl an Bindungsstellen. N719 besitzt zwei -COOH-Gruppen, wohingegen EY nur eine hat. Aus diesem Grund adsorbiert vermutlich mehr N719 auf den Photoanoden als EY.

Für eine hohe Leistung der Solarzelle ist es auch wichtig, dass die Elektroneninjektion vom Farbstoff in die Photoanode schnell abläuft. Dazu muss die Lage des LUMOs des Farbstoffes zu der Lage der Leitungsbandkante von TiO<sub>2</sub> passen, bzw. genauer gesagt sollte das LUMO etwas höher sein als die Leitungsbandkante [174]. Steigt der Niob-Gehalt wird nicht nur die Elektronendichte der Photoanode beeinflusst, sondern auch die Anordnung des LUMOs von N719 oder EY und der Leitungsbandkante von TiO<sub>2</sub> zueinander. Einer der Gründe, warum die Effizienz bei den beiden Farbstoffen bei unterschiedlichen Nb-Gehalten maximal wird, könnte somit darin liegen, dass die Lage ihrer Energieniveaus im Vergleich zu der Leitungsbandkante von TiO<sub>2</sub> bei unterschiedlichen Gehalten optimal ist. Bei EY scheint sich bis TNO20 die Anpassung der Energien des LUMOs des Farbstoffes und des Leitungsbandrandes von TiO<sub>2</sub> zueinander noch positiv auszuwirken und es gibt eine stärkere Triebkraft zur Ladungsinjektion. Bei N719 dagegen scheint sich die Verschiebung der Energieniveaus schon ab TNO5 negativ auszuwirken, zusammen

mit der Abnahme der absorbierten Farbstoffmenge bei höheren Gehalten. Aber auch andere Effekte können beteiligt sein. Möglicherweise werden die Elektronenfallen auf der Oberfläche der Nanopartikel für hohe Niob-Konzentrationen ebenso wie die hohen Volumenfraktionen an Korngrenzen im Hinblick auf den Ladungstransfer dominant, weshalb weniger Ladungsinjektion und mehr Rekombination stattfindet. Diese Effekte resultieren dann in einer Degradation der Leistung der Solarzelle.

Die Analyse des Ladungstransport innerhalb der Solarzelle wurde mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie untersucht. Diese Messungen wurden von Prof. Naji AlDahoudi durchgeführt und wurden noch nicht fertig ausgewertet, insbesondere die Ersatzschaltbilder und die Fits der Daten fehlen noch. Aus diesem Grund sind alle weiteren Ergebnisse im Anhang als Übersetzung des vorläufigen Manuskripts dargestellt.

Die bisherige Auswertung ergab, dass mit zunehmendem Nb-Gehalt der Diffusionswiderstand innerhalb der Solarzelle ansteigt. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Schale der Kern-Schale-Aggregate anwächst und deshalb die Elektroneninjektion vom Farbstoff in die Mikrokugel unterdrückt wird. Gleichzeitig scheint sich zwischen Kern und Schale ein Potential auszubilden, welches die Rekombination unterdrückt und so die Leerlaufspannung ansteigen lassen kann. Auf diese Weise gibt es vermutlich eine Konkurrenz zwischen einem Abfall des Kurzschlussstroms und einem Anstieg der Leerlaufspannung.

### 4.4.3 Fazit

Die hergestellten TNO<sub>x</sub>-Kern-Schale-Strukturen bis zu einem Nb-Gehalt von 30 at% wurden als Photoanoden in farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit zwei verschiedenen Farbstoffen getestet. Der Einbau von Niob in das TiO<sub>2</sub>-Gitter und die Struktur der Mikrokugeln wirkten sich vorteilhaft auf die Elektron-Loch-Paar-Rekombination und damit auf die Leistung der Solarzellen aus, da die Leitfähigkeit des Materials erhöht wurde, während die poröse Struktur eine große Oberfläche und effektive Lichtstreuung gewährleisteten. Der Ruthenium-basierte metallorganische Komplex N719 erzielte aufgrund seines größeren Absorptionsfenster mit 8% deutlich höhere Umwandlungswirkungsgrade als der rein organische Farbstoff Eosin Y (4.1%). Dies entspricht jeweils einem beachtlichen Anstieg von 95 bzw. 30% im Vergleich zu den jeweiligen undotierten Proben mit dem selben Farbstoff.

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie ergab, dass der Ladungstransports in der Photoanode von dem Nb-Gehalt abhängig ist. Mit zunehmendem Nb-Gehalt steigt der Diffusionswiderstand, da die Schale der Kern-Schale-Struktur dichter wird. In der Folge zeigt sich ein Abfall in der Photostromdichte, wenn eine bestimmte Nb-Konzentration überschritten wird. Zusammen mit der unterschiedlichen Lagen der Energieniveaus der Farbstoffe und des Leitungsbandes vom TNO wurde deshalb

die besten Wirkungsgrade für EY bei 20 at% Nb und für N719 bei 2,5-5 at% Nb erzielt.

Auch in anderen Arbeiten wurde eine Maximierung des Wirkungsgrads bei geringen Nb-Gehalten festgestellt. Tabelle 4.8 gibt als Vergleich einen Überblick über anderen Arbeiten, in denen TiO<sub>2</sub> Mikrokugeln, TiO<sub>2</sub>-Kern-Schale-Strukturen oder verschieden dotierte TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel für DSSCs verwendet wurden.

**Tabelle 4.8:** Literaturvergleich verschiedener DSSCs basierend auf Mikrokugeln oder Nb-dotiertem TiO<sub>2</sub>. Der Nb-Gehalt in Klammern entspricht jeweils dem mit dem höchsten Wirkungsgrad.

	System	Max. Wirkungsgrad	Farbstoff	Elektrolyt
[75]	Hohle TiO <sub>2</sub> -Mikrokugeln	11,22%	C101	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>
[80]	Eigelb-Schale TiO <sub>2</sub> -Mikrokugeln	11,03%	C101	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> (com.)
[77]	Au-Ag@Kern-Schale-Kugeln	7,33%	N719	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> (com.)
[78]	N:TiO <sub>2</sub> -CuOx Kern-Schale-Kugeln	4,57%	N719	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>
[8]	Ag@N,S-co-dotiertes TiO <sub>2</sub>	8,22%	N719	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> (com.)
[123]	Cu-, Mn-, oder Fe-dotiertes TiO <sub>2</sub>	5,32%	N719	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>
[17]	Nb:TiO <sub>2</sub> -Mikrokugeln (2,5 mol%)	5,0%	N719	??
[42]	Nb:TiO <sub>2</sub> (5 mol%)	7,8%	N719	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>
[175]	Nb:TiO <sub>2</sub> mit PLD (undotiert)	5,5%	N719	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> (com.)
[176]	Nb:TiO <sub>2</sub> -Nanopartikel (0,5 at% Nb)	7,96%	C101	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>
[81]	Nb:TiO <sub>2</sub> -Nanopartikel (2 mol%)	8,46%	N719	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>
[129]	Nb:TiO <sub>2</sub> -Nanopartikel (1,7 mol% Nb)	9,7%	N719	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> (com.)
diese Arbeit	Nb:TiO <sub>2</sub> -Mikrokugeln mit Kern-Schale-Struktur (2,5 bzw. 20%)	8,0% bzw. 4,1%	N719 bzw. EY	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>

Die aufgelisteten Mikrokugeln ohne Dotierung zeigen zwar noch höhere Wirkungsgrade über 11 %, allerdings wurde hier ein anderer Farbstoff verwendet, der generell einen effizienteren Lichteinfang aufweist und deshalb größere Photoströme erzeugt. Im Vergleich zu anderen Arbeiten mit Kern-Schale-Strukturen sind die getesteten Kern-Schale-Mikrokugelpulver zumindest gleich gut oder sogar besser. Bei anderen Nb-dotierten Nanopartikelpulvern konnten teilweise höhere Wirkungsgrade erreicht werden, allerdings wurden dort weitere Zusätze, wie beispielsweise ionische

Flüssigkeiten in die Elektrolytlösung gegeben oder es wurden andere Lösungsmittelgemische verwendet. Teilweise wurden sogar spezielle kommerzielle Elektrolyte verwendet, die durch die Zugabe von bestimmten Zusätzen optimiert wurden. Aus diesem Grund sind die angegebenen Arbeiten nicht direkt vergleichbar. Da der hier verwendeten Elektrolyt ohne diese Zusätze auskommt ist er, trotz möglicherweise geringer Einbußen in der Leistung, billiger und durchaus als Alternative zu sehen.



## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Niob-Titanoxid-Nanopartikel, erstmalig in einer so großen Bandbreite an Niobgehalten von  $x = 0$  bis 73 at%, hergestellt und umfassend charakterisiert. Die Pulver wurden in unterschiedlichen optoelektronischen Anwendungen eingesetzt und ausführlich hinsichtlich ihrer Eignung für diese Anwendungen getestet.

Mittels Raman-Spektroskopie und Pulverdiffraktometrie wird für alle Proben direkt nach der Synthese ausschließlich Anatas als kristalline Phase identifiziert; ein deutlich steigender Untergrund der Messungen ab 30 at% deutet allerdings an, dass ein amorpher Anteil enthalten ist. Mit zunehmendem Nb-Gehalt ist im XRD und Raman eine Verschiebung durch die Aufweitung des Gitters bei teilweiser Substitution von  $\text{Ti}^{4+}$  mit  $\text{Nb}^{5+}$  festzustellen. Die annähernd sphärischen Nb:TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel haben je nach Nb-Gehalt einen Partikeldurchmesser von ca. 5-30 nm und formen durch Agglomeration bereits während der Synthese in einem Schritt mikroskalige, hierarchisch aufgebaute, poröse Kugeln. Ab 20 at% Nb kann nachgewiesen werden, dass die Kugeln einen Nb-armen Kern und eine Nb-reiche Schale besitzen. Die Bildung solcher hochporösen, hierarchischen Kern-Schale-Strukturen ist für Nb:TiO<sub>2</sub> bisher noch nicht beschrieben worden und eröffnet neue Möglichkeiten diese Partikel beispielsweise in Solarzellenanwendungen zu nutzen.

Mit den Partikeln bis 20 at% Nb wurden Beschichtungstinten hergestellt, diese nasschemisch auf Glassubstrate aufgebracht und unterschiedlichen Nachbehandlungen unterzogen. Schichten mit 5 at% Niob wurden für zwei unterschiedliche Binder bezüglich ihres Widerstands ausführlich untersucht. Die Widerstände lagen in einem ähnlichen Bereich zu anderen nasschemischen Nb:TiO<sub>2</sub>-Schichten in der Literatur. Insbesondere für die Schichten mit einem Acrylat als Binder wurde festgestellt, dass sich eine Nachbehandlung unter Schutzgas positiv auf den Widerstand auswirkt, da TiO<sub>2</sub> ein Photokatalysator ist und es deshalb unter Luft eine Konkurrenz zwischen photokatalytischem Abbau des Binders und einem Vernetzen gibt. Außerdem konnte gezeigt werden, dass der Widerstand der Schichten durch die Zugabe der zur Synthese verwendeten Metallalkoxide als Binder im Vergleich zu Schichten ganz ohne Binder noch zusätzlich sinkt. Eine Kombination des Acrylat-Binders mit den Vorstufen könnte eine Möglichkeit sein, wie man den Widerstand der Schichten weiter optimieren kann.

Aus den hergestellten Pulvern wurden weiterhin Pellets gepresst und diese einer Nachbehandlung in oxidierender und reduzierender Atmosphäre bei unterschiedlichen Temperaturen unterzogen. Dabei wurden erstmals sowohl die Phasenanteile in den Pellets, als auch deren Struktur nach der Nachbehandlung ausführlich im Zusammenhang mit dem messbaren Widerstand charakterisiert. Unabhängig von

der Temperatur konnten die niedrigsten Widerstände für Proben erzielt werden, die zwischen 10 und 20 at% oder um 66 at% Nb enthalten. Die Pellets enthalten je nach Temperatur bei der Nachbehandlung bis zu fünf unterschiedliche Phasen, Anatas, Rutil, Nb-Oxid oder Ti-Nb-Mischoxide. Die Mikrostruktur der Pellets ist vermehrt bestimmt durch die runden Körner aus den Kern-Schale-Mikrokugeln und größere zusammenhängende Bereiche an Nanopartikelpulver aus dem Syntheserohprodukt. Eine Probe mit 20 at% Nb wurde exemplarisch ausgewählt und detailliert charakterisiert, da sie von allen Pellets den niedrigsten Widerstand aufwies. Mit Hilfe einer TEM-Lamelle konnte nachgewiesen werden, dass die Schalen der runden Körner vermutlich hauptsächlich aus den Mischoxiden aufgebaut sind, während das Innere aus Anatas oder Rutil besteht. Die zusammenhängenden Bereiche sind laut EBSD aus vielen kleinen Rutil-Körnern aufgebaut. Im CS-AFM sind innerhalb dieser Flächen Topographie-Unterschiede erkennbar. Dieselben Bereiche weisen beim Stromfluss höhere Werte als die Umgebung auf. Ein Vergleich der AFM-Bilder mit dem EBSD ergab, dass nahezu alle Bereiche mit hohem Stromfluss eine ähnliche Kornorientierung aufweisen. Laut DFT-Berechnungen soll Rutil aufgrund seiner tetragonalen Kristallstruktur eine Anisotropie der effektiven Elektronenmasse bzw. der Leitfähigkeit haben. In der Literatur werden allerdings in dem tetragonalen Gitter meist nur die a- oder die c-Richtung betrachtet. Die Ergebnisse der Messungen in dieser Arbeit legen nahe, dass Richtungen mit a- und c-Anteil eventuell noch höhere Leitfähigkeiten aufweisen könnten.

Es konnte nicht abschließend geklärt werden, welche der Phasen für die gute Leitfähigkeit der Pellets verantwortlich ist. Da das genauer untersuchte TNO20-Pellet hauptsächlich aus Anatas und Rutil besteht, die anderen Sets aber zum Teil gar kein Rutil enthalten und trotzdem vergleichbare Widerstände haben, ist auch eine Beteiligung der Mischoxide nicht auszuschließen. Die Leitfähigkeit hängt jedenfalls eindeutig vom Niobgehalt und der Nachbehandlung, insbesondere der Formiergasbehandlung ab. Die sehr guten Widerstände für 10, 20 und überraschenderweise auch für 66 at% Nb ermöglichten die Beantragung eines Patents für die hergestellten Nb:TiO<sub>2</sub>-Materialien.

Als weitere Anwendung wurden die TNOx-Mikrokugel-Pulver in Photoanoden von farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit EY oder N719 als Farbstoffen eingesetzt. Es konnte gezeigt werden, dass sich sowohl die Dotierung, als auch die Mikrostruktur positiv auf den Wirkungsgrad auswirken, da die Leitfähigkeit des Materials gesteigert wurde und die Struktur für eine große Oberfläche und effektive Lichtstreuung sorgt. Aufgrund des Diffusionswiderstands der Elektronen im Material stieg der Wirkungsgrad mit zunehmender Dotierung zunächst an und fiel dann wieder ab. Mit 4,1 und 8 % wurden die höchsten Effizienzen für EY bei 20 at% und für N719 bei 2,5-5 at% Nb erhalten.

Im Vergleich zu anderen farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit Nb-Dotierung haben diese etwa vergleichbare oder leicht niedrigere Wirkungsgrade. Der Grund

dafür ist vermutlich, dass teilweise andere Zusammensetzungen der Elektrolyte oder auch andere Farbstoffe verwendet wurden. Die hier verwendete Elektrolyt kommt allerdings ohne teure Zusätze aus. Da in dieser Arbeit bisher nur die Pulver im Ausgangszustand in Solarzellen angewendet wurden, kann die Effizienz möglicherweise durch Anwendung der an den Pellets untersuchten Nachbehandlungen zur Steigerung der Leitfähigkeit weiter optimiert werden. Auch die Verwendung von Zusätzen in den Elektrolyten oder anderer Farbstoffe kann die Möglichkeit bieten, die Solarzellen weiter zu verbessern.



---

## Literatur

- [1] G. Pfaff und P. Reynders: *Angle-Dependent Optical Effects Deriving from Submicron Structures of Films and Pigments*. Chemical Reviews **99** (1999), S. 1963–1982.
- [2] A. Salvador, M. C. Pascual-Martí, J. R. Adell, A. Requeni und J. G. March: *Analytical methodologies for atomic spectrometric determination of metallic oxides in UV sunscreen creams*. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis **22** (2000), S. 301–306.
- [3] X. Chen und S. Mao: *Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications*. Chemical Reviews **07** (2007), S. 2891–2959.
- [4] D. Hanaor und C. Sorrell: *Review of the anatase to rutile phase transformation*. Journal of Materials science **46** (2011), S. 855–874.
- [5] X. Chen, L. Liu, P. Yu und S. Mao: *Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals*. Science **331** (2011), S. 746–750.
- [6] F. Zhang, F. Shi, W. Ma, F. Gao, Y. Jiao, H. Li, J. Wang, X. Shan, X. Lu und S. Meng: *Controlling Adsorption Structure of Eosin Y Dye on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Films for Improved Photovoltaic Performances*. The Journal of Physical Chemistry C **117** (2013), S. 14659–14666.
- [7] M. Carotta, M. Ferroni, D. Gnani, V. Guidi, M. Merli, G. Martinelli, M. Casale und M. Notaro: *Nanostructured pure and Nb-doped TiO<sub>2</sub> as thick film gas sensors for environmental monitoring*. Sensors and Actuators B: Chemical **58** (1999), S. 310–317.
- [8] S. P. Lim, A. Pandikumar, H. N. Lim, R. Ramaraj und N. M. Huang: *Boosting Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Using Silver Nanoparticle-Decorated N,S-Co-Doped-TiO<sub>2</sub> Photoanode*. Scientific Reports **5** (2015), S. 11922.
- [9] K. Elen, B. Capon, C. De Dobbelaere, D. Dewulf, N. Peys, C. Detavernier, A. Hardy und M. Van Bael: *Transparent conducting oxide films of group V doped titania prepared by aqueous chemical solution deposition*. Thin Solid Films **555** (2014), S. 33–38.

