

Kapitel 3

Grundlagen zur physikalischen Chemie von Halbleitern

3.1 Struktur- und Eigenschaftsbedingungen in Halbleiterkristallen

Die atomaren Bausteine von Halbleitern können über eine große Anzahl von Atomabständen hinweg periodisch angeordnet sein (idealer Kristall) oder aber anisotrop verteilt vorliegen (amorpher Festkörper)[84][116][117]. Bei den zwischenatomaren Bindungsverhältnissen innerhalb eines Halbleiterkristalls wird zwischen einem überwiegend ionischen und einem überwiegend kovalenten Bindungscharakter unterschieden. Ein polykristalliner Halbleiter zeichnet sich durch eine Agglomeration einer Vielzahl kleinerer Kristallite unterschiedlicher Größe und Orientierung aus. Amorphe bzw. teilkristalline Halbleiter befinden sich in einem metastabilen Zustand, da während ihrer Herstellung aus einer Lösung, einer Schmelze oder durch Sublimation die Anordnung der Atome in ihre energetisch günstigste, periodische Position verhindert wurde. Der für viele Anwendungen angestrebte ideale Halbleiter-Kristall ist jedoch nur eine Vorstellung. Reale Kristalle zeigen aufgrund von Punktdefekten (Fremdatome, Atomfehlstellen, Atome auf Zwischengitterplätzen) und Flächendefekten (Stapelfehler, Stufen-, Schraubenversetzung, Mischkristalle) immer in einer mehr oder weniger ausgeprägten Form Abweichungen vom Idealgitter. Insbesondere an den Kristalloberflächen kommt es zur Ausbildung von Defekten, da die Gitteratome hier koordinativ ungesättigt vorliegen und sie daher versuchen, ihre Freie Energie durch Umlagerungen oder durch Wechselwirkung mit Adsorbaten zu minimieren. Auch die Wärmeschwingung der Atome sorgt für eine ständige Abweichung der Gitteratome von ihrer Position in Ruhelage.

3.1.1 Die elektronische Struktur in Halbleitern

Dieses Kapitel soll eine Einführung in das Modell des Freien Elektronengases und in das Modell der Energiebänder in einem Halbleiter geben. In einer Vielzahl an empirischen Experimenten

wurde beobachtet, dass der Druck, die Temperatur, die Art der thermischen Vorbehandlung sowie die im Kristall vorhandenen Verunreinigungen einen großen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften von Halbleitern haben [116][117][118]. Es wurde ferner nachgewiesen, dass Elektronen die Träger des elektrischen Stromes sind, dass jeweils nur Vielfache der Elementarladung transportiert werden und dass die Elektronen nicht einzelnen Gitterionen zuzuordnen sind, sondern dem Kristall als Ganzem. Unter der Verknüpfung mit quantenmechanischen Betrachtungen leiteten sich aus diesen Beobachtungen Anfang des 20. Jahrhunderts die Modellvorstellungen des Freien Elektronengases und des Bändermodells ab [116][117].

Im Modell des Freien Elektronengases sind die Elektronen im gesamten Kristallverbund frei beweglich. Die räumlichen Grenzen werden durch ein stationäres Potentialfeld beschrieben, wobei jedoch die Wechselwirkung der Elektronen untereinander nur über eine mittlere Ladungsverteilung berücksichtigt ist (Einelektronen-Näherung). Im Falle von Halbmetallen und Halbleitern wird angenommen, dass sich die quasifreien Elektronen in einem räumlich periodischen Potentialfeld bewegen. Dies hat Konsequenzen für die möglichen Energieeigenwerte der Elektronen. Während in einem unendlich ausgedehnten Festkörper mit konstantem Potential die Energieeigenwerte (E_{k_W}) für ein Elektron kontinuierlich verteilt sind (Gl.: 3.1), werden sie in einem Kristall mit periodischem Potentialfeld durch sogenannte Energielücken (Frequenzlücken) in einzelne Abschnitte geteilt.

$$E_{k_W} = \frac{\hbar}{2m_e}(k_{Wx}^2 + k_{Wy}^2 + k_{Wz}^2) \quad (3.1)$$

Die Ursache für die Energielücken sind Braggsche Reflexionen¹ der Elektronenwellen an den positiv geladenen Gitteratomen, die mit einer Auslöschung von Wellen bestimmter Energie (Frequenz) einhergehen. Die Größe dieser Frequenz-Lücken, für die keine Lösungen der quantenmechanischen Wellenfunktion existieren und die als Bandlücke bzw. als „verbotenen Zone“ bezeichnet werden, entscheidet später darüber, wie viel Aktivierungsenergie für eine Überwindung dieser Bandlücke und damit für eine Erzeugung quasifreier und beweglicher Elektronen im Halbleiterkristall notwendig sein wird. Die räumliche Dimension der Elementarzelle (EZ) findet sich in einem Vielfachen des Wellenzahlvektors (k_W) wieder. Für eine primitiv, kubische EZ mit dem Atomabstand a bestimmt sich der Wellenzahlvektor durch die Gleichung: $k_W = \frac{2n*\Pi}{a}$ mit $n=\pm 1,2,\dots$.

Die bildliche Darstellung der möglichen Energieeigenwerte, d.h. der im Kristall mit Elektronen besetzbaren Zustände, erfolgt im sogenannten reduzierten Zonenschema durch eine zusammenführende Abbildung aller Werte innerhalb der 1. Brillouin Zone (Abb.: 3.1)[116][117]. Jeder Schnittpunkt mit den Randzonen $\pm \frac{\Pi}{a}$ und mit dem Mittelpunkt $k_W = \Gamma$ gibt darin die Position einer Band- bzw. Frequenzlücke wieder. Die Zusammenstellung der linkerhand in Abbildung 3.1 bildlich dargestellten möglichen Energieeigenwerte in Form von einzelnen Energiebändern führt dann zum rechterhand in Abbildung 3.1 dargestellten Bändermodell [116].

¹Braggsche Reflexion: $1/\lambda = k_W = \frac{n}{2d}$. Superposition für $n=0,1,2,\dots$; d =Atomebenenabstand

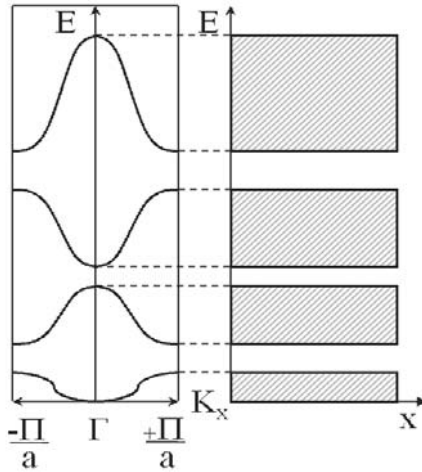


Abbildung 3.1: Übergang vom reduzierten Zonenschema einer primitiven, kubischen Elementarzelle (links) in das Bändermodell mit einzeln dargestellten Energiebändern (rechts). K_x -reduzierter Ausbreitungsvektor.

Da vollständig mit Elektronen besetzte Energiebänder nicht zum Ladungstransport beitragen (keine bevorzugte Impulsrichtung für die Elektronen), kann die Deutung des Leitfähigkeitsverhaltens von Festkörpern auf das oberste vollständig besetzte Energieband, dem sogenannten Valenzband (VB), und auf das unterste unbesetzte Energieband, dem sogenannten Leitungsband (LB), beschränkt werden [116][118]. Die Anzahl quasifreier Elektronen und Defektelektronen spielt eine wichtige Rolle für die elektrischen und auch für die photokatalytischen Eigenschaften der Halbleiter-Kristalle. Aus der Anzahl an Elementarzellen $[N]$ im Kristall ergibt sich die Zahl der vorhandenen Energieniveaus und, aufgrund des Pauli-Prinzips, entstehen $2[N]$ mögliche Quantenzustände. Unter Berücksichtigung des Elementarzell-Volumens $V_{EZ} = x * (y * z)$ und der Gleichung 3.1 kann für die Zustandsdichte $g(E)$ in einem Energieband, wie z.B. dem Leitungsband ($E - E_{LB}$), folgende allgemeine Gleichung² aufgestellt werden [116]:

$$g(E) = \frac{[N] * V_{EZ}}{4\pi^2} * \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} * \sqrt{E - E_{LB}} \quad (3.2)$$

In die Gleichung 3.2 gehen ferner die effektive Masse der betrachteten Ladungsträger m_e^* , das Plancksche Wirkungsquantum h und die Zahl der Elementarzellen $[N]$ ein [116]. Experimentell ist die Zustandsdichte z.B. mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) und Röntgen-Absorptions/Emissionsmessungen (XAS, XES) bestimmbar.

Für eine Ermittlung der Besetzungswahrscheinlichkeit der einzelnen Zustände muss, da die Elektronen aufgrund ihres halbzahligen Spins den Fermionen zuzuordnen sind, auf die Fermi-Dirac Funktion in Gleichung 3.3 zurückgegriffen werden:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\left(\frac{E-E_F}{k_B * T}\right)} + 1} \quad (3.3)$$

in der die Temperatur T , die Boltzmannkonstante k_B und die Fermi-Energie E_F einfließen. Im Bändermodell gilt, dass am absoluten Nullpunkt ($T=0$ K) alle Energieniveaus mit Energien $E < E_F$ vollständig besetzt und alle Energieniveaus mit Energien $E > E_F$ unbesetzt vorliegen. Die Fermi-Dirac Funktion besitzt dann den Wert 1 bzw. 0. Für höhere Temperaturen nimmt die

²Annahme: primitiv, kubische EZ

mittlere Energie der Elektronen im Kristallgitter zu, und es stellt sich eine neue, der Temperatur T entsprechende Energieverteilung ein. Es gilt nun für Zustände mit Energien $E < E_F$ die Besetzungswahrscheinlichkeit ≈ 1 , für Zustände mit Energien $E = E_F$ die Besetzungswahrscheinlichkeit $0,5$ und für Zustände mit Energien $E > E_F$ und $E_F \approx k_B * T$ die Besetzungswahrscheinlichkeit ≈ 0 . In Ausnahmefällen, wie z.B. bei den noch vorzustellenden intrinsischen Halbleitern mit sehr geringen Ladungsträgerkonzentrationen ($n_i \approx 1 * 10^{10} \text{ cm}^{-3}$), kann für die Ermittlung der Besetzungswahrscheinlichkeiten näherungsweise auch auf die Boltzmann-Statistik³ zurückgegriffen werden. Aus Gleichung 3.2 und Gleichung 3.3 kann nun die Gesamtzahl an Elektronen $[n]$ in einem Kristall und folglich auch ihre Dichte n_e ermittelt werden. Es ergibt sich folgende allgemeine Gleichung für die Elektronendichte n_e [116]:

$$n_e = \frac{[n]}{[N] * V_{EZ}} = \frac{1}{[N] * V_{EZ}} * 2g(E) * f(E)dE \quad (3.4)$$

3.1.2 Intrinsische und dotierte Halbleiter

Der ideale intrinsische Halbleiter besitzt keine Energieniveaus innerhalb der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband, sodaß nach einer thermischen oder optischen Anregung des Halbleiters Elektronen nur aus einem besetzten Zustand aus dem Valenzband in einen freien Quantenzustand im Leitungsband übergehen können. Dabei bleibt im Valenzband jedoch ein unbesetzter Quantenzustand in Form einer positiven Ladung zurück. Diese positive Ladung wird im folgenden als Defektelektron bezeichnet. Beide Ladungsträger, d.h. Leitungsband-Elektronen (e^- oder Index e bzw. n) und Valenzband-Defektelektronen (h^+ oder Index p) beeinflussen nun in ihrer Anzahl, Beweglichkeit und Lebensdauer die elektronischen Eigenschaften des Halbleiters. Da der ideale intrinsische Halbleiter nach außen elektrisch neutral ist, muss für die Gesamtladungsträgerdichte (n_i) die Neutralitätsbedingung zwischen Leitungsbandelektronen- n_e und Valenzbanddefektelektronen-Dichte n_p :

$$n_i^2 = n_e * n_p \quad (3.5)$$

gelten [116]. Die Größe n_i wird dabei auch als Inversionsdichte oder Eigenleitkonzentration bezeichnet. Im Idealfall haben Elektronen und Defektelektronen dieselben effektiven Massen ($m_e^* = m_p^*$) und damit eine gleiche Beweglichkeit ($\mu_{e,p}$) im Kristall. Für die Elektronendichte im intrinsischen Halbleiter ergibt sich bei Anwendung der Boltzmann-Verteilungsfunktion und einem Einsetzen von Gleichung 3.2 in Gleichung 3.4 [15][116]:

$$n_e = N_{LB} * e^{\left(\frac{-E_{LB} - E_F}{k_B * T}\right)} \quad \text{mit:} \quad N_{LB} = 2 * \left(\frac{2\Pi * m_e^* * k_B * T}{h^2}\right)^{3/2} \quad (3.6)$$