- 
- [10] D. Bhachu, S. Sathasivam und G. Sankar: *Solution Processing Route to Multifunctional Titania Thin Films: Highly Conductive and Photocatalytically Active Nb:TiO<sub>2</sub>*. *Advanced Functional Materials* **24** (2014), S. 5075–5085.
- [11] A. Gardecka, G. Goh, G. Sankar und I. Parkin: *On the nature of niobium substitution in niobium doped titania thin films by AACVD and its impact on electrical and optical properties*. *Journal of Materials Chemistry A* **3** (2015), S. 17755–17762.
- [12] Y. Furubayashi, N. Yamada, Y. Hirose, Y. Yamamoto, M. Otani, T. Hitosugi, T. Shimada und T. Hasegawa: *Transport properties of d-electron-based transparent conducting oxide: Anatase Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>2</sub>*. *Journal of Applied Physics* **101** (2007), S. 093705.
- [13] T. Hitosugi, H. Kamisaka, K. Yamashita, H. Nogawa, Y. Furubayashi, S. Nakao, N. Yamada, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, Y. Hirose, T. Shimada und T. Hasegawa: *Electronic Band Structure of Transparent Conductor: Nb-Doped Anatase TiO<sub>2</sub>*. *Applied Physics Express* **1** (2008), S. 111203.
- [14] T. S. Dörr, L. Deilmann, G. Haselmann, A. Cherevan, P. Zhang, P. Blaha, P. W. de Oliveira, T. Kraus und D. Eder: *Ordered Mesoporous TiO<sub>2</sub> Gyroids: Effects of Pore Architecture and Nb-Doping on Photocatalytic Hydrogen Evolution under UV and Visible Irradiation*. *Advanced Energy Materials* **8** (2018), S. 1802566.
- [15] B. Joshi, H. Yoon, M. van Hest und S. Yoon: *Niobium-doped titania photocatalyst film prepared via a nonaqueous sol-gel method*. *Journal of the American Ceramic Society* **96** (2013), S. 2623–2627.
- [16] S. Kim, M. Ju, I. Choi, W. Choi, H.-J. Choi, J.-B. Baek und H. Kim: *Nb-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for organic dye-sensitized solar cells*. *RSC Advances* **3** (2013), S. 16380–16386.
- [17] Y. Liu, H. Ran, J. Fan, X. Zhang, J. Mao und G. Shao: *Fabrication and Photovoltaic Performance of Niobium Doped TiO<sub>2</sub> Hierarchical Microspheres with Exposed 001 Facets and High Specific Surface Area*. Bd. 410. 2017.
- [18] T. Minami, H. Nanto und S. Takata: *Highly Conductive and Transparent Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering*. *Japanese Journal of Applied Physics* **23** (1984), S. L280–L282.

- [19] J. Manificier: *Thin Metallic Oxides As Transparent Conductors*. Thin Solid Films **90** (1982), S. 297–308.
- [20] B. Stjerna, E. Olsson und C. Granqvist: *Optical and electrical properties of radio frequency sputtered tin oxide films doped with oxygen vacancies, F, Sb, or Mo*. Journal of Applied Physics **76** (1994), S. 3797.
- [21] Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada und T. Hasegawa: *A transparent metal: Nb-doped anatase TiO<sub>2</sub>*. Applied Physics Letters **86** (2005), S. 252101.
- [22] C. Choi, K. No, W.-J. Lee, H.-G. Kim, S. Jung, W. Lee, W. Kim, S. Kim und C. Yoon: *Effects of oxygen partial pressure on the microstructure and electrical properties of indium tin oxide film prepared by dc magnetron sputtering*. Thin Solid Films **258** (1995), S. 274–278.
- [23] M. Dabney, M. van Hest, C. Teplin, S. Arenkiel, J. Perkins und D. Ginley: *Pulsed laser deposited Nb doped TiO<sub>2</sub> as a transparent conducting oxide*. Thin Solid Films **516** (2008), S. 4133–4138.
- [24] C. Beauger, L. Testut, S. Berthon-Fabry, F. Georgi und L. Guetaz: *Doped TiO<sub>2</sub> aerogels as alternative catalyst supports for proton exchange membrane fuel cells: A comparative study of Nb, V and Ta dopants*. Microporous and Mesoporous Materials **232** (2016), S. 109–118.
- [25] P. Fischer, L. Montañez, S. Alam, R. Roesch, U. Schubert, H. Hoppe und E. Rädlein: *Role of the post-annealing conditions on the conductivity of niobium doped titanium dioxide electrodes prepared by sol-gel and their function in organic solar cells*. physica status solidi c **14** (2017), S. 1700011.
- [26] D. Dambournet, I. Belharouak und K. Amine: *Tailored Preparation Methods of TiO<sub>2</sub> Anatase, Rutile, Brookite: Mechanism of Formation and Electrochemical Properties*. Chemistry of Materials **22** (2010), S. 1173–1179.
- [27] A. Di Paola, M. Bellardita und L. Palmisano: *Brookite, the Least Known TiO<sub>2</sub> Photocatalyst*. Catalyst **3** (2013), S. 36–37.
- [28] C. Marinescu, A. Sofronia, C. Rusti, R. Piticescu, V. Badilita, E. Vasile, R. Baies und S. Tanasescu: *DSC investigation of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powder*. J Therm Anal Calorim **103** (2011), S. 4–57.

- [29] W. Hu, L. Li, G. Li, C. Tang und L. Sun: *High-Quality Brookite TiO<sub>2</sub> Flowers: Synthesis, Characterization, and Dielectric Performance*. *Crystal Growth & Design* **9** (2009), S. 3676–3682.
- [30] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter und M. Batzill: *Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films*. *Scientific Reports* **4** (2014), S. 4043.
- [31] P. D. Cozzoli, A. Kornowski und H. Weller: *Low-Temperature Synthesis of Soluble and Processable Organic-Capped Anatase TiO<sub>2</sub> Nanorods*. *Journal of the American Chemical Society* **125** (2003), S. 14539–14548.
- [32] B. Xiang, Y. Zhang, Z. Wang, X. H. Luo, Y. W. Zhu, H. Z. Zhang und D. P. Yu: *Field-emission properties of TiO<sub>2</sub> nanowire arrays*. *Journal of Physics D: Applied Physics* **38** (2005), S. 1152–1155.
- [33] H. G. Yang, G. Liu, S. Z. Qiao, C. H. Sun, Y. G. Jin, S. C. Smith, J. Zou, H. M. Cheng und G. Q. Lu: *Solvothermal Synthesis and Photoreactivity of Anatase TiO<sub>2</sub> Nanosheets with Dominant {001} Facets*. *Journal of the American Chemical Society* **131** (2009), S. 4078–4083.
- [34] T. R. Gordon, M. Cargnello, T. Paik, F. Mangolini, R. T. Weber, P. Fornasiero und C. B. Murray: *Nonaqueous Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanocrystals Using TiF<sub>4</sub> to Engineer Morphology, Oxygen Vacancy Concentration, and Photocatalytic Activity*. *Journal of the American Chemical Society* **134** (2012), S. 6751–6761.
- [35] *Erstarrung von Schmelzen. Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007, S. 359–390.
- [36] Z. Zhang, X. Zhong, S. Liu, D. Li und M. Han: *Aminolysis Route to Monodisperse Titania Nanorods with Tunable Aspect Ratio*. *Angewandte Chemie International Edition* **44** (2005), S. 3466–3470.
- [37] H. Gossmann, F. C. Unterwald und H. S. Luftman: *Doping of Si thin films by low-temperature molecular beam epitaxy*. *Journal of Applied Physics* **73** (1993), S. 8237–8241.
- [38] B. Liu, L.-M. Liu, X.-F. Lang, H.-Y. Wang, X. Lou und E. Aydil: *Doping high-surface-area mesoporous TiO<sub>2</sub> microspheres with carbonate for visible light hydrogen production*. *Energy & Environmental Science* **7** (2014), S. 2592–2597.

- [39] A. Kafizas, C. Dunnill und I. Parkin: *Combinatorial atmospheric pressure chemical vapour deposition (cAPCVD) of niobium doped anatase; effect of niobium on the conductivity and photocatalytic activity*. Journal of Materials Chemistry **20** (2010), S. 8336–8349.
- [40] M. Fallah, M.-Z. Zamani-Meymian, R. Rahimi und M. Rabbani: *Effect of annealing treatment in electrical and optical properties of Nb-doped TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel spin coating method*. Applied Surface Science **316** (2014), S. 456–462.
- [41] Y. Liu, J. Szeifert, J. Feckl, B. Mandlmeier, J. Rathousky, O. Hayden, D. Fattakhova-Rohlfing und T. Bein: *Niobium-doped titania Nanoparticles; Synthesis and Assembly into Mesoporous Films and Electrical Conductivity*. ACS Nano **4** (2010), S. 5373–5381.
- [42] X. Lü, X. Mou, J. Wu, D. Zhang, L. Zhang, F. Huang, F. Xu und S. Huang: *Improved-Performance Dye-Sensitized Solar Cells Using Nb-doped TiO<sub>2</sub> Electrodes - Efficient Electron Injection and Transfer*. Advanced Functional Materials **20** (2010), S. 509–515.
- [43] J. Arbiol, J. Cerdà, G. Dezanneau, A. Cirera, F. Peirò, A. Cornet und J. Morante: *Effects of Nb doping on the TiO<sub>2</sub> anatase-to-rutile phase transition*. Journal of Applied Physics **92** (2002), S. 853–861.
- [44] X. Chen, L. Liu und F. Huang: *Black titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanomaterials*. Chem Soc Rev **44** (2015), S. 1861.
- [45] C. Hauf, R. Kniep und G. Pfaff: *Preparation of various titanium suboxide powders by reduction of TiO<sub>2</sub> with silicon*. Journal of Materials Science **34** (1999), S. 1287–1292.
- [46] A. Atanacio, T. Bak und J. Nowotny: *Niobium Segregation in Niobium-Doped Titanium Dioxide (Rutile)*. Journal of Physical Chemistry C **118** (2014), S. 11174–11185.
- [47] J. Schneider, K. Nikitin, R. Dillerta und D. Bahnemann: *Laser-flash-photolysis-spectroscopy: a nondestructive method?*. Faraday Discuss. **197** (2017), S. 505–516.
- [48] X. Liu, G. Zhu, X. Wang, X. Yuan, T. Lin und F. Huang: *Progress in Black Titania: A New Material for Advanced Photocatalysis*. Adv. Energy Mater. **6** (2016), S. 1600452.

- [49] J. Biedrzycki, S. Livraghi, E. Giamello, S. Agnoli und G. Granozzi: *Fluorine- and Niobium-Doped TiO<sub>2</sub>: Chemical and Spectroscopic Properties of Polycrystalline n-Type-Doped Anatase*. The Journal of Physical Chemistry C **118** (2014), S. 8462–8473.
- [50] T. Babic, A. Zagorodnyuk, G. Teterin, M. Khodos und A. Zhirnova. Zhurnal Neorganicheskoi Khimi **33** (1988), S. 996–999.
- [51] H. Hosono und K. Ueda: *Transparent Conductive Oxides*. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. Hrsg. von S. Kasap und P. Capper. Cham: Springer International Publishing, 2017, S. 1–1.
- [52] C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 2004.
- [53] L. Stiny: *Grundlagen der Halbleiter. Aktive elektronische Bauelemente: Aufbau, Struktur, Wirkungsweise, Eigenschaften und praktischer Einsatz diskreter und integrierter Halbleiter-Bauteile*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016, S. 5–38.
- [54] G. B. González, T. O. Mason, J. P. Quintana, O. Warschkow, D. E. Ellis, J.-H. Hwang, J. P. Hodges und J. D. Jorgensen: *Defect structure studies of bulk and nano-indium-tin oxide*. Journal of Applied Physics **96** (2004), S. 3912–3920.
- [55] J.-P. Niemelä, Y. Hirose, T. Hasegawa und M. Karppinen: *Transition in electron scattering mechanism in atomic layer deposited Nb:TiO<sub>2</sub> thin films*. Appl. Phys. Lett. **106** (2015), S. 1–4.
- [56] J. Ederth, P. Johnsson, G. A. Niklasson, A. Hoel, A. Hultåker, P. Heszler, C. G. Granqvist, A. R. van Doorn, M. J. Jongorius und D. Burgard: *Electrical and optical properties of thin films consisting of tin-doped indium oxide nanoparticles*. Physical Review B **68** (2003), S. 155410.
- [57] A. J. Cox, A. J. DeWeerd und J. Linden: *An experiment to measure Mie and Rayleigh total scattering cross sections*. American Journal of Physics **70** (2002), S. 620–625.
- [58] T. B. Tan, W. C. Chu, N. S. Yussof, F. Abas, H. Mirhosseini, Y. K. Cheah, I. A. Nehdi und C. P. Tan: *Physicochemical, morphological and cellular uptake properties of lutein nanodispersions prepared by using surfactants with different stabilizing mechanisms*. Food & Function **7** (2016), S. 2043–2051.

- [59] K. Pate und P. Safier: *12 - Chemical metrology methods for CMP quality. Advances in Chemical Mechanical Planarization (CMP)*. Hrsg. von S. Babu. Woodhead Publishing, 2016, S. 299–325.
- [60] A. Kumar: *Predicting efficiency of solar cells based on transparent conducting electrodes*. Journal of Applied Physics **121** (2017), S. 014502.
- [61] W. Shockley und H. J. Queisser: *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*. Journal of Applied Physics **32** (1961), S. 510–519.
- [62] S. Rühle: *Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells*. Solar Energy **130** (2016), S. 139–147.
- [63] A. D. Vos: *Detailed balance limit of the efficiency of tandem solar cells*. Journal of Physics D: Applied Physics **13** (1980), S. 839–846.
- [64] M. A. Green: *The path to 25% silicon solar cell efficiency: History of silicon cell evolution*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications **17** (2009), S. 183–189.
- [65] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu und K. Yamamoto: *Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%*. Nature Energy **2** (2017), S. 17032.
- [66] J. Benick, A. Richter, R. Müller, H. Hauser, F. Feldmann, P. Krenckel, S. Riepe, F. Schindler, M. C. Schubert, M. Hermle, A. W. Bett und S. W. Glunz: *High-Efficiency n-Type HP mc Silicon Solar Cells*. IEEE Journal of Photovoltaics **7** (2017), S. 1171–1175.
- [67] B. M. Kayes, H. Nie, R. Twist, S. G. Spruytte, F. Reinhardt, I. C. Kizilyalli und G. S. Hignashi: „27.6% Conversion efficiency, a new record for single-junction solar cells under 1 sun illumination“. *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. 2011, S. 000004–000008.
- [68] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita und A. Ho-Baillie: *Solar cell efficiency tables (Version 53)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications **27** (2019), S. 3–12.
- [69] J. Wu, Y. Hirai, T. Kato, H. Sugimoto und V. Bermudez: „New world record efficiency up to 22.9% for  $Cu(In, Ga)(Se, S)_2$  thin-film solar cells“. *7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-7)*.

- [70] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo und S. I. Seok: *High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange*. *Science* **348** (2015), S. 1234–1237.
- [71] R. Komiya, A. Fukui, N. Murofushi, N. Koide, R. Yamanaka und H. Katayama: „Improvement of the conversion efficiency of a monolithic type dyesensitized solar cell module.“ *21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference*. Hrsg. von T. Digest. 2011.
- [72] F. Dimroth, T. N. D. Tibbits, M. Niemeyer, F. Predan, P. Beutel, C. Karcher, E. Oliva, G. Siefert, D. Lackner, P. Fuß-Kailuweit, A. W. Bett, R. Krause, C. Drazek, E. Guiot, J. Wasselin, A. Tauzin und T. Signamarcheix: *Four-Junction Wafer-Bonded Concentrator Solar Cells*. *IEEE Journal of Photovoltaics* **6** (2016), S. 343–349.
- [73] B. O'Regan und M. Grätzel: *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films*. *Nature* **353** (1991), S. 737–740.
- [74] J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan, G. Luo, Y. Lin, Y. Xie und Y. Wei: *Counter electrodes in dye-sensitized solar cells*. *Chemical Society Reviews* **46** (2017), S. 5975–6023.
- [75] Y. Ding, X. Xia, W. Chen, L. Hu, L. Mo, Y. Huang und S. Dai: *Inside-out Ostwald ripening: A facile process towards synthesizing anatase TiO<sub>2</sub> microspheres for high-efficiency dye-sensitized solar cells*. *Nano Research* **9** (2016), S. 1891–1903.
- [76] A. Zaban, M. Greenshtein und J. Bisquert: *Determination of the Electron Lifetime in Nanocrystalline Dye Solar Cells by Open-Circuit Voltage Decay Measurements*. *ChemPhysChem* **4** (2003), S. 859–864.
- [77] S. P. Lim, Y. S. Lim, A. Pandikumar, H. N. Lim, Y. H. Ng, R. Ramaraj, D. C. S. Bien, O. K. Abou-Zied und N. M. Huang: *Gold-silver TiO<sub>2</sub> nanocomposite-modified plasmonic photoanodes for higher efficiency dye-sensitized solar cells*. *Physical Chemistry Chemical Physics* **19** (2017), S. 1395–1407.
- [78] E. Guo und L. Yin: *Nitrogen doped TiO<sub>2</sub>-Cu<sub>x</sub>O core-shell mesoporous spherical hybrids for high-performance dye-sensitized solar cells*. *Physical Chemistry Chemical Physics* **17** (2015), S. 563–574.
- [79] Y. Ding, L. Zhou, L. Mo, L. Jiang, L. Hu, Z. Li, S. Chen und S. Dai: *TiO<sub>2</sub> Microspheres with Controllable Surface Area and Porosity for Enhanced*

- Light Harvesting and Electrolyte Diffusion in Dye-Sensitized Solar Cells*. *Advanced Functional Materials* **25** (2015), S. 5946–5953.
- [80] Z. Q. Li, W. C. Chen, F. L. Guo, L. E. Mo, L. H. Hu und S. Y. Dai: *Mesoporous TiO<sub>2</sub> Yolk-Shell Microspheres for Dye-sensitized Solar Cells with a High Efficiency Exceeding 11*. *Sci Rep* **5** (2015), S. 14178.
- [81] H. Su, Y.-T. Huang, Y.-H. Chang, P. Zhai, N. Hau, P. H. Cheung, W.-T. Yeh, T.-C. Wei und S.-P. Feng: *The Synthesis of Nb-doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Improved-Performance Dye Sensitized Solar Cells*. *Electrochimica Acta* **182** (2015), S. 230–237.
- [82] V. G. Bessergenev, I. V. Khmelinskii, R. J. F. Pereira, V. V. Krisuk, A. E. Turgambaeva und I. K. Igumenov: *Preparation of TiO<sub>2</sub> films by CVD method and its electrical, structural and optical properties*. *Vacuum* **64** (2002), S. 275–279.
- [83] E. György, A. P. d. Pino, G. Sauthier, A. Figueras, F. Alsina und J. Pascual: *Structural, morphological and local electric properties of TiO<sub>2</sub> thin films grown by pulsed laser deposition*. *Journal of Physics D: Applied Physics* **40** (2007), S. 5246–5251.
- [84] X. Lü, F. Huang, J. Wu, S. Ding und F. Xu: *Intelligent Hydrated-Sulfate Template Assisted Preparation of Nanoporous TiO<sub>2</sub> Spheres and Their Visible-Light Application*. *ACS Applied Materials & Interfaces* **3** (2011), S. 566–572.
- [85] B. Smarsly, D. Grosso, T. Brezesinski, N. Pinna, C. Boissière, M. Antonietti und C. Sanchez: *Highly Crystalline Cubic Mesoporous TiO<sub>2</sub> with 10-nm Pore Diameter Made with a New Block Copolymer Template*. *Chemistry of Materials* **16** (2004), S. 2948–2952.
- [86] M. Crişan, A. Brăileanu, D. Crişan, M. Răileanu, N. Drăgan, D. Mardare, V. Teodorescu, A. Ianculescu, R. Bîrjega und M. Dumitru: *Thermal behaviour study of some sol-gel TiO<sub>2</sub> based materials*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **92** (2008), S. 7–13.
- [87] G. Wu, T. Nishikawa, B. Ohtani und A. Chen: *Synthesis and Characterization of Carbon-Doped TiO<sub>2</sub> Nanostructures with Enhanced Visible Light Response*. *Chemistry of Materials* **19** (2007), S. 4530–4537.

- [88] M. Habibi und R. Mokhtari: *Thermal properties of undoped, S-doped, Nb-doped and S,Nb-codoped titania nanoparticles prepared by sol-gel method*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **112** (2013), S. 1179–1183.
- [89] R. Bondoni, E. Mercadelli, N. Sangiorgi, A. Strini, A. Sangiorgi und A. Sanson: *Alternative route for the preparation of Zr-doped TiO<sub>2</sub> layers for energy and environmental applications*. Ceramics International **41** (2015), S. 9899–9909.
- [90] M. Yildizhan, S. Sturm und M. Gulgun: *Structural and electronic modifications on TiO<sub>2</sub> anatase by Li, K or Nb doping below and above the solubility limit*. Journal of Material Science and Technology **51** (2016), S. 5912–5923.
- [91] P. Anithakumari, B. Prasad Mandal, S. Nigam, M. Majumder C. and Mohapatra und A. Kumar Tyagi: *Experimental and theoretical investigation of the high dielectric permittivity of tantalum doped titania*. New Journal of Chemistry **41** (2017), S. 13067–13075.
- [92] X. M. Yin, C. C. Li, M. Zhang, Q. Y. Hao, S. Liu, L. B. Chen und T. H. Wang: *One-Step Synthesis of Hierarchical SnO<sub>2</sub> Hollow Nanostructures via Self-Assembly for High Power Lithium Ion Batteries*. The Journal of Physical Chemistry C **114** (2010), S. 8084–8088.
- [93] Z. Bian, J. Zhu, F. Cao, Y. Lu und H. Li: *In situ encapsulation of Au nanoparticles in mesoporous core-shell TiO<sub>2</sub> microspheres with enhanced activity and durability*. Chemical Communications (2009), S. 3789–3791.
- [94] X. Lai, J. Li, B. A. Korgel, Z. Dong, Z. Li, F. Su, J. Du und D. Wang: *General Synthesis and Gas-Sensing Properties of Multiple-Shell Metal Oxide Hollow Microspheres*. Angewandte Chemie International Edition **50** (2011), S. 2738–2741.
- [95] M. Buchanan, J. Webb und D. Williams: *Preparation of conducting and transparent thin films of tin-doped indium oxide by magnetron sputtering*. Applied Physics Letters **37** (1980), S. 213–215.
- [96] S. Ishibashi, Y. Higuchi, Y. Ota und K. Nakamura: *Low resistivity indium–tin oxide transparent conductive films. II. Effect of sputtering voltage on electrical property of films*. Journal of Vacuum Science & Technology A **8** (1990), S. 1403–1406.

- [97] G. Guenther, G. Schierning, R. Theissmann, R. Kruk, R. Schmechel, C. Baetz und A. Prodi-Schwab: *Formation of metallic indium-tin phase from indium-tin-oxide nanoparticles under reducing conditions and its influence on the electrical properties*. Journal of Applied Physics **104** (2008), S. 034501.
- [98] M. Aegerter und N. Al-Dahoudi: *Wet-Chemical Processing of Transparent and Antiglare Conducting ITO Coating on Plastic Substrates*. Journal of Sol-Gel Science and Technology **27** (2003), S. 81–89.
- [99] H. Kim, C. Gilmore, A. Piquè, J. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. Kafafi und D. Chrisey: *Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices*. Journal of Applied Physics **86** (1999), S. 6451–6461.
- [100] N. Boonyopakorn, N. Sripongpun, C. Thanachayanont und S. Dangtip: *Effects of Substrate Temperature and Vacuum Annealing on Properties of ITO Films Prepared by Radio-Frequency Magnetron Sputtering*. Chinese Physics Letters **27** (2010), S. 108103.
- [101] S. Heusing, P. De Oliveira, E. Kraker, A. Haase, C. Palfinger und M. Veith: *Wet chemical deposited ITO coatings on flexible substrates for organic photodiodes*. Thin Solid Films **518** (2009), S. 1164–1169.
- [102] H. Cho und Y.-H. Yun: *Characterization of indium tin oxide (ITO) thin films prepared by a sol–gel spin coating process*. Ceramics International **37** (2011), S. 615–619.
- [103] C. Goebbert, R. Nonninger, M. Aegerter und H. Schmidt: *Wet chemical deposition of ATO and ITO coatings using crystalline nanoparticles redispersable in solutions*. Thin Solid Films **351** (1999), S. 79–84.
- [104] S.-S. Kim, S.-Y. Choi, C.-G. Park und H.-W. Jin: *Transparent conductive ITO thin films through the sol-gel process using metal salts*. Thin Solid Films **347** (1999), S. 155–160.
- [105] M. Mahajeri, A. Schneider, M. Baum, T. Rechtenwald, M. Voigt, M. Schmidt und W. Peukert: *Production of dispersions with small particle size from commercial indium tin oxide powder for the deposition of highly conductive and transparent films*. Thin Solid Films **520** (2012), S. 5741–5745.

- [106] N. Al Dahoudi, A. AlKahlout, S. Heusing, P. Herbeck-Engel, R. Karos und P. Oliveira: *Indium doped zinc oxide nanopowders for transparent conducting coatings on glass substrates*. Journal of Sol-Gel Science and Technology **67** (2013), S. 556–564.
- [107] T. Hitosugi, A. Ueda, S. Nakao, N. Yamada, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada und T. Hasegawa: *Fabrication of highly conductive  $Ti_{1-x}Nb_xO_2$  polycrystalline films on glass substrates via crystallization of amorphous phase grown by pulsed laser deposition*. Appl. Phys. Lett. **90** (2007), S. 212106.
- [108] A. Kafizas, N. Noor, C. Carmalt und I. Parkin:  *$TiO_2$ -based transparent conducting oxides; the search for optimum electrical conductivity using a combinatorial approach*. Journal of Materials Chemistry C **1** (2013), S. 6335–6346.
- [109] Y. Lu, S. Khan, C. Song, K. Wang, G. Yuan, W. Li, G. Han und Y. Liu: *Doping concentration effect upon column-structured Nb:TiO<sub>2</sub> for transparent conductive thin films prepared by a sol-gel method*. Journal of Alloys and Compounds **663** (2016), S. 413–418.
- [110] S. Singh, V. Sharma und K. Sachdev: *Investigation of effect of doping concentration in Nb-doped TiO<sub>2</sub> thin films for TCO applications*. Journal of Materials Science **52** (2017), S. 11580–11591.
- [111] K. Tonooka, T.-W. Chiu und N. Kikuchi: *Preparation of transparent conductive TiO<sub>2</sub>:Nb thin films by pulsed laser deposition*. Applied Surface Science **255** (2009), S. 9695–9698.
- [112] M.-S. Hwang, B.-Y. Jeong, J. Moon, S.-K. Chun und J. Kim: *Inkjet-printing of indium tin oxide (ITO) films for transparent conducting electrodes*. Materials Science and Engineering: B **176** (2011), S. 1128–1131.
- [113] M. Alam und D. Cameron: *Optical and electrical properties of transparent conductive ITO thin films deposited by sol-gel process*. Thin Solid Films **377** (2000), S. 455–459.
- [114] L. Buannic, J.-F. Colin, M. Chapuis, M. Chakir und S. Patoux: *Electrochemical performances and gassing behavior of high surface area titanium niobium oxides*. Journal of Materials Chemistry A **4** (2016), S. 11531–11541.

- [115] Y. Sato, Y. Sanno, C. Tasaki und N. Oka: *Electrical and optical properties of Nb-doped TiO<sub>2</sub> films deposited by dc magnetron sputtering using slightly reduced Nb-doped TiO<sub>2-x</sub> ceramic targets*. Journal of Vacuum Science and Technology A **28** (2010), S. 851–855.
- [116] W. Lee, I. Kim, I. Ok, D. Ahn, H. Lee, J. Kim und K. Kim: *Solution processed thin films of Nb-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles as hole blocking layer for organic solar cells*. Thin Solid Films **553** (2014), S. 161–165.
- [117] S. Nakao, Y. Hirose und T. Hasegawa: *Effects of reductive annealing on insulating polycrystalline thin films of Nb-doped anatase TiO<sub>2</sub>: recovery of high conductivity*. Journal of Semiconductors **37** (2016), S. 022001.
- [118] H. Nogawa, A. Chikamatsu, Y. Hirose, S. Nakao, H. Kumigashira, M. Oshima und T. Hasegawa: *Carrier compensation mechanism in heavily Nb-doped anatase Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>2+δ</sub> epitaxial thin films*. Journal of Physics D: Applied Physics **44** (2011), S. 365404–365410.
- [119] L. Gan, C. Wu, Y. Tan, B. Chi, J. Pu und L. Jian: *Oxygen sensing performance of Nb-doped TiO<sub>2</sub> thin film with porous structure*. Journal of Alloys and Compounds **585** (2014), S. 729–733.
- [120] G. B. González, J. B. Cohen, J.-H. Hwang, T. O. Mason, J. P. Hodges und J. D. Jorgensen: *Neutron diffraction study on the defect structure of indium–tin–oxide*. Journal of Applied Physics **89** (2001), S. 2550–2555.
- [121] J. H. Hwang, D. D. Edwards, D. R. Kammler und T. O. Mason: *Point defects and electrical properties of Sn-doped In-based transparent conducting oxides*. Solid State Ionics **129** (2000), S. 135–144.
- [122] H. Němec, Z. Mics, M. Kempa, P. Kužel, O. Hayden, Y. Liu, T. Bein und D. Fattakhova-Rohlfing: *Tuning the Conduction Mechanism in Niobium-Doped Titania Nanoparticle Networks*. The Journal of Physical Chemistry C **115** (2011), S. 6968–6974.
- [123] L. B. Patle, V. R. Huse und A. L. Chaudhari: *Band edge movement and structural modifications in transition metal doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals for the application of DSSC*. Materials Research Express **4** (2017), S. 105045.
- [124] N. I. Beedri, P. K. Baviskar, V. P. Bhalekar, C. V. Jagtap, Inamuddin, A. M. Asiri, S. R. Jadkar und H. M. Pathan: *N<sub>3</sub>-Sensitized TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: A Novel Bilayer Structure for Dye-Sensitized Solar-Cell Application*. physica status solidi (a) **215** (2018), S. 1800236.

- [125] R. Bendoni, N. Sangiorgi, A. Sangiorgi und A. Sanson: *Role of water in  $TiO_2$  screen-printing inks for dye-sensitized solar cells*. Solar Energy **122** (2015), S. 497–507.
- [126] P. Bosch-Jimenez, Y. Yu, M. Lira-Cantu, C. Domingo und J. A. Ayllon: *Solution processable titanium dioxide precursor and nanoparticulated ink: Application in Dye Sensitized Solar Cells*. Journal of Colloid and Interface Science **416** (2014), S. 112–118.
- [127] C. Hou, J. Zhu und Q. Song: *Low Temperature Synthesis of Nest-Like Microsphere with Exposed (001) Facets and Its Enhanced Photocatalytic Performance by NaOH Alkalization*. Catalysts **8** (2018).
- [128] S. Shaat, H. Zayed, H. Musleh, N. Shurrab, A. Issa, J. Asad und N. A. Dahoudi: *Inexpensive organic dyes-sensitized zinc oxide nanoparticles photoanode for solar cells devices*. Bd. 7. SPIE, 2017, S. 1–15, 15.
- [129] S. Kozlov, A. Nikolskaia, L. Larina, M. Vildanova, A. Vishnev und O. Shevaleevskiy: *Rare-earth and Nb doping of  $TiO_2$  nanocrystalline mesoscopic layers for high-efficiency dye-sensitized solar cells*. Physica Status Solidi A **213** (2016), S. 1801–1806.
- [130] B. Gunawan, Musyaro'ah, I. Huda, W. Indayani, S. R. S. und Endarko: *The influence of various concentrations of N-doped  $TiO_2$  as photoanode to increase the efficiency of dye-sensitized solar cell*. AIP Conference Proceedings **1788** (2017), S. 030128.
- [131] H. Li, L. Shen, G. Pang, S. Fang, H. Luo, K. Yang und X. Zhang:  *$TiNb_2O_7$  nanoparticles assembled into hierarchical microspheres as high-rate capability and long-cycle-life anode materials for lithium ion batteries*. Nanoscale **7** (2015), S. 619–624.
- [132] A. Pang, X. Sun, H. Ruan, Y. Li, S. Dai und M. Wei: *Highly efficient dye-sensitized solar cells composed of  $TiO_2$   $SnO_2$  core-shell microspheres*. Nano Energy **5** (2014), S. 82–90.
- [133] A. Tanyi, P. Ekanayake, A. Tan, D. Young und D. Peiris: „DSSCs with ZnO  $TiO_2$  core-shell photoanodes and  $I^-/I_3^-$  electrolyte showing improved  $V_{OC}$ : Modification of energy gradients and potential barriers with Cd and Mg ion dopants“. *Advanced Photonics 2016 (IPR, NOMA, Sensors, Networks, SPCCOM, SOF)*. OSA Technical Digest (online). Optical Society of America, JTU4A.39.

- [134] G. Nolze und R. Hielscher: *IPF coloring of crystal orientation data*. Journal of Applied Crystallography **00** (2015), S. 000–000.
- [135] L. Kavan, M. Zúkalová, M. Ferus, J. Kúrti, J. Koltai und S. Civiš: *Oxygen-isotope labeled titania:  $Ti^{18}O_2$* . Physical Chemistry Chemical Physics **13** (2011), S. 11583–11586.
- [136] L. De Trizio, R. Buonsanti, A. Schimpf, A. Llordes, D. Gamelin, R. Simonutti und D. Milliron: *Nb-Doped Colloidal  $TiO_2$  Nanocrystals with Tunable Infrared Absorption*. Chem. Mater. **25** (2013), S. 3383–3390.
- [137] A. Ruiz, G. Dezanneau, J. Arbiol, A. Cornet und J. Morante: *Insights into the Structural and Chemical Modifications of Nb Additive on  $TiO_2$  Nanoparticles*. Chem. Mater. **16** (2004), S. 862–871.
- [138] X. H. Huang, J. P. Tu, C. Q. Zhang und F. Zhou: *Hollow microspheres of  $NiO$  as anode materials for lithium-ion batteries*. Electrochimica Acta **55** (2010), S. 8981–8985.
- [139] Q. Peng, Y. Dong und Y. Li: *ZnSe Semiconductor Hollow Microspheres*. Angewandte Chemie International Edition **42** (2003), S. 3027–3030.
- [140] J. Yang, X. Zhang, C. Wang, P. Sun, L. Wang, B. Xia und Y. Liu: *Solar photocatalytic activities of porous Nb-doped  $TiO_2$  microspheres prepared by ultrasonic spray pyrolysis*. Solid State Sciences **14** (2012), S. 139–144.
- [141] L. Kong, C. Wang, H. Zheng, X. Zhang und Y. Liu: *Defect-Induced Yellow Color in Nb-Doped  $TiO_2$  and Its Impact on Visible-Light Photocatalysis*. The Journal of Physical Chemistry C **119** (2015), S. 16623–16632.
- [142] G. Wang, Z. Wen, L. Du, Y.-. E. Yang, S. Li, J. Sun und S. Ji: *Hierarchical Ti-Nb oxide microspheres with synergic multiphase structure as ultra-long-life anode materials for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources **367** (2017), S. 106–115.
- [143] H.-Y. Wang, J. Chen, S. Hy, L. Yu, Z. Xu und B. Liu: *High-surface-area mesoporous  $TiO_2$  microspheres via one-step nanoparticle self-assembly for enhanced lithium-ion storage*. Nanoscale **6** (2014), S. 14926–14931.
- [144] Quantachrome Instruments: *QUADRASORB EVO/ SI and QuadraWin User Manual*. English. Version 7.1. Quantachrome Instruments. 2017, S. 132.

- [145] G. Colón, M. C. Hidalgo und J. A. Navío: *A novel preparation of high surface area TiO<sub>2</sub> nanoparticles from alkoxide precursor and using active carbon as additive*. *Catalysis Today* **76** (2002), S. 91–101.
- [146] H. Xie, Q. Zhang, T. Xi, J. Wang und Y. Liu: *Thermal analysis on nanosized TiO<sub>2</sub> prepared by hydrolysis*. *Thermochimica Acta* **381** (2002), S. 45–48.
- [147] K. S. Anseth, C. N. Bowman und N. A. Peppas: *Dynamic mechanical studies of the glass transition temperature of photopolymerized multifunctional acrylates*. *Polymer Bulletin* **31** (1993), S. 229–233.
- [148] R. Inada, T. Mori, R. Kumasaka, R. Ito, T. Tojo und Y. Sakurai: *Characterization of vacuum-annealed TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> as high potential anode material for lithium-ion battery*. *International Journal of Applied Ceramic Technology* **16** (2018), S. 264–272.
- [149] K. J. Griffith, A. C. Forse, J. M. Griffin und C. P. Grey: *High-Rate Intercalation without Nanostructuring in Metastable Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Bronze Phases*. *Journal of the American Chemical Society* **138** (2016), S. 8888–8899.
- [150] H. Zhang und F. Banfield Jillian: *New kinetic model for the nanocrystalline anatase-to-rutile transformation revealing rate dependence on number of particles*. *American Mineralogist* **84** (1999), S. 528.
- [151] H. Zhang und J. F. Banfield: *Phase transformation of nanocrystalline anatase-to-rutile via combined interface and surface nucleation*. *Journal of Materials Research* **15** (2000), S. 437–448.
- [152] C. Perego, R. Revel, O. Durupthy, S. Cassaignon und J.-P. Jolivet: *Thermal stability of TiO<sub>2</sub>-anatase: Impact of nanoparticles morphology on kinetic phase transformation*. *Solid State Sciences* **12** (2010), S. 989–995.
- [153] R. L. Penn und F. Banfield Jillian: *Formation of rutile nuclei at anatase 112 twin interfaces and the phase transformation mechanism in nanocrystalline titania*. *American Mineralogist* **84** (1999), S. 871.
- [154] P. Bampoulis, K. Sotthewes, M. H. Siekman und H. J. W. Zandvliet: *Local Conduction in Mo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub>: The Role of Stacking Faults, Defects, and Alloying*. *ACS Applied Materials & Interfaces* **10** (2018), S. 13218–13225.
- [155] S. Hunter und T. D. Anthopoulos: *Observation of Unusual, Highly Conductive Grain Boundaries in High-Mobility Phase Separated Organic*

- Semiconducting Blend Films Probed by Lateral-Transport Conductive-AFM.* *Advanced Materials* **25** (2013), S. 4320–4326.
- [156] P. J. Szabo und I. Kardos: *Correlation between grain orientation and the shade of color etching.* *Materials Characterization* **61** (2010), S. 814–817.
- [157] N. K. Penta, P. R. Dandu Veera und S. V. Babu: *Role of Poly(diallyldimethylammonium chloride) in Selective Polishing of Polysilicon over Silicon Dioxide and Silicon Nitride Films.* *Langmuir* **27** (2011), S. 3502–3510.
- [158] A. Frye, G. T. Galyon und L. Palmer: *Crystallographic Texture and Whiskers in Electrodeposited Tin Films.* *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing* **30** (2007), S. 2–10.
- [159] R. Holm: *The contact resistance. General theory. Elektrische Kontakte / Electric Contacts Handbook.* Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1958, S. 10–12.
- [160] V. L. Popov: *Kontakt zwischen rauen Oberflächen. Kontaktmechanik und Reibung: Von der Nanotribologie bis zur Erdbebendynamik.* Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015, S. 99–118.
- [161] M. Dou und C. Persson: *Comparative study of rutile and anatase SnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>: Band-edge structures, dielectric functions, and polaron effects.* *Journal of Applied Physics* **113** (2013), S. 083703.
- [162] Y. Hirose, N. Yamada, S. Nakao, T. Hitosugi, T. Shimada und T. Hasegawa: *Large electron mass anisotropy in a d-electron-based transparent conducting oxide: Nb-doped anatase TiO<sub>2</sub> epitaxial films.* *Physical Review B* **79** (2009).
- [163] H. Kamisaka, T. Hitosugi, T. Suenaga, T. Hasegawa und K. Yamashita: *Density functional theory based first-principle calculation of Nb-doped anatase TiO<sub>2</sub> and its interactions with oxygen vacancies and interstitial oxygen.* *The Journal of Chemical Physics* **131** (2009), S. 034702.
- [164] R. G. Breckenridge und W. R. Hosler: *Electrical Properties of Titanium Dioxide Semiconductors.* *Physical Review* **91** (1953), S. 793–802.
- [165] H. P. R. Frederikse: *Recent Studies on Rutile (TiO<sub>2</sub>).* *Journal of Applied Physics* **32** (1961), S. 2211–2215.