³Boltzmann-Verteilungsfunktion: $f_{BM}(E) = \frac{1}{e^{\left(\frac{E_2 - E_1}{k_B * T}\right)}}$

Unter analogem Vorgehen kann die Defektelektronendichte im Valenzband ermittelt werden. Durch Einsetzen der Elektronen- bzw. der Defektelektronendichte in die Neutralitätsbedingung Gl.: 3.5 kann die intrinsische Ladungsträgerdichte und nachfolgend auch das Fermi-Niveau E_F des intrinsischen Halbleiters ermittelt werden. Es ergibt sich:

$$E_F = \frac{E_{LB} + E_{VB}}{2} + \frac{1}{2} * k_B * T * \ln \frac{N_{LB}}{N_{VB}} \quad (3.7)$$

Bei gleichen effektiven Massen von Elektronen und Defektelektronen ($m_{e,p}^*$) ist die Fermi-Energie des intrinsischen Halbleiters unabhängig von der Temperatur ($\ln 1=0$). Das Fermi-Niveau liegt dann genau mittig in der Energielücke. Dies ist jedoch in einem realen Kristall selten der Fall. Für $m_p^* > m_n^*$ wächst E_F linear mit steigender Temperatur an, und für $m_p^* < m_n^*$ sinkt E_F ab. Die Lage des Leitungs- und des Valenzbandes wurde bei diesen Betrachtungen als temperaturunabhängig angenommen.

Ein Halbleiter wird als dotiert bezeichnet, wenn Fremdatome von typischerweise 0,1-2 at% im Kristallgitter vorliegen. Als unmittelbare Folge davon existieren Energieniveaus nun auch innerhalb der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband. Befindet sich ein solcher Zustand, der zudem bei 0K besetzt und elektrisch neutral ist, dicht unterhalb der Leitungsbandkante (ca. 0,01-0,4 eV), wird von einem Donatorzustand N_D gesprochen. Ist der Halbleiter aus Atomen einer Art aufgebaut, wie es z.B. für einen Silizium-Einkristall der Fall ist, werden Donatorzustände durch Fremdatome höherer Wertigkeit gebildet, die ein zusätzlich vorhandenes, nicht für die Ausbildung einer chemischen Bindung im Silizium-Kristallgitter benötigtes, Valenzelektron besitzen. Befindet sich dagegen ein bei 0K unbesetzter oder neutraler Zustand dicht über der Valenzbandkante (ca. 0,01-0,4 eV), wird dieser Zustand als Akzeptorzustand N_A bezeichnet. Akzeptorzustände resultieren aus dem Einbau von Fremdatomen niedrigerer Wertigkeit. Je nach Anzahl dieser Donator- oder Akzeptor-Zustände im Kristall liegt nach einer Ionisierung der Donorzustände $N_D \rightarrow N_D^+ + e_{LB}^-$ bzw. einer Besetzungsreaktion der Akzeptorzustände: $N_A + e_{VB}^- \rightarrow N_A^- + h_{VB}^+$ eine Mehrheit an quasifreien Elektronen ($[n]$) im Leitungsband oder aber eine Mehrheit an quasifreien Defektelektronen ($[p]$) im Valenzband vor. Im erstgenannten Fall wird dann von einem n-Halbleiter (n-Leitung), im letztgenannten Fall dagegen von einem p-Halbleiter (p-Leitung) gesprochen. Es gilt jedoch auch für den n- bzw. p-dotierten Halbleiter die Neutralitätsbedingung, da die bei Raumtemperatur ionisierten Defektzustände (N_D^+ ; N_A^-) als einwertige Störstellen räumlich fixiert zurückbleiben. Es gilt daher:

$$[n] + N_A^- = [p] + N_D^+ \quad (3.8)$$

Aufgrund der nur geringen Ionisierungsenergie der Zwischenbandzustände von 0,01-0,4 eV ist die an Zahl quasifreier Ladungsträger im dotierten Halbleiter bei Raumtemperatur sehr viel größer als im intrinsischen Halbleiter.

Unter Annahme einer vereinfachten Neutralitätsbedingung mit $n_e = N_D^+$; $N_A = 0$ und $N_A^- = 0$

und unter Ausschluss einer Eigenleitung kann die Elektronendichte im Leitungsband und die Fermi-Energie eines n-Halbleiters wie folgt wiedergegeben werden [15][116]:

$$n_e \approx N_D^+ \quad ; \quad E_F = E_{LB} - k_B * T * \ln \frac{N_{LB}}{N_D^+} \quad (3.9)$$

Die Lage des Fermi-Niveaus im n-Halbleiter wird also durch die Anzahl an ionisierten Donatorzuständen (N_D^+) im Halbleiterkristall bestimmt.

3.1.3 Der Halbleiter unter Beleuchtung

a) Erzeugung von quasifreien Ladungsträgern durch Licht

Die Einwirkung von Licht auf einen Halbleiter spielt für seine elektronischen und photoelektrochemischen Eigenschaften eine entscheidende Rolle, da die Absorption von Photonen mit der Energie $E_{Photon} > E_G$ zur Ausbildung quasifreier Ladungsträger im Kristall führt. Dabei kann der Übergang eines Elektrons aus einem besetzten Zustand im Valenzband in einen leeren Zustand im Leitungsband ohne und mit einem Impuls-Eintrag durch ein Phonon (Gitterschwingung) erfolgen [1][102]. Im ersten Fall wird von einem direkten, im zweiten Fall dagegen von einem indirekten Band-Bandübergang gesprochen.