- [166] E. Yagi, R. R. Hasiguti und M. Aono: *Electronic conduction above 4 K of slightly reduced oxygen-deficient rutile  $TiO_{2-x}$* . Physical Review B **54** (1996), S. 7945–7956.
- [167] T. V. Perevalov und V. A. Gritsenko: *Electronic structure of  $TiO_2$  rutile with oxygen vacancies: Ab initio simulations and comparison with the experiment*. Journal of Experimental and Theoretical Physics **112** (2011), S. 310.
- [168] C. Tavares, M. Castro, E. Marins, A. Samantilleke, S. Ferdov, L. Rebouta, M. Benelmekki, M. Cerqueira, P. Alpium, J.-P. Riviere, D. Eyidi, M.-F. Beaufort und A. Mendes: *Effect of hot-filament annealing in a hydrogen atmosphere on the electrical and structural properties of Nb-doped  $TiO_2$  sputtered thin films*. Thin Solid Films **520** (2012), S. 2514–2519.
- [169] R. Sellappan, A. Galeckas, V. Venkatachalapathy, A. Y. Kuznetsov und D. Chakarov: *On the mechanism of enhanced photocatalytic activity of composite  $TiO_2$ /carbon nanofilms*. Applied Catalysis B: Environmental **106** (2011), S. 337–342.
- [170] A. M. Selman, Z. Hassan und M. Husham: *Structural and photoluminescence studies of rutile  $TiO_2$  nanorods prepared by chemical bath deposition method on Si substrates at different pH values*. Measurement **56** (2014), S. 155–162.
- [171] R. Thapa, S. Maiti, T. Rana, U. Maiti und K. Chattopadhyay: *Anatase  $TiO_2$  nanoparticles synthesis via simple hydrothermal route: Degradation of Orange II, Methyl Orange and Rhodamine B*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **363-364** (2012), S. 223–229.
- [172] N. Bonini, M. Carotta, A. Chiorino, V. Guidi, C. Malagu, G. Martinelli, L. Paglialonga und M. Sacerdoti: *Doping of nanostructured titania thick films; structural and electrical investigations*. Sensors and Actuators B: Chemical **68** (2000), S. 274–280.
- [173] M. Hasan, S. Abd Hamid, W. Basirun, S. Meriam Suhaimy und A. Che Mat: *A sol-gel derived, copper-doped, titanium dioxide-reduced graphene oxide nanocomposite electrode for the photoelectrocatalytic reduction of  $CO_2$  to methanol and formic acid*. RSC Advances **5** (2015), S. 77803–77813.
- [174] S. Aghazada und M. K. Nazeeruddin: *Ruthenium Complexes as Sensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells*. Inorganics **6** (2018), S. 52.

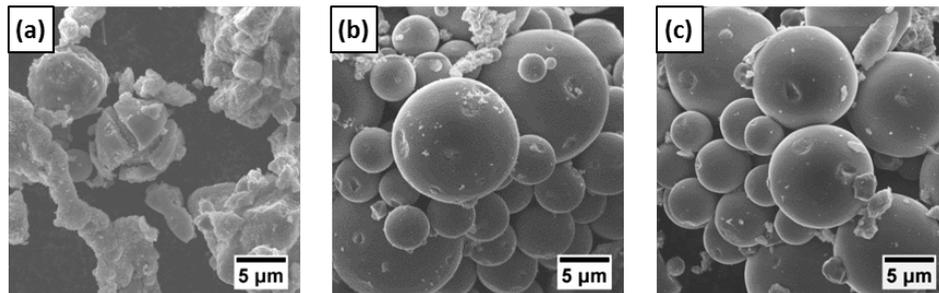
- [175] J. H. Park, J. H. Noh, B. S. Han, S. S. Shin, I. J. Park, D. H. Kim und K. S. Hong: *Influence of niobium doping in hierarchically organized titania nanostructure on performance of dye-sensitized solar cells*. J Nanosci Nanotechnol **12** (2012), S. 5091–5.
- [176] M. Stefik, F. Heiligtag, M. Niederberger und M. Grätzel: *Improved Nonaqueous Synthesis of TiO<sub>2</sub> for Dye-Sensitized Solar Cells*. ACS Nano **7** (2013), S. 8981–8989.
- [177] K. Park, J. Xi, Q. Zhang und G. Cao: *Charge Transport Properties of ZnO Nanorod Aggregate Photoelectrodes for DSCs*. The Journal of Physical Chemistry C **115** (2011), S. 20992–20999.
- [178] F. Nunzi, E. Mosconi, L. Storchi, E. Ronca, A. Selloni, M. Grätzel und F. De Angelis: *Inherent electronic trap states in TiO<sub>2</sub> nanocrystals: effect of saturation and sintering*. Energy & Environmental Science **6** (2013), S. 1221–1229.
- [179] W. Li, A. Elzatahry, D. Aldhayan und D. Zhao: *Core-shell structured titanium dioxide nanomaterials for solar energy utilization*. Chemical Society Reviews **47** (2018), S. 8203–8237.
- [180] Q. Zhang und G. Cao: *Nanostructured photoelectrodes for dye-sensitized solar cells*. Nano Today **6** (2011), S. 91–109.
- [181] O. v. Roos: *A simple theory of back surface field (BSF) solar cells*. Journal of Applied Physics **49** (1978), S. 3503–3511.



## A - Pulver

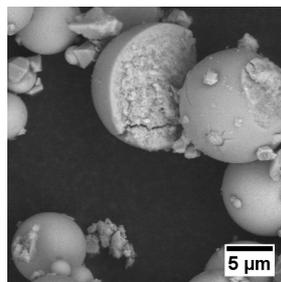
### A.1 Strukturanalyse der TNO<sub>x</sub>-Nanopulver

Die Mikrostrukturen der TNO<sub>x</sub>-Pulver mit 40, 60 und 66 at% sind in Abb. A.2 zu sehen. Die TNO40-Probe zeigt die gleiche Kern-Schale-Struktur wie TNO30 und TNO50-Proben, während die beiden anderen einfache Mikrokugeln ohne sichtbare Schale ähnlich wie TNO73 enthalten.



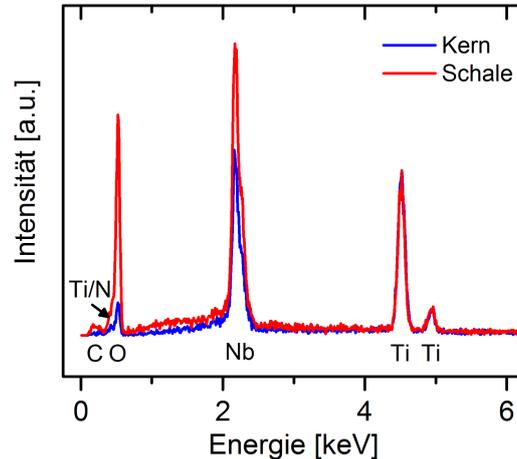
**Abbildung A.1:** Mikrostrukturanalyse von TNO<sub>x</sub>-Pulvern mit 40, 60 und 66 at% Nb im REM. (a) TNO40, (b) TNO60 und (c) TNO66.

Ob die Gehalte oberhalb von 60 at% auch Kern-Schale-Strukturen sind, wird sichtbar, wenn man eine durchgebrochene TNO60-Mikrokugeln im REM untersucht. (Abb. A.2). Die Oberfläche der TNO60-Mikrokugeln scheint zwar etwas dichter zu sein, allerdings gibt es keine Anzeichen für eine Trennung einer Schale von einem Kern oder kompositionelle Unterschiede anhand des Kontrasts im REM.



**Abbildung A.2:** Mikrostruktur einer TNO60-Probe. Die REM-Aufnahmen zeigen eine aufgebrochene TNO60-Mikrokugel im Rückstreukontrast. Es ist zu erkennen, dass hier im Gegensatz zu den TNO30-TNO50-Proben keine eindeutige Kern-Schale-Struktur mit unterschiedlicher Komposition vorliegt. Die Oberfläche der Kugel scheint lediglich etwas dichter zu sein, als die Mitte der Kugel. Es findet kein Aufbrechen der Struktur statt.

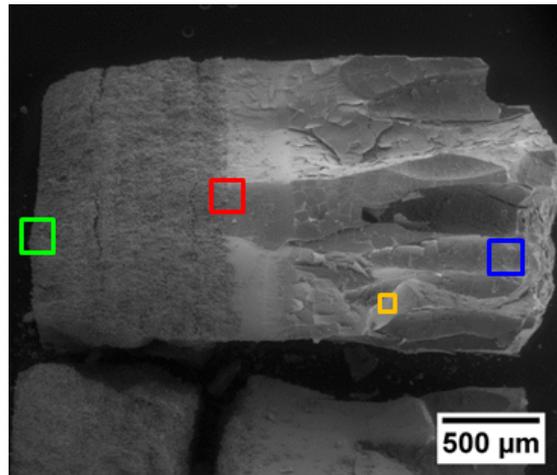
Aufgrund der aufgebrochenen Kern-Schale-Struktur der TNO30-Pulver war es möglich mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie kompositionelle Unterschiede zwischen Schale und Kern zu analysieren. Das Spektrum wurde auf den intensivsten Ti-Peak um 4.5 keV normiert. Anschließend wurde der Niob-Gehalt von Kern und Schale direkt verglichen. Die Schale ist im Vergleich zum Kern deutlich Niob-reicher.



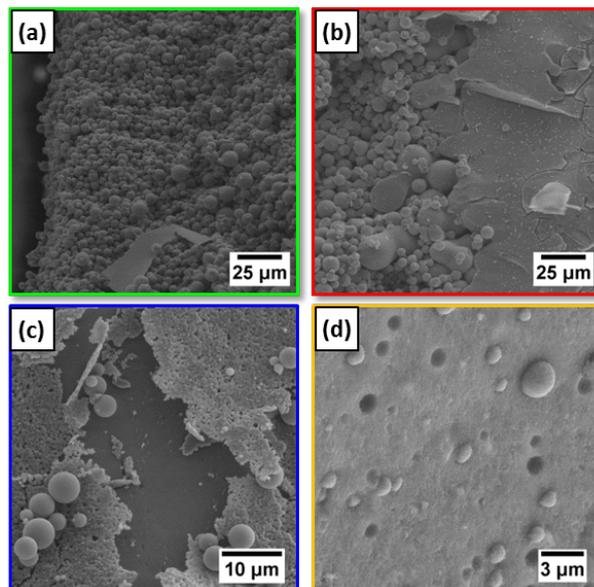
**Abbildung A.3:** Kompositioneller Unterschied zwischen Kern und Schale einer TNO30-Mikrokugel gemessen mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie. Das Spektrum ist auf die Intensität von Ti normiert. Anhand der Intensität des Nb-Peaks ist zu erkennen, dass der Nb-Gehalt in der Schale im Vergleich zum Kern deutlich erhöht ist.

Das Auftreten von Inhomogenitäten ab TNO30 kann bereits an den Rohprodukten beobachtet werden. Im Druckaufschlussbehälter bildet sich ein Schichtaufbau aus, beispielhaft an TNO50 in Abb. A.4 (a) gezeigt. Dieser Schichtaufbau besteht aus drei Bereichen. Die Schicht, die sich am Boden des Druckaufschlussbehälters befindet, besteht ausschließlich aus den bereits beschriebenen Mikrokugeln (b). Darüber gibt es einen etwas dichteren Bereich (c) und ganz oben eine Schicht, die sehr brüchig ist und in einzelne Plättchen zerfällt (d). Eine Vergrößerung des plättchenartigen Bereichs lässt erkennen, dass auch dieser aus vielen kleinen Nanopartikeln besteht, die sich nur anders als in Kugeln zusammenlagern, und darin sind z.T. einzelne Mikrokugeln eingebettet.

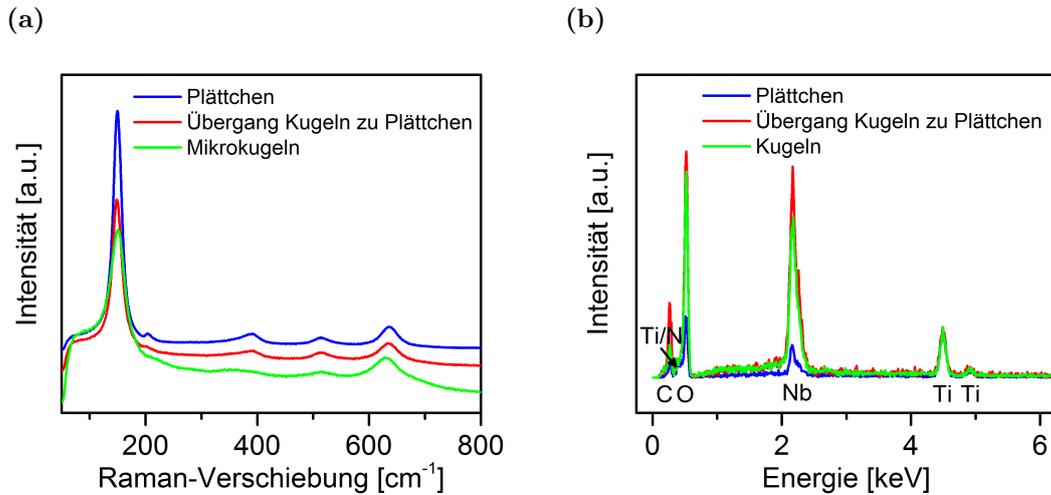
Die drei Bereiche wurden mit Raman-Spektroskopie und EDX analysiert. Es stellte sich heraus, dass allen Bereiche lediglich aus Anatas bestehen, allerdings auch mit einem amorphen Anteil. Der Nb-Gehalt im Bereich mit den Mikrokugeln ist etwas höher als im Bereich mit den Plättchen. Das könnte allerdings an den Mikrokugeln selbst liegen, denn deren Schale ist, wie bereits ausführlich beschrieben, Nb-reich. Die Partikel in den Plättchen entstehen vermutlich dadurch, dass in der Synthese primär gebildete Nanopartikel sedimentieren und verdichten.



**Abbildung A.4:** Lagenaufbau des TNO50-Rohprodukts. Vergrößerungen der farblich markierten Bereiche sind in Abbildung A.5. Es ist ein Schichtaufbau mit drei Bereichen erkennbar. Im Bild links sind Mikrokugeln aneinander gepackt, mittig ist ein etwas dichter gepackter Übergangsbereich und rechts ist ein etwas spröder Bereich, bei dem sich einzelne Plättchen ablösen.



**Abbildung A.5:** Mikrostruktur des TNO50-Rohprodukts. (a)–(d) Vergrößerung der in Abb. A.4 farblich passend markierten Bereiche.

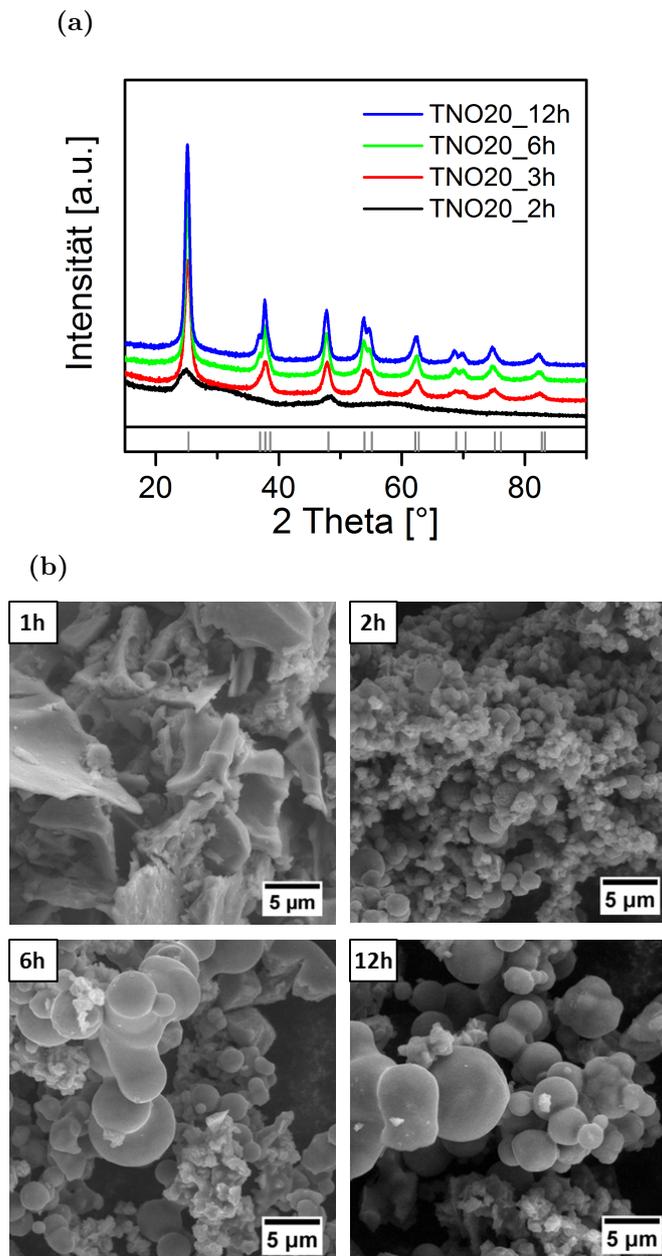


**Abbildung A.6:** Lokale Phasen- und Kompositionsanalyse des TNO50-Rohprodukts mittels (a) Raman-Spektroskopie und (b) EDX. Die Farben entsprechen drei der markierten Bereichen in Abb. A.4. Alle drei Bereiche bestehen aus Anatas. Aufgrund des Untergrundes und der Verbreiterung der Peaks, ist es wahrscheinlich, dass die Mikrokugeln einen höheren amorphen Anteil zeigen als die Plättchen. Die Plättchen sind dagegen etwas Nb-ärmer.