Die Wahrscheinlichkeit, mit der eine Absorption auftritt, ist abhängig von der Größe des Übergangsdipolmomentes (μ_{UA}) im Raumelement ξ , in dessen Berechnung die Zustandsdichte der besetzten (N_b) und unbesetzten Zustände (N_u) wie auch der Dipolcharakter der Ladungsumverteilung (μ_{LUV}) eingehen (Gl.: 3.10)[1].

$$\mu_{UA} = \int N_b * \mu_{LUV} * N_u * d\xi \quad (3.10)$$

Je ausgeprägter der Dipolcharakter der Ladungsumverteilung (zentrosymmetrisch oder asymmetrisch) und je größer die Zahl bzw. die Dichte der besetzten und unbesetzten Zustände im Kristall ist, desto stärker ist auch die Wechselwirkung des Halbleiterkristalls mit den Photonen (elektromagnetische Welle)[1]. Folglich steigt auch die Absorptionswahrscheinlichkeit bzw. die Absorptionsstärke an. Dies erklärt, warum die Absorptionsstärke eines Halbleiters materialspezifisch und zugleich auch von der Energie der Photonen abhängig ist. Es erklärt sich darin auch, warum direkte Übergänge in der Regel stärker absorbieren als indirekte und warum für die Anregung aus Defektzuständen eine sehr viel geringere Absorptionswahrscheinlichkeit vorliegt als für Band-Band-Übergänge.

Das Absorptionsverhalten von dünnen Halbleiterschichten kann durch die Exponentialfunktion in Gleichung 3.11 beschrieben werden [116]. Die exponentielle Intensitätsabnahme des in das Probenmaterial eindringenden Lichtstrahls wird dabei als Funktion des Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$ und der Schichtdicke d beschrieben (Gl. 3.11). Die Größe $\alpha(\lambda)$ steht dabei für die bereits eingeführte materialspezifische Absorptionswahrscheinlichkeit bzw. Absorptionsstärke.

$$\frac{I_\lambda}{I_{\lambda,0}} = e^{(-\alpha*d)} \quad (3.11)$$

Aus Gleichung 3.11 ergibt sich die Erzeugungs/Generationsrate $G(x)$ von Ladungsträgern in einem Halbleiter in Abhängigkeit des Photonenflusses an der Halbleiteroberfläche Φ_0 , des Absorptionskoeffizienten α und der Eindringtiefe x der Photonen zu:

$$G(x) = \Phi_0 * \alpha * e^{(-\alpha*x)} \quad (3.12)$$

Der in die Schicht eindringende Lichtstrahl erfährt dabei eine exponentielle Abschwächung.

b) Rekombination von Ladungsträgern

Die Rekombination von Ladungsträgern kann strahlend oder strahlungslos erfolgen [119]. Die direkte, strahlende Rekombination (Gl.: 3.13) ist der genaue Umkehrprozess der Absorption. Sie ist um so wahrscheinlicher, je größer die Dichte an Elektronen n_e und Defektelektronen n_p ist. Die Größe B_R in Gleichung 3.13 stellt eine Konstante dar. Weitere, strahlungslose Rekombinationsarten sind die Auger-Rekombination (Gl.: 3.14) und die Rekombination über Zwischenbandzustände (Gl.: 3.15). Bei der Auger-Rekombination wird die bei dem Übergang eines Elektrons vom Leitungs- in das Valenzband freiwerdende Energie von einem zweiten Elektron im Leitungsband aufgenommen und anschließend durch Stoßprozesse an das Kristallgitter abgegeben bzw. kommt es zur Auger-Elektronen Emission [119]. Da bei der Auger-Rekombination zwei Elektronen beteiligt sind, geht die Elektronendichte in Gleichung 3.14 gegenüber Gleichung 3.13 zum Quadrat ein. Die Rekombination über Zwischenbandzustände wurde besonders intensiv von W. Shockley, W.T. Read und R.N. Hall untersucht (SHR-Rekombination) [120]. Sie ist abhängig von der intrinsischen Ladungsträgerdichte n_i , von der Elektronen- n_e wie auch von der Defektelektronendichte n_p und von der Lebensdauer der Ladungsträger im Leitungs- $\tau_{0,n}$ bzw. im Valenzband $\tau_{0,p}$ wenn alle Defektzustände unbesetzt sind [119]. Die Größen n_e^T und n_p^T berücksichtigen die Elektronen- bzw. Defektelektronendichte als Funktion der Zustandsdichte in Leitungs- und Valenzband sowie in Abhängigkeit der energetischen Lage der Defektzustände E_{Trap} relativ zu den Energiebändern LB und VB: $n_e^T = N_{LB} * e^{\frac{E_{Trap} - E_{LB}}{k_B * T}}$; $n_p^T = N_{VB} * e^{\frac{E_{VB} - E_{Trap}}{k_B * T}}$. Die SHR-Rekombination (Gl.: 3.15) erreicht demnach ihr Maximum, wenn gilt: $n=p$ und $E_{Trap} = \frac{1}{2} * E_G$.

$$\text{Strahlende Rekombination} : R_e^S = R_p^S = B_R^S * n_e * n_p \quad (3.13)$$

$$\text{Auger - Rekombination} : R_e^{Auger} = B_R^{Auger} * n_e^2 * n_p \quad (3.14)$$

$$\text{SHR - Rekombination} : R_e^{SHR} = \frac{n_e * n_p - n_i^2}{\tau_{0,p} * (n_e + n_e^T) + \tau_{0,n} * (n_p + n_p^T)} \quad (3.15)$$

Die Rekombination an der Halbleiteroberfläche über Oberflächendefektzustände ist eine Spezialform der SHR-Rekombination. Oft ist gerade hier die Störstellendichte sehr groß, da den

Randatomen die jeweiligen Koordinationspartner fehlen und Adsorbate (z.B. O_2, H_2O) neue Zustände innerhalb der Bandlücke erzeugen können. Metalloxide sind davon besonders betroffen, da sie naturgemäß eine starke Wechselwirkung zu Sauerstoff und Wasser zeigen. In pn-Übergängen von Solarzellen können noch weitere Rekombinationsmechanismen, wie z.B. die Rekombination über Tunnelprozesse, auftreten, hierfür sei jedoch auf die Literatur verwiesen [119][121][122].