## A.2 Bildung der Mikrokugeln im Druckaufschlussbehälter

Die Nanopartikel werden bei der Reaktion im Druckaufschlussbehälter gemäß den Reaktionsgleichungen in Kapitel 1.1.2 gebildet. Zuerst findet die Hydrolyse statt und dann die Kondensation. Die Primärpartikel sind allerdings amorph. Durch den Druck und die Temperatur im Druckaufschlussbehälter beginnt erst die Kristallisation. Anhand der Röntgendiffraktogramme und der REM-Aufnahmen in Abbildung A.7 lässt sich erkennen, dass die Bildung der Mikrokugeln, also die Agglomeration der Nanopartikel, in direktem Zusammenhang mit der Kristallisation steht.

Ab einer Verweilzeit von etwa 2 h können die ersten Reflexe im Diffraktogramm beobachtet werden und es erscheinen gleichzeitig einzelne Mikrokugeln in den Pulvern. Mit zunehmender Zeit nimmt die Kristallisation zu und es werden fast ausschließlich Mikrokugeln beobachtet.



**Abbildung A.7:** Phasen- und Strukturanalyse der TNO20-Pulver mit verschiedenen Synthesenzeiten. (a) Röntgendiffraktogramme und (b) REM-Aufnahmen von TNO20 Pulvern, die für verschiedene Zeiten im Druckaufschlussbehälter behandelt wurden. Die Kristallisation beginnt nach etwa 2 h, nimmt aber mit längeren Zeiten zu. Im REM zeigt sich, dass nach nur 1 h noch keine Kugeln gebildet haben. Ab 2 h Syntheszeit sind erste Mikrokugeln erkennbar und deren Bildung schreitet mit längerer Zeit immer weiter voran.

### A.3 Ergänzende Ergebnisse zur BET-Methode

Tabelle A.1 listet die Ergebnisse weiterer Nb-Gehalte auf. Bis TNO20 bleiben die Partikelgrößen und spezifischen Oberflächen der verschiedenen Nb-Gehalte annähernd gleich. In den TNO30 und TNO40-Pulver sinkt die Oberfläche, während die Partikelgröße leicht anwächst. Ab 50 at% steigen die Oberflächen stark an und die berechneten Partikelgrößen sinken stark ab. Ein Vergleich der berechneten Partikelgrößen mit den Kristallitgrößen zeigt, dass sich erst bei Gehalten über 20 at% eine Diskrepanz einstellt. Grund dafür ist, dass beide Methoden unterschiedliche Teile der Probe betrachten werden. Bei XRD-Messungen wird nur der kristalline Anteil detektiert, bei der BET-Messung dagegen auch der amorphe Anteil. Ab 30 at% steigt der Anteil an amorphen Materials in den Proben stark an.

**Tabelle A.1:** Übersicht der BET-Ergebnisse aller Nb-Gehalte. SSA = Spez. Oberfläche,  $d_{\text{BET}}$  = Durchschnittliche Partikelgröße nach BET und  $d_{\text{XRD}}$  = Kristallitgröße bestimmt mit XRD

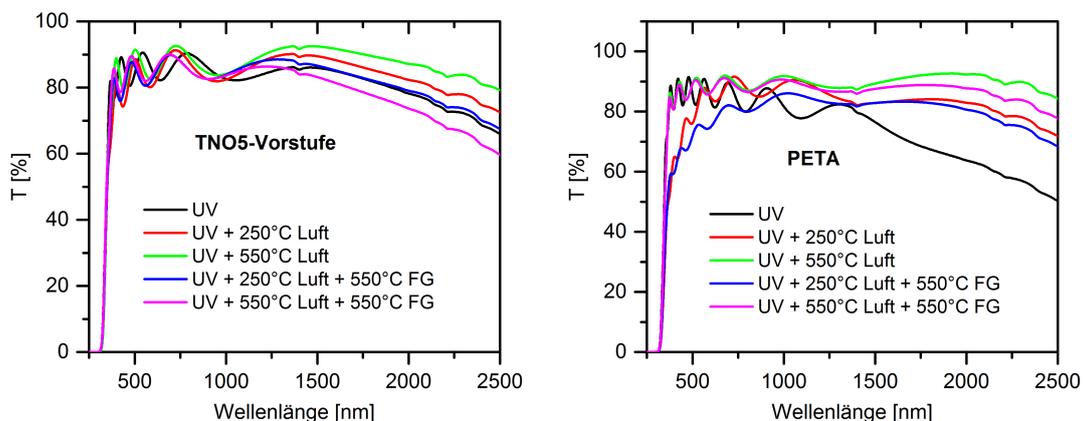
TNO <sub>x</sub>	SSA [m <sup>2</sup> /g]			$d_{\text{BET}}$ [nm]			$d_{\text{XRD}}$ [nm]
TNO0	146	±	1	11	±	<1	14
TNO2.5	145	±	2	11	±	<1	14
TNO5	146	±	5	11	±	<1	14
TNO10	153	±	3	10	±	<1	14
TNO20	157	±	3	10	±	<1	15
TNO30	118	±	2	13	±	<1	27
TNO40	112	±	5	14	±	1	26
TNO50	169	±	44	10	±	3	30
TNO60	298	±	21	5	±	<1	24
TNO66	372	±	21	4	±	<1	18
TNO73	385	±	59	4	±	<1	28

## B - Schichten

### B.1 Optische Eigenschaften von Schichten mit Variation von verschiedenen Tinten-Parametern

#### B.1.1 Binder: PETA und TNO5-Vorstufe

Die Transmissionspektren der Schichten mit der TNO5-Vorstufe und PETA als Binder auf Borofloat-Glas wurden nach jedem Nachbehandlungsschritt bestimmt. Abbildung B.1 zeigt, dass die Transmission der Schichten im sichtbaren Bereich weitestgehend zwischen 80 und 90% liegt. Im UV-Bereich unterhalb ca. 300 nm transmittieren die Proben durch die Anregung von Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband kein Licht mehr. Die PETA-Schichten nach UV+250L und UV+250L+550FG zeigen als einzige Schichten zwischen 400 und 800 nm eine reduzierte Transmission im Vergleich zu den anderen. Da die Luftbehandlung nur bei einer geringen Temperatur durchgeführt wurde, ist die Organik nicht vollständig verbrannt. Bei der Formiergasreduzierung wurde die Restorganik der Schicht teilweise reduziert, wodurch die Schicht nach UV+250L+550FG einen leicht bräunlichen bis braunen Farbton aufweist und deren Transmission deshalb unter 80% sinkt.



**Abbildung B.1:** UV-Vis-Spektren der TNO5-Schichten mit TNO5-Vorstufe oder PETA auf Borofloat Glas. Mit Ausnahme einiger weniger Schichten mit PETA zeigen alle eine Transmission von über 80% im Sichtbaren Bereich.

Eine weitere Auffälligkeit bietet die PETA-Schicht, die nur UV-behandelt wurde. Sie zeigt im Vergleich zu allen anderen Schichten einen früheren Abfall der Transmission im IR-Bereich ab ca. 1500 nm. Bei transparent leitfähigen Oxiden wird dieser Abfall den Ladungsträgern (kollektive Oszillation von Elektronen) zugeschrieben und ist ein Indiz dafür, wie viele Ladungsträger vorhanden sind. Nicht berücksichtigt ist allerdings die Mobilität der Ladungsträger. Die durch Tempern nachbehandelten

Proben zeigen diesen Abfall nicht mehr so stark. Es scheint also so zu sein, dass durch das Tempern die Anzahl an Ladungsträgern geringer wurde. Auch wenn diese Transmissionspektren nicht direkt Rückschlüsse darauf zulassen, wie gut leitfähig die Probe ist, kann umgekehrt daraus geschlossen werden, dass wenn dieser Abfall nicht vorhanden ist, es keine oder kaum Ladungsträger gibt und somit die Probe auch nicht leitfähig sein kann. Wie im Hauptteil beschrieben weist keine der betrachteten Proben einen Widerstand tiefer als  $M\Omega$ -Bereich auf. Dieses Ergebnis spiegelt sich in diesen UV-Vis-NIR-Spektren wider.

### B.1.2 Oberflächenmodifikator: BYK W9010 und AcacH

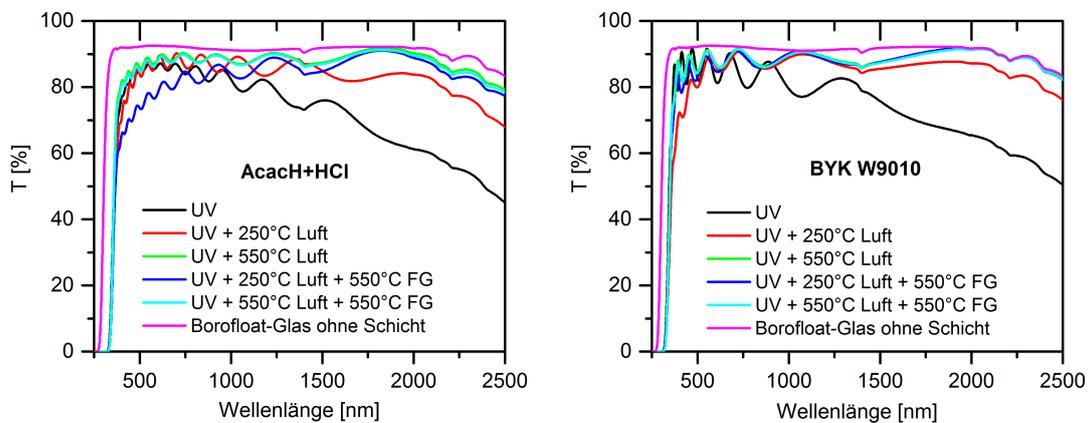
Ein weiterer Parameter, der bei der Tintenherstellung variiert wurde, ist der verwendete OFM. Wie bereits beschrieben, wurden stabile Dispersionen mit BYK W9010 und Acetylaceton erhalten. Ein Vergleich der Ansätze zur Herstellung der Tinten mit Acetylaceton und HCl (Tinte A) und BYK W9010 (Tinte B) ist in Tabelle B.1 zu finden. Bei Acetylaceton wurden prozentual weniger Partikel auf die gesamte Menge Dispersion verwendet, allerdings gleichzeitig auch weniger OFM, da Acetylaceton ein deutlich kleineres Molekül ist als das Copolymer aus dem BYK W9010 besteht und deshalb eine geringere Molmasse aufweist. Da der Hersteller die genaue Zusammensetzung der BYK-Additive nicht preisgibt, kann man nicht abschätzen, ob das Volumen der OFMs in beiden Ansätzen in etwa gleich ist. Die verwendete Mengen wurden durch Testreihen mit unterschiedlichen Mengen OFM ermittelt.

In der Regel wurden 16 g Dispersion angesetzt. Entsprechend der Tabelle wurden dabei 2 g Pulver in einer Lösung von entweder 140 mg AcacH oder 400 mg BYK W9010 in IPE/H<sub>2</sub>O dispergiert. Die Menge Lösungsmittel wurde so gewählt, dass dabei genau 16 g Dispersion entstehen. Bei AcacH wurde zusätzlich ein Tropfen (entspricht etwa 30 mg) halbkonzentrierte HCl zugegeben. Nach der Behandlung in der Kugelmühle zum Aufbrechen der Agglomerate wurde als letzter Schritt PETA als Binder in der Dispersion gelöst.

**Tabelle B.1:** Ansatz zur Herstellung von TNO5-Tinten mit AcacH (Tinte A) oder BYK W9010 (Tinte B).

	Tinte A	Tinte B
Pulver	TNO5 (12,5 Gew% d. Disp.)	TNO5 (25 Gew% d. Disp.)
OFM	AcacH+HCl (7 Gew% d. Pulv.)	BYK W9010 (20 Gew% d. Pulv.)
Binder	PETA (6,4 Gew% d. Disp.)	PETA (6,4 Gew% d. Disp.)
Lösungsmittel	IPE/H <sub>2</sub> O (95:5)	IPE/H <sub>2</sub> O (95:5)

Aus den Tinten A und B wurden Schichten auf Borofloat Glas hergestellt und analog zu den Schichten mit PETA und TNO5-Vorstufe als Binder nachbehandelt. Bei keiner der Schichten konnte mit dem 4-Punkt-Messgerät ein Widerstand ermittelt werden. Auf eine Messung des Zweipunktwiderstandes wurde hier verzichtet, da die Schichten mit einem so hohen Widerstand nicht für eine leitfähige Anwendung geeignet wären und der 2-Punkt-Widerstand nicht besonders genau ist. Die Transmissionsspektren in Abb. B.2 zeigen ein ähnliches Verhalten zu den Schichten mit PETA und TNO5-Vorstufe. Nur bei den Schichten ohne Tempern kann der Abfall im NIR-Bereich beobachtet werden. Da diese Schichten aber sehr viel Organik enthalten ist eine Perkolations der Partikel nicht möglich und die Ladungsträger nicht mobil.



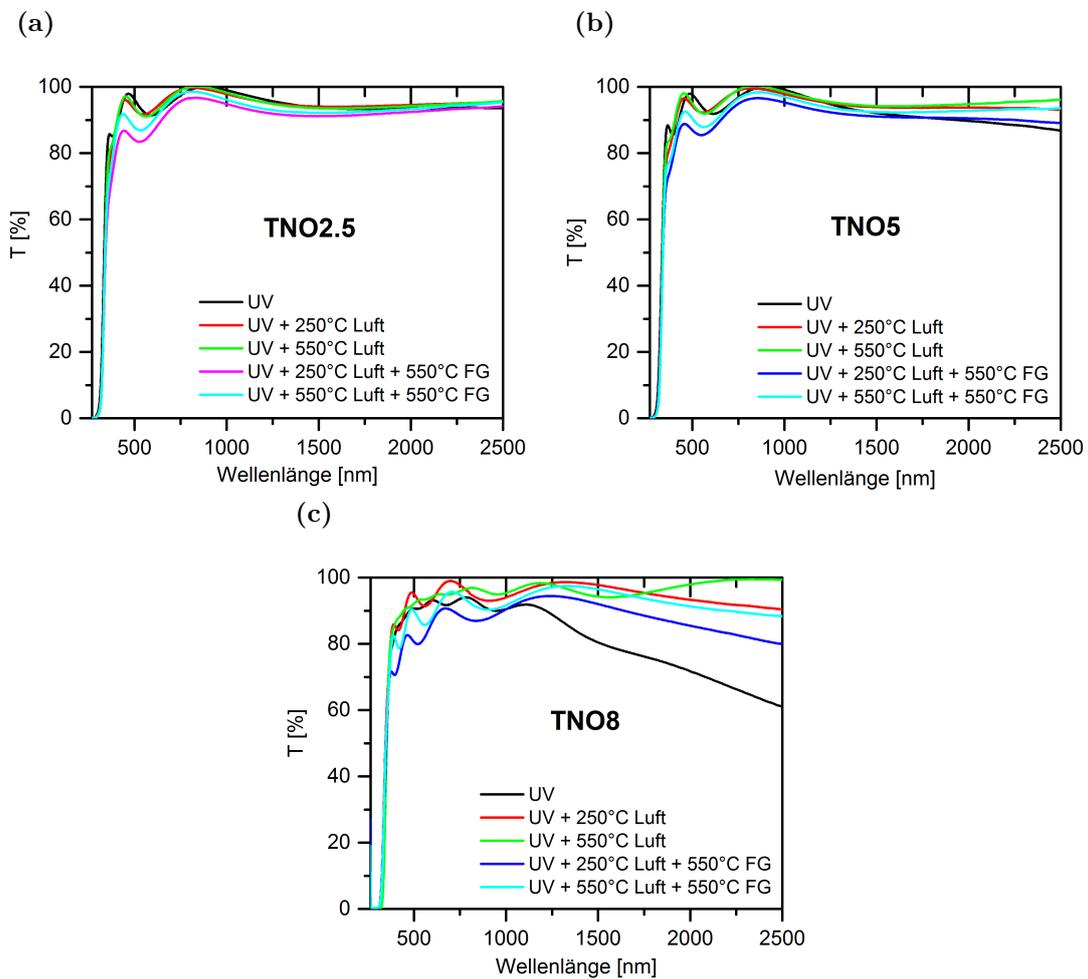
**Abbildung B.2:** UV-Vis-Spektren von TNO<sub>x</sub>-Schichten mit Acetylaceton oder BYK W9010 als Oberflächenmodifikator.

### B.1.3 Nb-Gehalt: TNO<sub>2.5</sub>, TNO<sub>5</sub> und TNO<sub>8</sub>

Als letzte Variation in den Tintenparameter wurde der Nb-Gehalt von TNO<sub>x</sub>-Pulvern untersucht. Aufgrund der Problematik mit dem Gelieren der Tinten wurden hier nur TNO<sub>2.5</sub>-, TNO<sub>5</sub>- und TNO<sub>8</sub>-Pulver getestet. Die Ansätze sind erneut in einer Tabelle zusammen gefasst (siehe Tabelle B.2). Der Bindergehalt wurde hier im Vergleich zu den Schichten zuvor halbiert, um zu testen, ob weniger organische Bestandteile einen positiven Einfluss auf die Leitfähigkeit haben könnten. Auch hier konnte bei keiner Schicht ein Widerstand mit dem 4-Punkt-Messgerät ermittelt werden. Die Transmissionsspektren in Abbildung B.3 zeigen, dass mit zunehmendem Nb-Gehalt ein stärkerer Abfall im IR-Bereich erzielt wurde. Der Einbau von Niob scheint also tatsächlich die Anzahl an Ladungsträgern zu beeinflussen. Allerdings geht dieser Effekt, wie zuvor auch, durch Tempern verloren.

**Tabelle B.2:** Ansatz zur Herstellung TNOx-Tinten mit unterschiedlichem Nb-Gehalt von 2.5 bis 8at%.

	Komponente	Menge
Pulver	TNOx	(12,5 Gew% d. Disp.)
OFM	AcacH+HCl	(7 Gew% d. Pulv.)
Lösungsmittel	IPE/H <sub>2</sub> O (95:5)	
Binder	PETA/HDDA (3:1)	(3,2 Gew% d. Disp.)