c) Quasi-Ferminiveaus

Da die Lage des Fermi-Energieniveaus aus der Gleichgewichtsverteilung der Elektronen auf die im Halbleiterkristall vorhandenen Zustände resultiert (Gl.: 3.7), kann bei einer starken Störung dieses Gleichgewichts kein einheitliches Fermi-Niveau mehr für Elektronen und Defektelektronen formuliert werden [102]. Bei Belichtung des Halbleiters erhöht sich beispielsweise die Ladungsträgerdichte um die Anzahl der photogenerierten Elektronen (n_e^*) und Defektelektronen (n_p^*), sodaß ihr Produkt dann nicht mehr der Eigenleitkonzentration n_i entspricht:

$$(n_e + n_e^*) * (n_p + n_p^*) > n_i^2 \quad (3.16)$$

Durch die Einführung von je einem Quasi-Ferminiveau für Elektronen (E_{Fn}^*) und Defektelektronen (E_{Fp}^*) wird angenommen, dass sich jede Ladungsträgerart für sich selbst im thermodynamischen Gleichgewicht zwischen Generation und Rekombination befindet:

$$E_{Fn}^* = E_{LB} - \ln \frac{N_{LB}}{n_e + n_e^*} \quad (3.17)$$

$$E_{Fp}^* = E_{VB} + \ln \frac{N_{VB}}{n_p + n_p^*} \quad (3.18)$$

Streng genommen fordert diese Bedingung jedoch, dass die Rekombination im Kristallinneren gegenüber der Rekombination auf der Kristalloberfläche dominiert [102]. Quasi-Ferminiveaus sind stark ortsabhängig. Je kleiner die Gleichgewichtsstörung ist, z.B. für den Abfall der Lichtintensität mit steigender Eindringtiefe, desto weiter nähern sich E_{Fn}^* und E_{Fp}^* wieder zu einem gemeinsamen Fermi-Niveau an. Aus Gleichung 3.17 und 3.18 wird ersichtlich, dass sich E_{Fn}^* für einen n-Halbleiter unter Beleuchtung ($E_{Photon} > E_G$) wenig ändert, da gilt: $n_e \gg n_e^*$, wohl aber dafür E_{Fp}^* , da gilt: $n_p^* \gg n_p$ [102]. Wird nun im folgenden in einem n-Halbleiter ein Elektronen-Transfer betrachtet, kann mit dem allgemeinen Ferminiveau gearbeitet werden. Wird jedoch der Transfer von Defektelektronen betrachtet, beschreibt nur das Quasi-Ferminiveau der Defektelektronen die Situation genau [102].

3.2 Ladungsträgertransport in Festkörpern

Soll der Ladungsträgertransport untersucht werden, muss zuerst nach der Art der Aktivierung des Ladungsträgerflusses (thermisch, photoinduziert) gefragt werden und ferner zwischen

der Art der wandernden Ladungsträgerart (Elektronen, Defektelektronen, Ionen) unterschieden werden. Wie bereits erwähnt, tragen vollständig besetzte Bänder nicht zum Ladungstransport bei, da es in ihnen keine bevorzugte Impulsrichtung für die Ladungsträger gibt. Liegen jedoch nach entsprechender Anregung quasifreie Elektronen im Leitungsband und Defektelektronen im Valenzband vor, kann eine bevorzugte Impulsrichtung resultieren aus i) dem Anlegen eines elektrischen Feldes (*Feldstrom*) und/oder ii) aus der Ausbildung eines räumlichen Konzentrationsgradienten (*Diffusionsstrom*). Ein Netto-Stromfluss durch den Kristall liegt dann vor, wenn Elektronen und Defektelektronen an unterschiedlichen Stellen im Kristall entnommen werden können. Der Gesamtstromfluss in einem Halbleiterkristall ohne Ionenleitung setzt sich aus der Summe der beiden Teilströmen: Feld- und Diffusionsstrom zusammen.

a) Der Feldstrom

Im elektrischen Feld wandern die Elektronen im Leitungsband zum Pluspol (Kathode) und die Defektelektronen im Valenzband zum Minuspol (Anode). Der Feldstrom (I_{Feld}) ist der Leitfähigkeit des Materials (σ) und der Größe des angelegten elektrischen Feldes (\bar{E}) proportional (Gl.: 3.19)[124].

$$I_{Feld}(\bar{E}) = \sigma * \bar{E} \quad (3.19)$$

Auf ihrem Weg durch das Gitter stoßen die Ladungsträger jedoch untereinander, mit schwingenden Atomrümpfen (akustische + optische Phononen) sowie mit neutralen und ionisierten Störstellen im Gitter zusammen. Der Transport der Ladungsträger erfährt einen Widerstand. Aus der Zeit zwischen 2 Stößen (mittlere Stoßzeit τ), der effektiven Masse der Ladungsträger im Kristall ($m_{e,p}^*$), der Elementarladung e_0 , der Dichte der dominierenden Ladungsträger (n-HL: n_e) und unter der Berücksichtigung eines geometrischen Formfaktors (FG= Länge/Fläche) kann die spezifische Leitfähigkeit σ_{spz} der Probe wie folgt berechnet werden [116][124]:

$$\sigma_{spz} = \frac{1}{FG} * \frac{n_e * e_0^2 * \tau}{m_e^*} = \frac{1}{R_{spz}} \quad (3.20)$$

Aus dem Kehrwert der spezifischen Leitfähigkeit ergibt sich der spezifische Widerstand R_{spz} . Für spätere Auswertungen ist es wichtig zu wissen, dass sich die in einer Probe vorhandenen Einzelwiderstände additiv zu einem Gesamtwiderstand zusammensetzen (Matthiesen-Regel)[116][118]. Der letztlich bei einer Leitfähigkeits- bzw. Widerstandsmessung erhaltene Wert setzt sich daher aus den Anteilen der eingangs erwähnten Streumechanismen (zusammengefasst in R_{HL}) und aus dem Widerstand an der Kontaktzone zu den Messfühlern ($R_{Kontakt}$) zusammen. Der Widerstand der Zuleitung zum Messgerät ist aufgrund der deutlich geringeren Größe in der Regel vernachlässigbar klein.

$$R = R_{HL} + R_{Kontakt} \quad (3.21)$$

Ein guter Kontakt bzw. ein kleiner Kontaktwiderstand (Ohmscher Kontakt) liegt vor, wenn ausreichend große Kontaktflächen existieren und wenn keine Schottky-Barrieren an der Grenzfläche ausgebildet werden (Kapitel 3.3.1). Mit Hilfe temperaturabhängiger Leitfähigkeitsmessungen können Aussagen über etwaig benötigte Aktivierungsenergien sowie über die Art des Ladungstransportes (Transport in den Energiebändern, Transport über Störstellen/ Hopping-Leitung) getroffen werden [116].