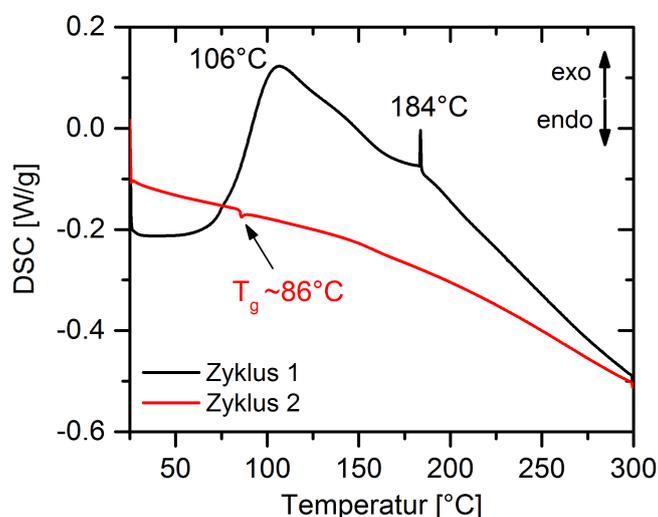


**Abbildung B.3:** UV-Vis-Spektren der TNOx-Schichten auf Borofloat Glas. Mit Zunahme des Nb-Gehaltes zeigen insbesondere die Schichten nach UV eine Abnahme der Transmission im IR-Bereich.

## B.2 Zyklische DSC von PETA

Zur Untersuchung des Glasübergangspunktes wurde ergänzend zu der TG/DSC-Messung im Hauptteil eine reine DSC-Messung (Gerät METTLER DSC 1) von PETA in zwei Zyklen aufgenommen. Um das Verbrennen des Acrylats zu verhindern, wurde die Messung in Argon statt synthetischer Luft und nur bis 300 °C durchgeführt.

Abbildung B.4 zeigt die Aufheiz-Kurve des ersten Zyklus in schwarz und die des zweiten in rot. Der scharfe Peak bei 184 °C, der bereits in der TG/DSC-Messung festgestellt wurde, taucht hier erneut auf<sup>1</sup>. Allerdings ist ein zweiter, sehr breiter Peak mit einem Onset bei ca. 75 °C und einem Maximum bei 106 °C zu erkennen. Beide Peaks sind irreversibel und verschwinden im zweiten Zyklus.



**Abbildung B.4:** Thermische Analyse von PETA mit DSC in zwei Zyklen. Die Messungen wurden beide mit einer Heizrate von 5K/min in Argon durchgeführt. Dargestellt sind nur die Aufheizkurven.

Der breite Peak ist vermutlich auf eine thermische Vernetzung von PETA zurückzuführen. Bei der Probenvorbereitung wurde das UV-Licht von der obersten Schicht des Acrylats vermutlich vollständig absorbiert, weshalb darunter liegende Bereiche auch bei einer geringen Probeneinwaage im Tiegel nicht vollständig vernetzt wurden. In der anschließenden DSC findet deshalb, thermisch angeregt über einen breiten Temperaturbereich, eine zusätzliche Vernetzung statt. Das TG/DSC-Gerät bei der ersten Messung im Hauptteil ist in etwa 20-mal unempfindlicher und konnte dieses Signal entweder nicht auflösen oder die Polymerisation war hier bereits weiter fort-

<sup>1</sup> Endo- und exotherme Signale werden bei diesem Gerät genau umgekehrt erfasst!

geschritten. Der scharfe Peak bei 184 °C ist dagegen vermutlich eine Kristallisation, Phasenumwandlung oder eine weitere chemische Reaktion. Bei der DSC/TG wurde ein Massenverlust von etwa 2 % bei diesem Peak festgestellt, in der reinen DSC dagegen nach 300 °C insgesamt ein Massenverlust von 3 %. Der Massenverlust durch Abspaltung von Wasser beim Vernetzen von PETA entspricht in etwa diesen 3 %, was dafür spricht, dass dieser Peak durch eine Phasenumwandlung oder ähnliches hervorgerufen wird, bei der durch die Vernetzungsreaktion freigesetztes, aber noch absorbiertes Wasser aus dem System entfernt wird.

PETA zeigt bei 184 °C einen exothermen Peak in der DSC-Kurve, der allerdings kaum einen Massenverlust mit sich bringt. Dieser Peak wird vermutlich von dem Glasübergangspunkt des zuvor vernetzten Acrylats hervorgerufen. Ähnliche Temperaturen konnten auch für den Glasübergangspunkt des Tetraacrylats von Pentaerythritol im vernetzten Zustand festgestellt werden [147]. Ab 400 °C beginnt der Abbau des Polymers in zwei Schritten. Bis ca 500 °C gibt es einen starken Massenverlust von knapp 80 %, gefolgt von einem zweiten zwischen 500 und 600 °C, bei dem das vernetzte Polymer vollständig verbrennt.

## C - Pellets

### C.1 Pressdichte der Pellets

Die relative Pressdichte der Pellets im Vergleich zu der Dichte von Anatas wurde für die Nb-Gehalte bis 20 at% gemäß Gleichung 27 bestimmt. Dabei ist  $m$  die Masse und  $V$  das Volumen des Pellets, welches aus den Außenmaßen der Pellets berechnet wurde.

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{Pellet}}{\rho_{Anatas}} \quad \text{mit} \quad \rho_{Pellet} = \frac{m_{Pellet}}{V_{Pellet}} \quad (27)$$

Bei den höheren Gehalten bildet sich durch die Nachbehandlung wahrscheinlich ein Phasengemisch aus, weshalb auf die Bestimmung der Pressdichte bei höheren Gehalten verzichtet wurde.

**Tabelle C.1:** Gemittelte Pressdichte von TNO<sub>x</sub>-Pellets bis 20 at% Niob. Außer wenn es explizit angegeben ist, wurden immer drei Pellets gemittelt und die Standardabweichung bestimmt.

	as prepared $\rho_{rel}$ [%]	P_550L $\rho_{rel}$ [%]	P_550L+550FG $\rho_{rel}$ [%]	P_550L+750FG $\rho_{rel}$ [%]	900L_P_750FG $\rho_{rel}$ [%]
TNO0	54,0 ± 0,5	60,1 ± 5,0	67,0 ± 3,1	81,8*	14,0*
TNO5	53,9 ± 0,9	57,6 ± 0,4	60,1 ± 0,9	70,5 ± 0,8	fehlt
TNO10	55,1 ± 2,0	56,4 ± 2,3	57,3 ± 0,6	62,8 ± 3,4	16,5 ± 0,5
TNO20	55,3 ± 1,2	57,4 ± 0,8	56,9 ± 0,5	61,8 ± 1,3	15,3*

\*Einzelwerte, da die restlichen Pellets gerissen sind oder sogar komplett zerbröckelten.

Die *as-prepared*-Pellets weisen eine Dichte von ca. 55% auf. Mit Ausnahme der 900L+750FG-Proben, steigt die Pressdichte mit zunehmenden Temperaturen bei der Nachbehandlung an. Für manche Proben, insbesondere die aus dem Set 900L+750FG, sind nur Einzelwerte verfügbar, da ein Teil der Proben bei der Widerstandsmessung zerbrachen. Der Pressvorgang wurde in diesem Set erst nach dem Sinterschritt in Luft bei 900 °C durchgeführt, was dazu führte, dass die Partikel bei dem anschließenden Pressen nicht mehr so gut aneinander hafteten. Ein Binder, der sich durch Sintern nachträglich wieder entfernen lässt, hätte hier Abhilfe schaffen können, würde aber aus Gründen der Vergleichbarkeit zu den anderen Proben nicht angewendet. Aus dem genannten Grund liegen die Pressdichten hier auch deutlich niedriger als bei allen übrigen Sets.

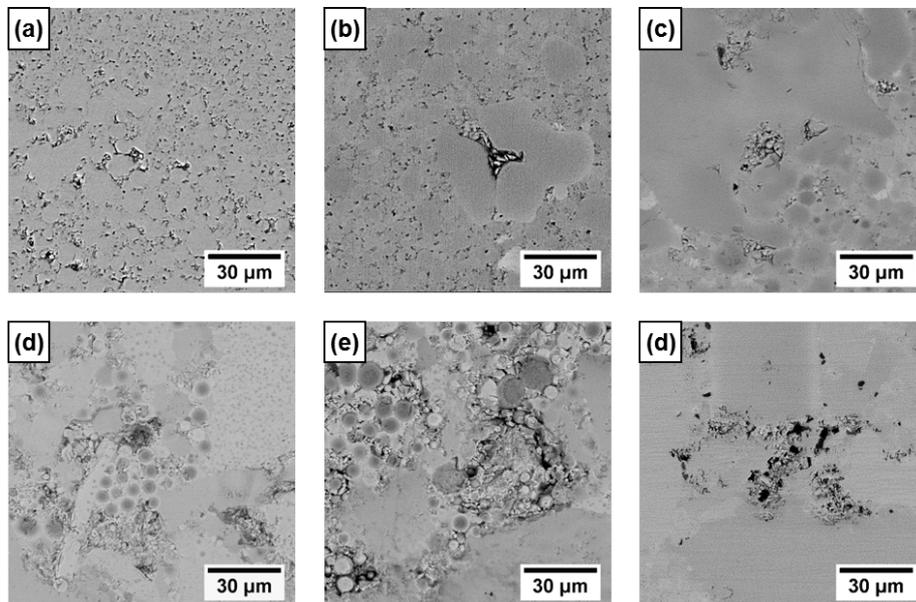
Die Pressdichten der undotierten Proben sind in der Regel am größten und zeigen auch die größten Schwankungsbreiten. Bei den TNO5, TNO10 und TNO20-Proben dagegen führt der Einbau von Niob zur Stabilisierung der Anatas-Phase und der

Partikelgröße (vgl. dazu Kapitel 4.3.2). Dadurch wachsen die Partikel weniger zusammen und es ist weniger Schrumpfung erkennbar. Anhand des Fotos der Pellets ist dies auch ersichtlich (vgl. Abb. 4.18).

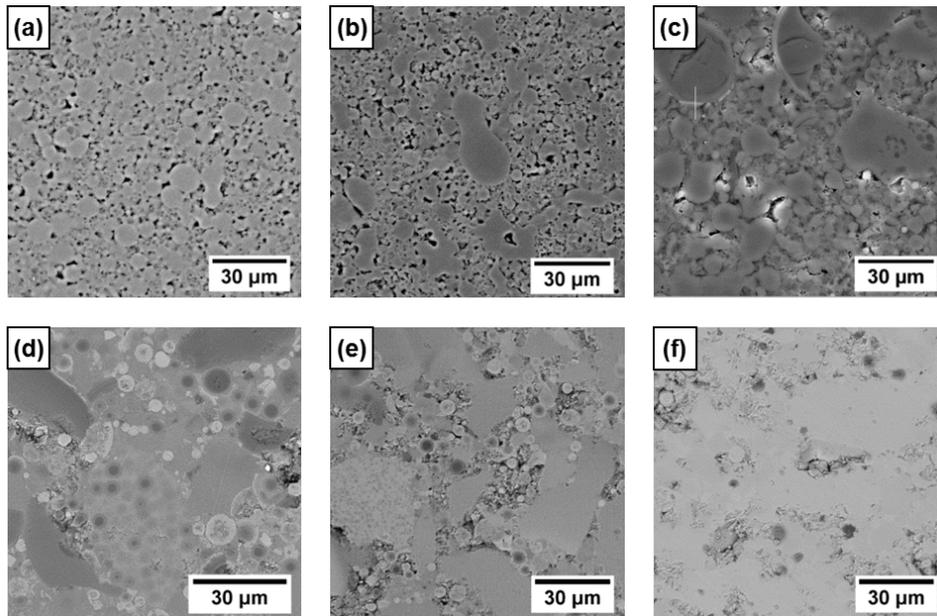
## C.2 Mikrostrukturen der TNO<sub>x</sub>-Pellets

Die Abbildungen C.1, C.2 und C.3 zeigen die Mikrostrukturen von Pellets aus TNO<sub>0</sub>, TNO<sub>5</sub>, TNO<sub>20</sub>, TNO<sub>30</sub>, TNO<sub>50</sub> und TNO<sub>73</sub> für die Nachbehandlungen 550L+550FG, 550L+750FG und 900L+750FG. Bei dem Set 900L+750FG fehlt die undotierte Probe, da sie beim Präparieren komplett zerbröckelte und eine REM-Aufnahme so nicht möglich war. Es ist zu erkennen, dass die Mikrostrukturen bei den Gehalten bis 20 at% in allen drei dargestellten Sets hauptsächlich von den Mikrokugeln der Pulver bestimmt werden. Darüber hinaus wird, wie bereits im Hauptteil beschrieben, der Anteil der zusammenhängen Bereiche dazwischen größer, bis schließlich bei TNO<sub>73</sub> nur noch vereinzelt Mikrokugeln dazwischen zu erkennen sind.

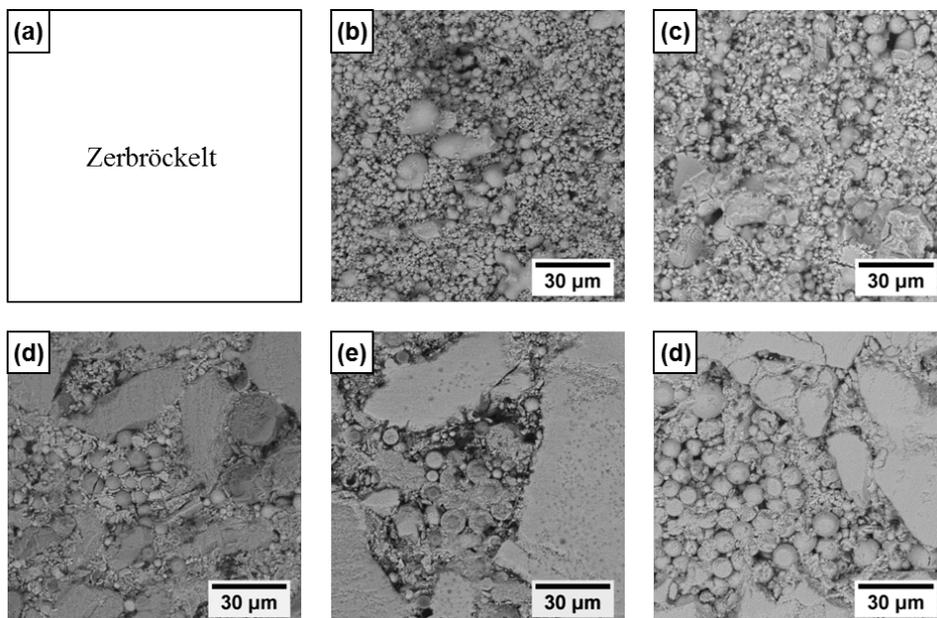
Die Aufnahmen des Sets 900L+750FG bestätigen außerdem die Beobachtungen bei der Pressdichte. Die Partikel sind durch das Sintern kaum verbunden worden. Das führte dazu, dass beim Polieren der Proben die lose verbundenen Mikrokugeln eher aus dem Pellet heraus brachen als abgeschliffen zu werden. Die größeren Zwischenbereiche wurden dagegen deutlich sichtbar abgeschliffen.



**Abbildung C.1:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen von TNO<sub>x</sub>-Pellets mit Nachbehandlung 550L+550FG. (a) TNO<sub>0</sub>, (b) TNO<sub>5</sub>, (c) TNO<sub>20</sub>, (d) TNO<sub>30</sub>, (e) TNO<sub>50</sub> und (f) TNO<sub>73</sub>.



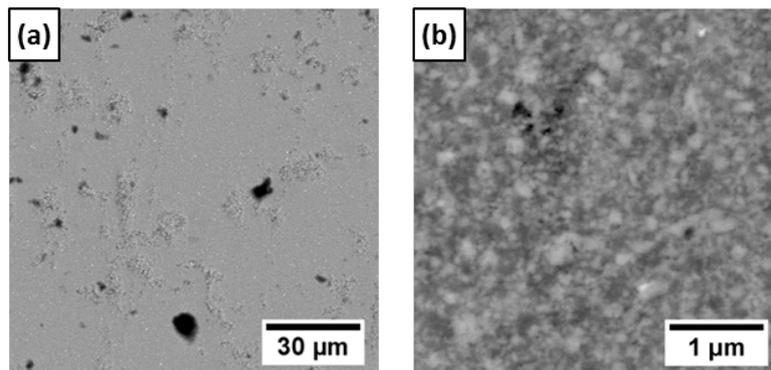
**Abbildung C.2:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen von TNO<sub>x</sub>-Pellets mit Nachbehandlung 550L+750FG. (a) TNO<sub>0</sub>, (b) TNO<sub>5</sub>, (c) TNO<sub>20</sub>, (d) TNO<sub>30</sub>, (e) TNO<sub>50</sub> und (f) TNO<sub>73</sub>.



**Abbildung C.3:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen von TNO<sub>x</sub>-Pellets mit Nachbehandlung 900L\_P\_750FG. (a) TNO<sub>0</sub>, (b) TNO<sub>5</sub>, (c) TNO<sub>20</sub>, (d) TNO<sub>30</sub>, (e) TNO<sub>50</sub> und (f) TNO<sub>73</sub>.

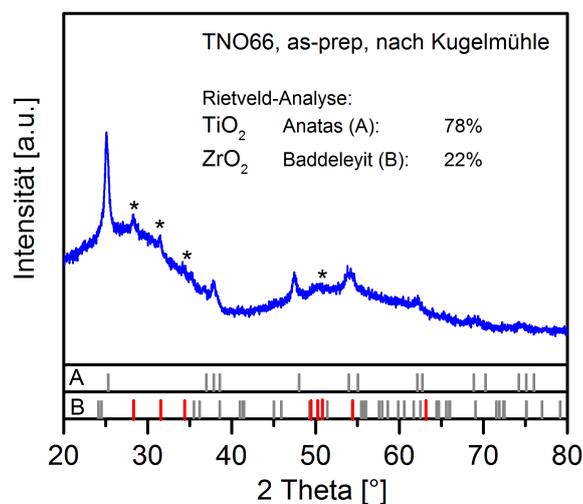
Um zu analysieren, welchen Einfluss die Struktur der Mikrokugeln auf den Widerstand der Pellets hat, wurde testweise ein Pellet aus einem TNO20-Pulver hergestellt, welches, statt nur von Hand gemörsert zu werden, in einer Kugelmühle zerkleinert wurde. Die dabei wirkenden Kräfte sind groß genug, um die Mikrokugeln aufzubrechen und das Pulver bestmöglich zu homogenisieren. Abbildung C.4 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen zweier Vergrößerungen dieses Pellets im Rückstreukontrast. In (a) ist zu erkennen, dass die Mikrostruktur nun deutlich homogener ist als ohne die Behandlung in der Kugelmühle und weniger Poren vorhanden sind. Die dunklen Flecke auf der Probe sind vermutlich auf Verunreinigung durch eine unzureichende Reinigung des Pellets nach dem Polieren zurückzuführen. In der Vergrößerung in (b) sind dagegen unterschiedliche Kontraste erkennbar, die vermutlich auf die Durchmischung der Nb-armen und Nb-reichen Bereiche der Mikrokugeln zurückzuführen sind.

Der Widerstand des Pellets wurde ebenfalls bestimmt und lag mit  $3,2 \Omega\text{cm}$  in etwa einen Faktor 5 höher als vergleichbare Pellets ohne eine Behandlung der Pulver in der Kugelmühle. Dieses Experiment zeigt, dass die Mikrostruktur durchaus einen positiven Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften des Materials haben kann.