b) Der Diffusionsstrom

In Halbleiterkristallen kann eine Diffusion von Elektronen und Defektelektronen, wie auch von negativ bzw. positiv geladenen Ionen⁴ erfolgen. Ein Diffusionsstrom kann generell mit Hilfe des 1. Fickschen-Gesetzes beschrieben werden (Gl.: 3.22). Die Triebkraft für einen Diffusionsstrom resultiert aus einem räumlichen Konzentrationsgradienten und dem Bestreben des Systems einen Gleichgewichtszustand herzustellen. Ein solcher Gradient kann in einem Halbleiter z.B. durch räumlich unterschiedliche Temperaturen oder Beleuchtungsintensitäten hervorgerufen werden. Die Größe des Diffusionsstromes I_{Diff} ist proportional zum Produkt des Diffusionskoeffizienten der zu betrachtenden Ladungsträger ($D_{e,p}$, Materialkonstante, temperaturabhängig) und dem vorliegenden Gradienten in der Teilchen-Konzentration ($\frac{d[n]}{dx}$)[1][102][135]. Für eine eindimensionale Betrachtung in x-Richtung gilt:

$$I_{Diff} = -D_e * \frac{d[n]}{dx} \quad (3.22)$$

c) Besonderheiten im Ladungsträgertransport bei realen Halbleitern

Bei realen Halbleitern treten aufgrund von Gitterdefekten Unterbrechungen im periodischen Potentialfeld des Kristallgitters auf. Das für den Ladungstransport wichtige Leitungs- und Valenzband besitzt daraufhin Störstellen, die für die Elektronen bzw. Defektelektronen als Trap-Zustand (Falle) wirken können. Um die Ladungsträger aus den Trap-Zuständen zu befreien, ist eine thermische oder optische Aktivierung (direkter Störstellen-Bandübergang) und z.T. auch ein Impulsübertrag von einem Phonon (indirekter Störstellen-Bandübergang) notwendig. Sind die Energiebänder stark mit Störstellen durchsetzt, wie es z.B. bei teilkristallinen oder amorphen Halbleiterschichten der Fall ist, spricht man von einer *Hoppingleitung* [116]. Die Beweglichkeit der Ladungsträger im Kristall $\mu_{e,p}$ ist dann oft kleiner $0,1 \frac{cm^2}{Vs}$. Die Hoppingleitung muss 3-dimensional gedacht werden. Sollten sich in einer Richtung zu große Energiebarrieren für den Übergang eines Elektrons von einem lokalisierten, besetzten Zustand auf einen unbesetzten Nachbarzustand ergeben, kann durch einen „Umweg“ in eine andere Richtung der Ladungstransport oft trotzdem erfolgen. Liegen die Störstellenzustände innerhalb der Bandlücke, können sie als Donator- bzw. als Akzeptor-Zustand und als Rekombinationszentrum wirken (Kapitel 3.1.3). Letzteres verringert die Anzahl quasifreier Ladungsträger im Kristall stark.

⁴Für die in dieser Arbeit untersuchten oxidischen Halbleiterkristalle sind dafür Temperaturen weit $\gg 500 C^\circ$ notwendig.

Als *Korngrenzen* werden die Kontaktzonen von unterschiedlich zueinander orientierten Kristalliten bezeichnet. Der an diesen Stellen auftretende Bruch in der Periodizität des Kristallgitters führt zu einer lokalen Änderung der Raumladungsdichte und folglich zu einem veränderten Verlauf der Energiebänder (Abb.: 3.2). Ferner können Defekte an solchen Kristallitober-/ Grenzflächen durch ein Einfangen von Ladungsträgern die potentielle Energie der Oberfläche beeinflussen. Die Abbildung 3.2 zeigt das Energiebandschema des Korngrenzenmodells von J.Y.W. Seto für einen n-Halbleiter mit akzeptorartigen Oberflächendefektzuständen [125].

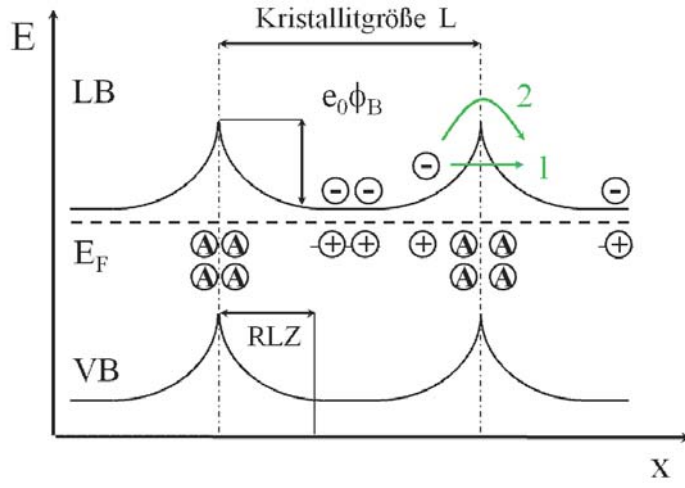


Abbildung 3.2: Korngrenzenmodell von J.Y.W. Seto für einen n-Halbleiters mit akzeptorartigen Oberflächendefektzuständen [125]. 1-Tunnelprozess, 2-Thermische Aktivierung.

Die zwischen den einzelnen Kristalliten vorliegenden Potentialbarrieren können die Ladungsträger durch thermische Anregung oder durch quantenmechanische Tunnelprozesse überwinden. Wird von einem thermischen Emissionsstrom ausgegangen, ergibt sich, nach Lösung der räumlichen Potentialverteilung an den Korngrenzen mit Hilfe der Poisson-Gleichung und unter der Annahme einer hohen Dotierkonzentration mit $L * n_e > Q_T$ für die Höhe der Potentialbarriere $\phi_{Barriere}$ nach J.Y.W. Seto [125]:

$$\phi_{Barriere} = \frac{e_0^2 * Q_T^2}{8 * \epsilon * n_e} \quad (3.23)$$

wobei L die Kristallitgröße, n_e die Ladungsträgerdichte an Elektronen; Q_T die Zahl der Defektzustände, e_0 die Elementarladung und ϵ die Dielektrizitätskonstante des Halbleiters ($\epsilon = \epsilon_{HL} * \epsilon_0$) darstellt. Ist die Anzahl und die Dichte an Korngrenzen in der Probe groß, wie es z.B. bei polykristallinen Schichten oft der Fall ist, können die Korngrenzen den Ladungsträgertransport dominieren [126]. Die letztlich in einem Experiment gemessene, effektive Ladungsträgerbeweglichkeit (μ_{eff}) setzt sich dann aus dem Produkt der Ladungsträgerbeweglichkeit innerhalb der Kristallite (μ_0) und der Aktivierungsenergie A_E , die zur Überwindung der Potentialbarrieren notwendig ist ($E_A = e^{(\frac{\phi_{Barriere}}{k_B * T})}$), zusammen [125][126].

$$\mu_{eff} = \mu_0 * e^{(\frac{\phi_{Barriere}}{k_B * T})} = \frac{e_0 * L}{\sqrt{2\Pi * m_e^* * k_B * T}} * e^{(\frac{\phi_{Barriere}}{k_B * T})} \quad (3.24)$$

Die Größe μ_0 kann durch ein Anfitzen der experimentell erhaltenen, temperaturabhängig gemessenen, Ladungsträgerbeweglichkeiten bestimmt werden (Kapitel 6.3.2). Die Größe μ_0 ist dabei von der Kristallitgröße L , der Elementarladung e_0 , der Temperatur T und von der effektiven Masse der Ladungsträger m_e^* (n-HL) abhängig. J. Werner hat das Model von Seto erweitert, indem er den Einfluss unterschiedlicher Kristallitgrößen auf die Ladungsträgerbeweglichkeit berücksichtigt hat [127].

In dieser Arbeit spielen Korngrenzen vor allem bei der Untersuchung polykristalliner Photoelektroden (Kapitel 5), bei den verwendeten Chalkopyrit-Solarzellen (Kapitel 6.1) und bei den reaktiv gesputterten Niob-dotierten Titanoxid-Schichten $Nb_xTi_{1-x}O_y$ (Kapitel 6.3) eine Rolle.

3.3 Ladungstransfer durch äußere Grenzflächen

Als äußere Grenzfläche wird die Kontaktzone zwischen zwei Medien unterschiedlichen Aggregatzustandes oder stark unterschiedlicher physikalischer Eigenschaften, wie z.B. zwischen einem Metall und einem Halbleiter, bezeichnet. Oft wird auch die Bezeichnung Heterokontakt verwendet. Die Austrittsarbeit (Φ), die Elektronenaffinität (χ) und das Fermi-Niveau (E_F) sind wichtige Größen, um Phänomene die typischerweise an solchen Grenzflächen auftreten, wie z.B. die Ausbildung von Raumladungszonen, beschreiben zu können [116]. Die Austrittsarbeit Φ gibt an, wieviel Energie notwendig ist, um ein Elektron aus dem Festkörper unendlich weit zu entfernen. Die Elektronenaffinität χ entspricht dagegen der Energie, die frei wird, wenn ein zusätzliches Elektron in den Atomverbund eingebaut wird. Beide Größen sind schematisch im linken Bild der Abbildung 3.3 für ein Metall und für einen Halbleiter dargestellt. Als einheitlicher Bezugspunkt dient die potentielle Energie eines Elektrons im Vakuum ($E_{vac}=0$).

3.3.1 Ideale Heterokontakte bei Photoelektroden und Solarzellen

a) Der Metall-Halbleiter Kontakt

Wird ein Metall mit einem Halbleiter in Kontakt gebracht, z.B. bei einer Photoelektrode mit metallischem Rückkontakt, fließen solange Ladungsträger durch die gemeinsame Grenzfläche bis sich die Fermi-Niveaus beider Festkörper aneinander angeglichen haben (re. Bild Abb.: 3.3). Alle Zustände gleicher Energie weisen dann eine einheitliche Besetzung vor (Annahme: keine Oberflächendipole vorhanden). Die diesen Gleichgewichtszustand aufrechterhaltende Potentialdifferenz wird als Diffusionsspannung bezeichnet.

Da im Normalfall im Halbleiter vielfach kleinere Ladungsträgerdichten vorliegen als im Metall, kommt es, je nach relativer Lage des Fermi-Niveaus des Metalls in Bezug auf das Fermi-Niveau des Halbleiters, zur Ausbildung einer *Verarmungsschicht*, einer *Akkumulationsschicht* oder einer *Inversionsschicht* im unmittelbaren Grenzgebiet des Halbleiters. Dieser Bereich wird als Raumladungszone (RLZ) bezeichnet. Der Potentialverlauf in der RLZ kann unter bestimmten Näherungen⁵ mit Hilfe der Poisson-Gleichung berechnet werden [116].

⁵Randbedingungen: keine freien Ladungsträger in der RLZ, quasineutrale Bereiche außerhalb der RLZ.

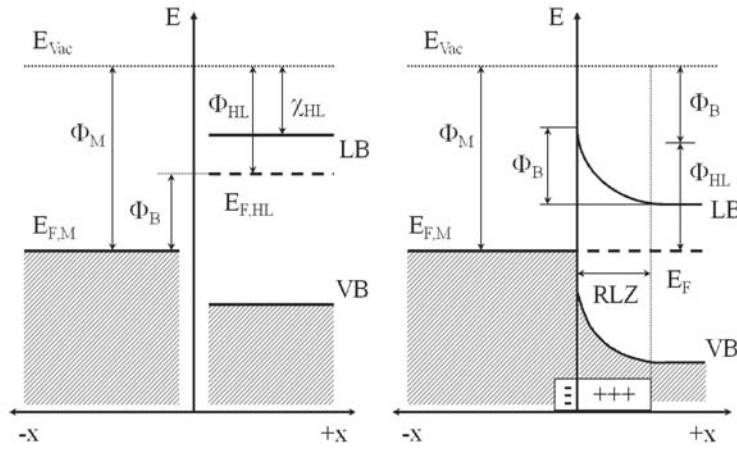


Abbildung 3.3: Links: Situation vor dem Kontakt mit Φ_M und Φ_{HL} als Austrittsarbeit des Metalls bzw. des n-Halbleiters. Rechts: Nach dem Kontakt kommt es zur Ausbildung einer Raumladungszone (RLZ) und einer Energiebarriere (Φ_B) im Halbleiter.