**Abbildung C.4:** Mikrostruktur eines TNO20-Pellets nach einer Behandlung des *as-prepared*-Pulvers in der Kugelmühle vor dem Pressen des Pellets. (a) homogenisierte Mikrostruktur nach 550L+750FG, (b) Vergrößerter Ausschnitt des Pellets in (a). Beide sind im Rückstreukontrast aufgenommen. Bei (b) sind die unterschiedlichen Kontraste durch Nb-arme und Nb-reiche Bereiche zu erkennen.

Bei der Verwendung der Kugelmühle muss man immer ausschließen, dass es zu einem Abrieb der Mahlkugeln aus  $\text{Y:ZrO}_2$  kommt, da diese die Proben verunreinigen würden. Bei genauem Betrachten der REM-Aufnahmen, sind einzelne weiße Partikel in den Aufnahmen sichtbar und eine Verunreinigung des Pulvers damit sehr wahrscheinlich. Eine XRD-Messung (Abb. C.5) eines ebenfalls in der Kugelmühle behandelten TNO66-Pulvers ergab, dass sogar mehr als 20 Gew%  $\text{ZrO}_2$  in den Pulver enthalten sind. Aus diesem Grund wurde bei allen weiteren Pellets auf ein Zermahlen der Strukturen in der Kugelmühle verzichtet.



**Abbildung C.5:** Phasenanalyse eines TNO66-Pulvers nach einer Behandlung in der Kugelmühle. In dem Pulver wurde Abrieb der Mahlkugeln aus Y:ZrO<sub>2</sub> festgestellt.

### C.3 Beugungsbilder der TEM-Lamelle

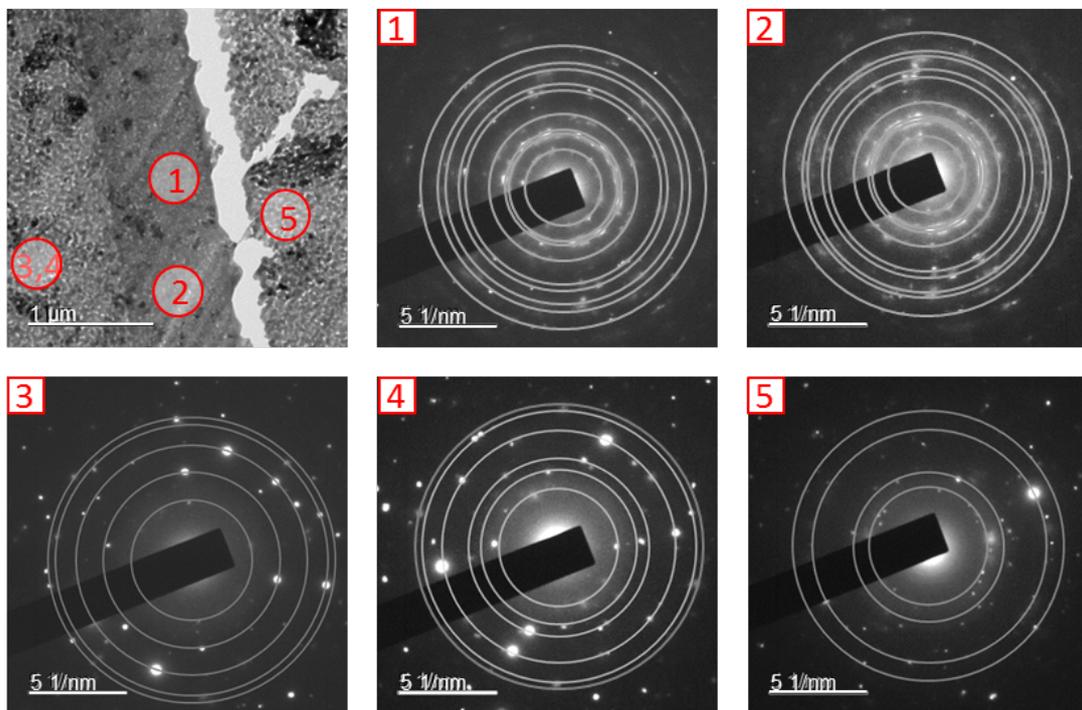
In Abbildung C.6 sind die Beugungsbilder dargestellt, die von der TEM-Lamelle in der Mitte der Mikrokugel, in der Schale und außerhalb der Mikrokugel aufgenommen wurden. Die Kreise, die zur Berechnung der Gitterabstände  $d$  aus den Kreisradien  $r$  verwendet wurden, sind in den Abbildungen mit eingezeichnet. Die Umrechnung erfolgte gemäß Gleichung 28:

$$d = \frac{10}{r} \quad (28)$$

Der Faktor 10 konvertiert die Gitterabstände von nm in Å. Bei den Beugungsbildern 1 und 2, die innerhalb der Kugelschalen aufgenommen wurden, sind die durch die Reflexe vorgegebenen Kreise fast identisch. Beide Stellen sollten deshalb aus dem gleichen Material bestehen und können zur Erlangung einer Statistik bei der Auswertung herangezogen werden. Die aus den Kreisradien berechneten Gitterabstände zeigen eine Übereinstimmung mit den intensivsten Reflexen von TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und Ti<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>29</sub> (siehe dazu Hauptteil, Tabelle 4.6). Die Tabellen C.2 und C.3 enthalten die Referenzen dieser Phasen, die für den Vergleich herangezogen wurden. Aufgrund der geringen Symmetrie dieser Phasen (monoklin und orthorhombisch), zeigen sie sehr viele einzelne Reflexe mit z.T. sehr geringen Intensitäten. In den Tabellen sind zur Übersichtlichkeit deshalb nur die Reflexe enthalten, deren Intensitäten größer als 5% sind.

Bei den Bildern 3 bis 5 sind aufgrund der größeren Kristallite deutlich weniger Reflexe vorhanden und die Kreisbahnen sind deshalb nicht so einfach zu erkennen.

Die eingezeichneten Kreise zeigen dennoch, dass sich die Reflexe bestimmten Kreisbahnen zuordnen lassen, auch wenn nicht jeder Kreis in jeder Abbildung gleich gut zu erkennen ist oder manche sogar in einer Abbildung ganz fehlen. Die Auswertung ergab, dass die drei Beugungsbilder vermutlich von dem gleichen Material hervorgerufen werden, da die auswertbaren Kreise in ihren Radien sehr ähnlich sind. Die Übereinstimmung der berechneten Gitterabstände mit Rutil ist am größten, auch wenn einzelne Reflexe auf Anatas passen könnten (siehe Hauptteil, Tabelle 4.5). Da die intensivsten Reflexe von Anatas jedoch fehlen, scheint es wahrscheinlicher, dass hier zumindest hauptsächlich Rutil vorliegt. Die Referenzen von Anatas und Rutil, die zur Auswertung verwendeten wurden, sind in den Tabellen C.4 und C.5 dargestellt.



**Abbildung C.6:** Beugungsbilder einer TEM-Lamelle aus einem TNO20-Pellet. Oben links ist eine TEM-Aufnahme der Lamelle dargestellt. Es wurden insgesamt fünf Beugungsbilder aufgenommen. (1,2) auf einer Kugelschale und (3,4), sowie (5) inner- und außerhalb einer Mikrokugel.

**Tabelle C.2:** Referenzdaten  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ , PDF #70-2009.

$2\theta$	$d / \text{\AA}$	I / %	(hkl)
17,24	5,14	26,2	(2 0 0)
17,46	5,07	31,8	(1 0 -4)
23,91	3,72	95,4	(0 1 1)
24,56	3,62	16,2	(1 1 -1)
25,99	3,43	100,0	(3 0 0)
26,31	3,39	83,1	(2 1 0) / (1 -6 1)
26,86	3,32	22,6	(1 1 -3)
27,93	3,19	6,9	(0 1 3)
31,13	2,87	14,2	(2 1 1)
32,43	2,76	34,6	(3 1 0) / (1 2 -5)
32,51	2,72	27,8	(2 1 -5)
33,61	2,66	27,4	(3 1 -1)
35,77	2,51	18,2	(1 0 6)
44,02	2,06	20,4	(5 0 0)
44,44	2,04	24,3	(3 0 -10)
24,78	1,90	35,9	(10 0 -1) / (2 0 0)
55,15	1,66	35,6	(3 3 1) / (2 -11 0)
55,36	1,66	15,9	(2 2 -6)
56,69	1,62	9,0	(6 1 -1)
59,30	1,56	12,4	(4 1 5)
59,83	1,54	11,7	(7 1 -5)
60,94	1,52	13,5	(6 1 -11)
67,30	1,39	10,1	(3 2 -10)

**Tabelle C.3:** Referenzdaten  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ , PDF #72-158.

$2\theta$	$d / \text{\AA}$	I / %	(hkl)
12,41	7,13	13,8	(4 0 0)
17,28	5,13	33,4	(0 0 4)
18,67	4,75	30,3	(6 0 0)
23,76	3,74	47,5	(0 1 1)
23,97	3,71	67,3	(1 1 1)
24,98	3,56	100,0	(8 0 0)
26,05	3,42	47,4	(0 0 6)
26,24	3,39	26,8	(1 0 6)
26,79	3,32	21,4	(0 2 1) / (0 3 6)
32,22	2,78	57,9	(6 0 6)
32,48	2,75	34,2	(7 1 1)
34,22	2,62	12,8	(7 0 6)
34,74	2,58	15,5	(8 7 1) / (1 1 3)
36,40	2,47	12,4	(8 0 6)
39,11	2,30	24,2	(7 1 5)
44,12	2,05	25,2	(0 0 10)
44,47	2,04	23,8	(14 0 0)
47,77	1,90	34,5	(0 2 0)
51,36	1,78	12,2	(5 8 2) / (0 2 10)
54,09	1,69	16,1	(15 1 1)
54,66	1,68	20,0	(8 2 0)
54,78	1,67	19,0	(0 1 11)
54,89	1,67	15,2	(6 1 2) / (1 4 11)
55,21	1,66	12,8	(0 2 2) / (1 6 11)
55,27	1,66	12,4	(15 1 0) / (2 6 6)
58,75	1,57	27,6	(15 6 1) / (2 5 6)
59,66	1,55	12,3	(7 1 11)
61,11	1,52	11,2	(11 8 2) / (1 2 11)
61,51	1,51	5,3	(8 17 2) / (0 6 6)
64,44	1,44	6,7	(10 14 1) / (0 11 10)
67,05	1,40	10,8	(0 6 2) / (1 10 13)
67,31	1,39	10,2	(14 2 0)

**Tabelle C.4:** Referenzdaten Anatas, PDF #75-2547.

$2\theta$	d / Å	I / %	(hkl)
25,31	3,517	100,0	(1 0 1)
36,99	2,428	4,9	(1 0 3)
37,87	2,374	16,8	(0 0 4)
38,58	2,332	7,1	(1 1 2)
48,02	1,893	24,4	(2 0 0)
53,98	1,697	15,0	(1 0 5)
55,05	1,667	14,7	(2 1 1)
62,12	1,493	1,9	(2 1 3)
62,73	1,480	9,5	(2 0 4)
68,87	1,362	5,0	(1 1 6)
70,26	1,339	4,8	(2 2 0)
74,20	1,277	0,4	(1 0 7)
75,11	1,264	7,2	(2 1 5)
76,01	1,251	1,9	(3 0 1)

**Tabelle C.5:** Referenzdaten Rutil, PDF #78-4189.

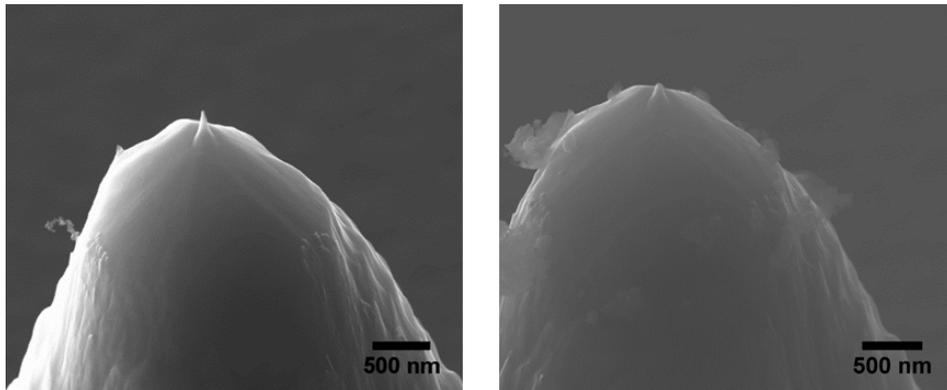
$2\theta$	d / Å	I / %	(hkl)
27,39	3,253	100,0	(1 1 0)
35,98	2,494	57,4	(1 0 1)
39,13	2,301	5,1	(2 0 0)
41,134	2,193	20,9	(1 1 1)
43,97	2,058	3,6	(2 1 0)
54,20	1,691	48,8	(2 1 1)
56,53	1,627	17,7	(2 2 0)
62,54	1,484	6,8	(0 0 2)
63,93	1,455	8,1	(3 1 0)
65,37	1,427	8,1	(2 2 1)
68,85	1,363	13,5	(3 0 1)
69,57	1,350	7,4	(1 1 2)

## C.4 AFM-Spitzengeometrie vor und nach der Messung

Die CS-AFM-Messungen wurden mit einer Adama-Spitze durchgeführt, deren grundsätzliche Dimensionen im experimentellen Teil (Abb. 3.4) beschrieben sind. Um zu überprüfen, ob sie bei der Messung beschädigt wurde, zeigt Abbildung C.7 elektronenmikroskopische Aufnahmen der Spitze vor und nach der Messung.

Der oberste Bereich der Spitze ist nach der Messung leicht abgebrochen. Allerdings zeigen die Aufnahmen auch, dass die Spitze immer noch mehrere Hundert Mikrometer lang ist, sodass auch relativ tiefe Unebenheiten der Probe noch erfasst werden konnten. Lediglich kleinere Rauigkeiten konnten eventuell durch den veränderten Spitzenradius nicht mehr erfasst worden sein. Der genaue Spitzenradius ist allerdings anhand der Messung nicht erkennbar, da die Auslösung des REMs nicht hoch genug ist, um die exakte Spitze sehen zu können.

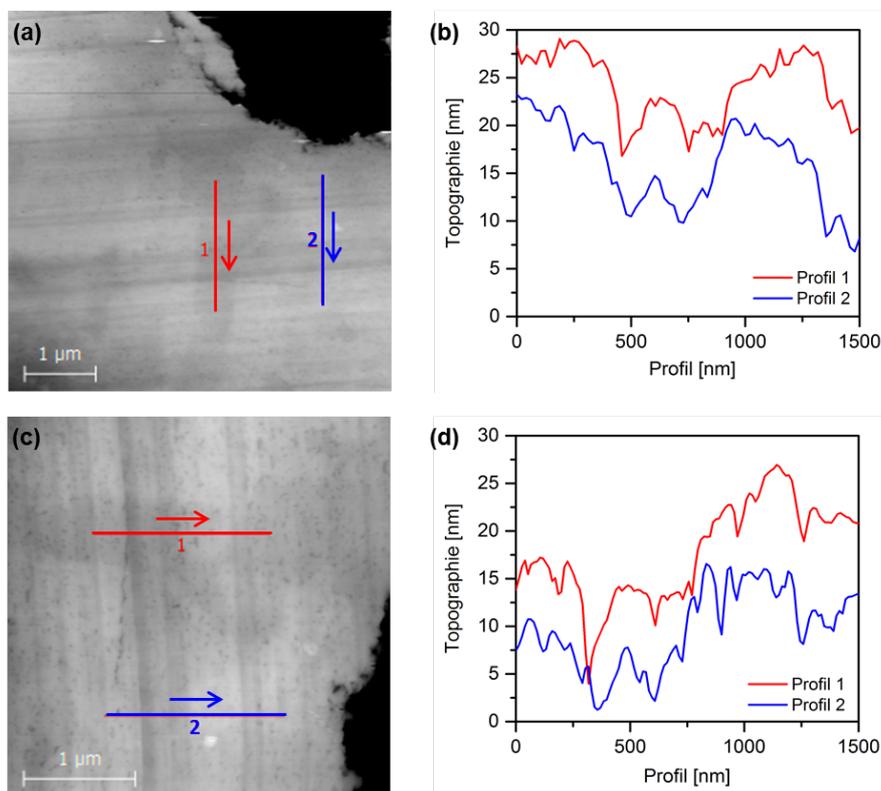
Außerdem lässt sich feststellen, dass rund um die Spitze nach der Messung Fremdpartikel kleben. Eine EDX-Messung (nicht gezeigt) ergab, dass neben Signalen von Kohlenstoff und Silizium durch die Spitze selbst, auch Signale für Niob, Titan und Sauerstoff vorhanden sind. Wahrscheinlich haben sich während der Messung einzelne Partikel des TNO-Pellets beim Eindringen der Spitze in sehr Tiefe Poren abgelöst und sind an der Bulk-Spitze hängen geblieben.



**Abbildung C.7:** Strukturelle Untersuchung der Adama-Spitze (links) vor und (rechts) nach der CS-AFM-Messung. Die Spitze hat vor der Messung in etwa einen Spitzenradius von 10 nm. Die oberste Spitze ist nach der Messung leicht abgebrochen und es kleben Verunreinigungen von der Messung an der Bulk-Spitze.

Neben den elektronenmikroskopischen Aufnahmen können die Dimensionen der Spitze anhand von den Topographie-Messungen abgeschätzt werden. Abbildung C.8 stellt neben den Profilen im Hauptteil je zwei Profile vom selben Bereich dar, bei denen die Scan-Richtung der AFM-Spitze genau um  $90^\circ$  gedreht ist. Der Ausschnitt befindet sich links unterhalb der Pore, die sich in dem AFM-/EBSD-Bild (siehe auch Abb. C.9) mittig befindet. Da die Rille die kleinsten topographischen

Merkmale in der AFM-Messung darstellen, kann man deren Auflösung ausnutzen, um zu bestimmen wie breit die Spitze während der Messung gewesen sein muss, um diese Merkmale noch erfassen zu können.

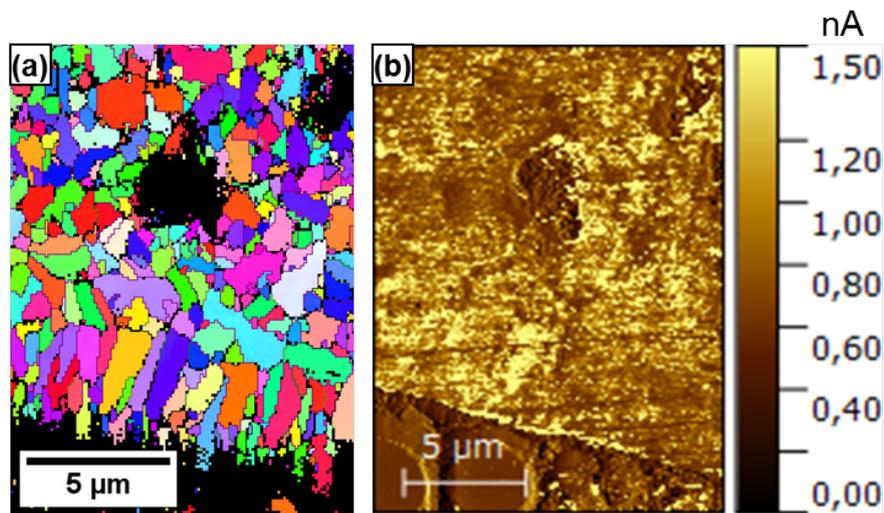


**Abbildung C.8:** Topographie-Profil des TNO20-Pellets zur Erfassung der Rillentiefe vom Polieren. (a,c) bilden jeweils das AFM-Topographie-Bild ab und (b,d) die zugehörigen farblich markierten Profile. Die beiden Profile des gleichen Bildausschnitts stimmen jeweils gut miteinander überein.

Die Profile 1 und 2 in (b) und (d) stimmen beim Vergleich der jeweils dazu gedrehten Messung sehr gut miteinander überein und am tiefsten Punkt der Rillen sind teilweise mehrere Bildpunkte erkennbar. Es kann also ausgeschlossen werden, dass die kleineren Abweichungen einfach nur ein Rauschen der Messung sind oder durch anhaftende oder sich lösende Verunreinigungen entstehen. Die in den Profilen liegenden sehr tiefen Rillen sind deutlich von weniger tiefen unterscheidbar. Die Rillen haben von Spitze zu Spitze eine Höhe von 2-5 nm, etwas tiefere sogar bis zu 10 nm. Außerdem kann man erkennen, dass die Rillenbreite in etwa 100 nm ist. Die minimale Breite in der Tiefe der Rillen ist noch deutlich kleiner als das. Daraus kann man schließen, dass die Spitze nach dem Abbrechen der obersten Spitze noch einen Radius deutlich kleiner als diese 100 nm maximale Rillenbreite haben muss.

## C.5 Ergänzende Ergebnisse zu den CS-AFM- und EBSD-Messungen

Zusätzlich zu dem Ausschnitt der EBSD-Messung im Hauptteil ist in Abbildung C.9 (a) ein etwas größerer Bereich gezeigt, der sich an die ursprünglich Messstelle anschließt und in dem zwischen den Poren noch mehrere lila-farbene oder magenta-farbene Körner enthalten sind. In (b) ist passend dazu erneut das Strombild dargestellt. Auch hier zeigt sich, dass der Stromfluss in diesen magenta- bis lila-farbenen Körner höher als in den anders farbigen Körnern ist. Außerdem ist anhand dieser Abbildung erkennbar, dass der Streifen mit hohem Stromfluss am unteren Ende der Pore (vgl. Abb. 4.26 (d)) hier keinen hohen Stromfluss aufweist. Diese Tatsache spricht dafür, dass dieser Streifen ein Messartefakt sein könnte, denn die restlichen Bereiche mit hohem Stromfluss sind hier erneut heller dargestellt.



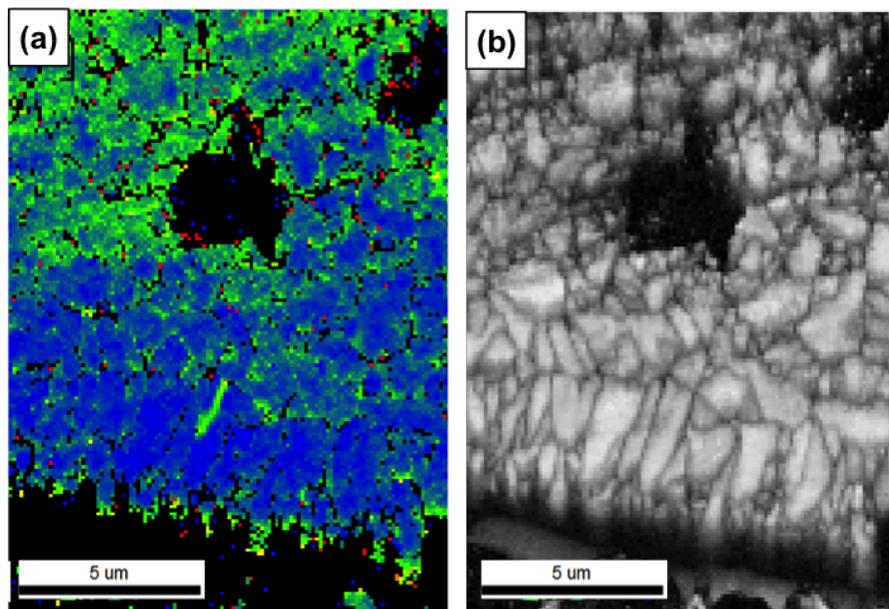
**Abbildung C.9:** EBSD-Messung und Strombild eines größeren Messbereichs. Besonders interessant ist hier der Bereich rechts von der mittig liegenden Pore, indem vermehrt lila-farbene Körner mit erhöhtem Stromfluss beobachtet werden können.

Betrachtet man außerdem die sogenannten IQ- oder KAM-Bilder<sup>1</sup> in Abbildung C.10, stellt man fest, dass genau dieser Streifen in beiden Messungen auffällig ist. Das IQ-Bild gibt an wie scharf das bei der EBSD-Messung bestimmte Pattern ist, also wie genau die Indizierung der Kristallorientierungen ist. Helle Pixel bedeuten die Bildqualität ist hoch und dunkle, dass das Pattern an dieser Stelle unschärfer war. Das KAM-Bild stellt dagegen dar, wie stark die indizierten Gitterorientierungen von den benachbarten Pixeln abweichen. Blaue Bereiche bedeuten, dass das Gitter an dieser Stelle relativ ungestört ist, während bei grünen bis roten

<sup>1</sup> IQ = *image quality* und KAM = *kernel average misorientation*

Pixeln die Abweichung immer stärker wird. Mit diesen Darstellungen können lokale Verformungen und Defekte im Kristallgitter veranschaulicht werden.

Im vorliegenden Fall zeigen die Abbildungen, dass das Gitter in dem Streifen am unteren Ende der Pore mittig im Bild stark gestört ist, während der Bereich zwischen der Pore bis zum unteren Bildrand relativ ungestört ist und eine hohe Bildqualität zeigt. Die Störung des Gitters an dieser Stelle kann beispielsweise durch eine mechanische Deformation hervorgerufen worden sein, da auch in der Topographie hier eine leichte Vertiefung erkennbar ist (vgl. Abb. 4.26). Möglicherweise gab es an dieser Stelle einen größeren Kratzer auf der Probe, der beim Polieren nicht vollständig entfernt wurde.



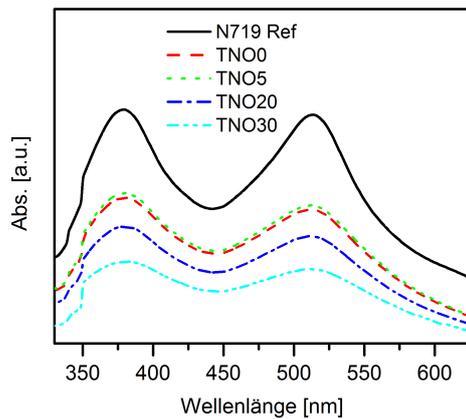
**Abbildung C.10:** Analyse der Qualität der EBSD-Messung in Abb. C.9 anhand von (a) KAM- und (b) IQ-Bildern. Die blauen Bereiche im KAM- bzw. die hellgrauen im IQ-Bild sind weitestgehend ungestört bzw. haben eine hohe Qualität. Die grünen oder sogar roten Bereiche im KAM- und die dunkleren Bereiche im IQ-Bild sind dagegen stark gestört, bzw. die EBSD-Pattern weisen eine schlechte Qualität auf.

## D - Solarzellen

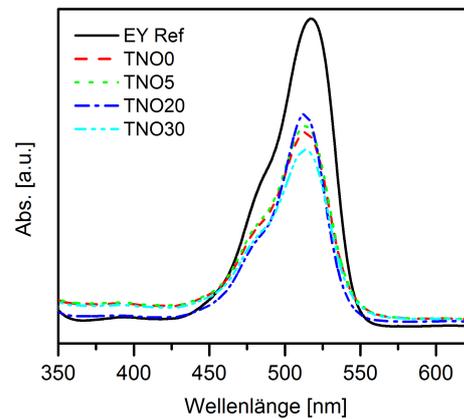
### D.1 Farbstoffadsorption auf den Photoanoden

Die Menge an adsorbiertem Farbstoff wurde bestimmt, indem der Farbstoff nachträglich in einer 0,1 M Lösung von NaOH in Wasser und Ethanol (1:1, v:v) desorbiert wurde. Die Menge an Farbstoff in der Lösung wurde mit einem UV-Vis-NIR-Spektrophotometer (Cary 5000) bestimmt. Abbildung D.1 zeigt die Spektren der Lösungen mit dem desorbierten Farbstoff. Als Referenz ist jeweils einmal das Spektrum der reinen Farbstoffe aufgeführt, um auszuschließen, dass Peaks durch andere Substanzen die Spektren beeinflussen. Das Absorptionsfenster von N719 besteht aus zwei Hauptbanden von 350 bis 570 nm, wohingegen das von EY nur eine Absorptionsbande zwischen 470 und 540 nm besitzt.

(a) N719



(b) EY



**Abbildung D.1:** Analyse der adsorbierten Menge an Farbstoff auf TNO<sub>x</sub>-Photoanoden für (a) N719 und (b) EY. N719 hat ein breites Absorptionsfenster mit zwei Hauptbanden, wohingegen EY nur eine Absorptionsbande zeigt. Es ist jeweils ein Referenzspektrum der reinen Farbstoffe gezeigt, um die Lage der Banden identifizieren zu können.

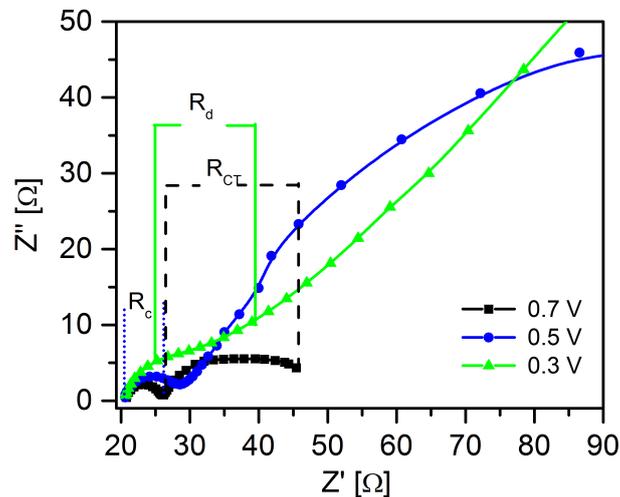
## D.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Der Prozess hinter der Ladungstransportkinetik einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle, wie der Elektronentransport in der Photoanode, die Ladungsrekombination an der Grenzfläche zwischen Photoanode und Elektrolyt und die Ladungsdiffusion innerhalb des Elektrolyten, können mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie untersucht werden. Die ablaufenden Prozesse werden typischerweise mit Halbkreisen bei verschiedenen Frequenzen in einem Nyquist-Plot charakterisiert.

Die Halbkreise bei niedrigen Frequenzen repräsentieren sowohl den Ladungstransferwiderstand zwischen den TNOx-Mikrokugeln und dem Elektrolyten,  $R_{ct}$ , als auch den Ladungstransferwiderstand an der Grenzfläche zwischen Gegenelektrode und Elektrolyten,  $R_c$ , unter Leerlaufvorspannung. Ein weiterer Widerstand, der Diffusionswiderstand  $R_d$ , der mit  $R_{ct}$  und  $R_c$  überlappt, repräsentiert den Widerstand des Ladungstransports entlang der TNOx-Mikrokugeln. Dieser Widerstand kann nicht mit dem typischen Nyquist-Plot bestimmt werden, außer die Messung wird unter einer geringen Vorspannung durchgeführt [177].

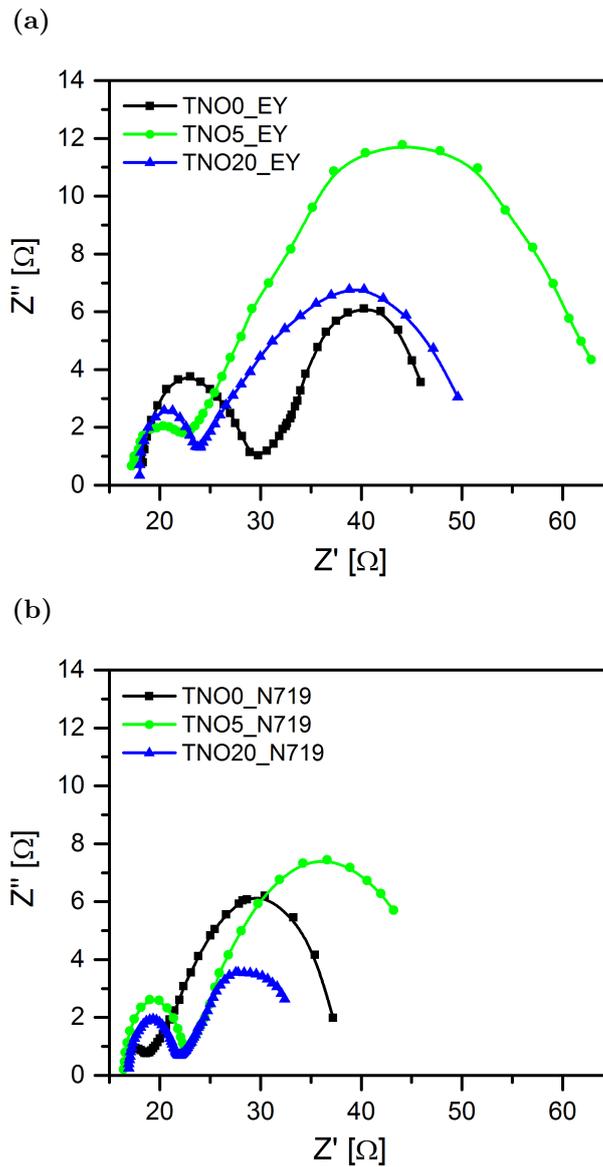
Es ist sinnvoll  $R_d$  zu berechnen, um die Ladungstransport-Eigenschaften wie die Elektronen-Lebenszeit, den Elektronen-Diffusionskoeffizienten und die Diffusionslänge zu prüfen [177]. Der Transferwiderstand  $R_{ct}$  ist dagegen ohne Vorspannung einfacher zu bestimmen.

Abbildung D.2 stellt noch einmal anschaulich dar, wie sich die Halbkreise der EIS-Messungen für verschiedene Vorspannungen verändern, wodurch der Diffusionswiderstand bestimmt werden kann. Er wird durch eine gerade Linie als Warburg-artige Diffusion repräsentiert, einhergehend mit einem Anstieg von  $R_{ct}$ .



**Abbildung D.2:** Nyquist-Plot einer DSSC gemessen bei verschiedenen Vorspannungen. Die Widerstände  $R_d$ ,  $R_{ct}$  und  $R_c$  wurden markiert.

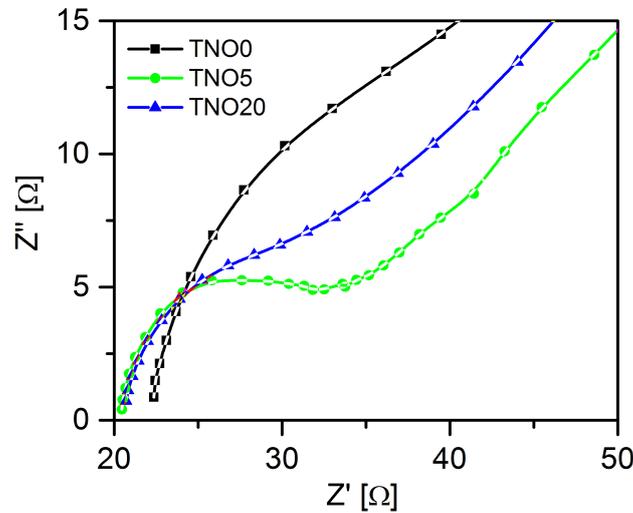
Der Nyquist-Plot ohne Vorspannung ist für DSSCs mit beiden Farbstoffen in Abbildung D.3 (a) und (b) gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind jeweils nur die Plots für TNO0, TNO5 und TNO20 dargestellt. In beiden Plots steigt  $R_{ct}$  durch den Einbau von 5 at% Nb zunächst stark an, gefolgt von einem Abfall bei höheren Nb-Gehalten. Für N719 steht diese Beobachtung im Konflikt mit dem höchsten gemessenen Wirkungsgrad, der bei 5 at% Niob festgestellt wurde.



**Abbildung D.3:** Nyquist-Plot von DSSCs mit Photoanoden aus TNO<sub>x</sub>-Pulvern bis 30 at% Nb, sensibilisiert mit (a) EY und (b) N719.

Deshalb müssen zusätzliche Informationen durch Analyse des Diffusionswiderstands  $R_d$  bei niedrigen Vorspannungen eingenommen werden.

Abbildung D.4 zeigt die EIS-Ergebnisse für DSSCs mit EY und N719 als Farbstoffe bei einer Vorspannung von  $-0,4\text{ V}$ . Der Diffusionswiderstand  $R_d$  nimmt monoton mit dem Nb-Gehalt zu. Solch ein Verhalten könnte aus der großen Anzahl an Defektzuständen innerhalb der  $\text{TNO}_x$ -Mikrokugeln resultieren [178], welche die diffundierenden Ladungen streuen und einfangen. Zur Ladungsinjektion muss aber eine effektive Diffusion vorhanden sein, auch wenn sich Kern-Schale-Aggregate in anderen Arbeiten als vorteilhaft für den Ladungstransport heraus gestellt haben [179]. In diesem Sinne ist die Durchdringung der Schale für Ladungsträger eine Herausforderung.



**Abbildung D.4:** Nyquist-Plot von N719-sensibilisierten Farbstoffsolarzellen gemessen bei einer Vorspannung von  $-0.4\text{ V}$ .

Außerdem bildet sich vermutlich eine Oberflächen-Dipolschicht zum Kern hin aus, die die Rekombination beschleunigen könnte und so zu einer Abnahme sowohl der Leerlaufspannung, als auch des Kurzschlussstroms führt [180]. Andererseits wird durch die Unterschiede der Ladungskonzentration im Kern und der Schale ein Potential gemäß Gleichung 29 [181] erzeugt.

$$V_\varphi = \frac{kT}{e} \ln \frac{N_c}{N_s} \quad (29)$$

Dabei ist  $V_\varphi$  der Potentialgradient (verursacht durch den Konzentrationsgradient der Elektronen zwischen Kern und Schale),  $k$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur,  $e$  die elektrische Ladung und  $N_c$  und  $N_s$  die Elektronenkonzentrationen in Kern bzw. Schale. Aufgrund des induzierten Potentialgradienten wird ein elektrisches Feld erzeugt, dass den Leckstrom von der Photoanode unterdrückt.

Dies könnte dazu beitragen, dass die Leerlaufspannung zusätzlich erhöht wird. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, wie die Leistung der Solarzellen aus TNOx-Kern-Schale-Aggregaten von der Konkurrenz zwischen Zunahme des Leerlaufspannung und der Abnahme des Kurzschlussstroms abhängt.