Für die Ausdehnung der RLZ (W) ergibt sich so für einen stark dotierten n-Halbleiters in Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des Halbleiters (ε_{HL}), der Dielektrizitätskonstante im Vakuum (ε_0), der Dichte an Donator-Zuständen im Halbleiter (N_D) und der Differenz zwischen Kontaktpotential $U_{Kontakt} = e_0 * (\Phi_M - \Phi_{HL})$ und einem etwaig extern zugeführten Potential (U_{extern}) folgende Gleichung:

$$W = \sqrt{\frac{2(\varepsilon_0 * \varepsilon_{HL})(U_{Kontakt} - U_{extern})}{e_0 * N_D}} \quad (3.25)$$

Für den Fall das die RLZ im Halbleiter negativ aufgeladen ist, d.h. Elektronen aus dem Metall in den Halbleiter übergegangen sind ($\Phi_{Me} < \Phi_{HL}$), liegt eine sogenannte *Akkumulationsschicht* vor. Die potentielle Energie der Elektronen im Leitungs- und im Valenzband hat sich erhöht. Ein Elektronentransfer durch die Grenzfläche Halbleiter:Metall ist dann ohne eine Aktivierungsenergie möglich. Im umgekehrten Fall, d.h. wenn Majoritätsladungsträger aus dem n-Halbleiter in das Metall übergehen ($\Phi_{Me} > \Phi_{HL}$), wird von einer *Verarmungsschicht* gesprochen (Abb.: 3.3). Die Randschicht des n-Halbleiters verarmt an quasifreien Elektronen, was zur Ausbildung einer positiv geladenen Raumladungszone führt und was die potentielle Energie der Elektronen im Leitungs- und im Valenzbandkante um den Betrag $-e_0 * (\Phi_{Me} - \Phi_{HL})$ positiv auf der absoluten Energieskala erhöht. Eine *Inversionsschicht* liegt vor, wenn die Kontaktzone im Halbleiter derart stark an Majoritätsladungsträgern verarmt, dass ihre Konzentration kleiner wird als die der Minoritätsladungsträger (n-HL: Defektelektronen). Die RLZ zeigt dann p-leitende Eigenschaften. Im Falle einer Verarmungsschicht ergibt sich für einen Elektronenübergang Halbleiter→Metall eine Energiebarriere der Höhe:

$$\Phi_B = \Phi_M - \chi_{HL} \quad (3.26)$$

Ein solcher Metall-Halbleiterkontakt verhält sich dadurch als Diode, d.h. er zeigt Strom gleichrichtende Eigenschaften. Es wird dann auch von einem Schottky-Kontakt gesprochen [116]. Da das Anlegen einer externen Spannung am Metall zu einer Verschiebung des Fermi-Niveaus

führt, kann, je nach Polung, die Energiebarriere zwischen Metall und Halbleiter vergrößert oder verkleinert werden. Der Stromfluss durch einen idealen Metall-Halbleiterkontakt in Abhängigkeit des externen Potentials kann durch die Schottky-Diodengleichung (Gl.: 3.27) beschrieben werden. Eine detaillierte Herleitung aus der Kontinuitätsgleichung findet sich in der Literatur [102][116]. Dem Ladungstransfer selbst liegt das Modell der thermischen Emission zu Grunde [116], d.h. nur die Elektronen, deren kinetische Energie zur Überwindung der Potentialbarriere ausreicht, tragen zum Stromfluss bei. Es ergibt sich für den Strom als Funktion der Temperatur (T), der Barrierenhöhe (ϕ_B) und des extern angelegten Potentials (U_{extern})[102]:

$$i_{(HL \rightarrow Me)} = A * T^2 * e^{-\left(\frac{e_0 * \phi_B}{k_B * T}\right)} * e^{\left(\frac{e_0 * U_{extern}}{k_B * T}\right)} \quad (3.27)$$

Die Größe A stellt die Richardson-Konstante dar ($A = \frac{4\pi * e_0 * m_e^* * k_B * T}{h^3}$). Dem Stromfluss aus dem Halbleiter in das Metall ist aus Gründen des thermodynamischen Gleichgewichts immer auch ein Stromfluss aus dem Metall in den Halbleiter entgegengerichtet. Im Gleichgewichtsfall und bei $U_{extern} = 0$ sind beide Ströme gleich groß. Nach Berücksichtigung der Fläche und Einführung der Austauschstromdichte (j_0) für den ersten Term von Gleichung 3.27 ergibt sich die Schottky-Diodengleichung nun zu:

$$j = j_0 * \left(e^{\frac{e_0 * U_{extern}}{k_B * T}} - 1 \right) \quad (3.28)$$

Es ist zu beachten, dass in dieser Gleichung die materialspezifischen Eigenschaften allein durch die in der Austauschstromdichte enthaltenen Größen Berücksichtigung finden. Durch Einführung eines Diodenfaktors (n_{Diode}) im Exponenten kann auch das Verhalten nicht-idealer Heterokontakte wieder gegeben werden. In Kapitel 4.3.2 wird darauf näher eingegangen werden.

b) Der Halbleiter-Elektrolyt Kontakt

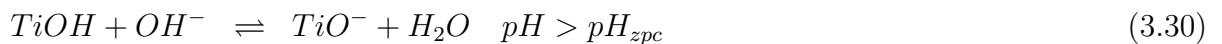
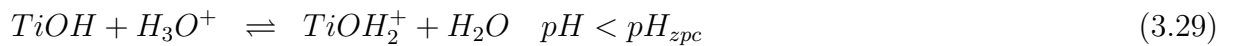
Auch im Fall des Halbleiter-Elektrolyt-Kontaktes führt ein Ladungstransfer durch die Grenzfläche zu einer Angleichung zwischen dem Fermi-Niveau des Halbleiters und dem Fermi-Niveau des dominierenden Redoxpaares im Elektrolyten [24][116]. Die RLZ des Halbleiters kann dabei erneut als Akkumulationsschicht, Verarmungsschicht oder Inversionsschicht vorliegen. Das externe Potential, dass notwendig ist, um die nach einem Kontakt zwischen Halbleiter und Elektrolyt etwaig aufgetretene Bandverbiegung wieder aufzuheben, wird als *Flachbandpotential* (U_{FB}) bezeichnet.

Je nach positiver oder negativer Aufladung der RLZ im Halbleiter kommt es auf der Elektrolytseite der Grenzfläche zur Anlagerung von entgegengesetzt geladenen Ionen (Redoxpaar, Leitsalz) und Dipol-tragenden Lösungsmittelmolekülen. Diese auch als *elektrochemische Doppelschicht* bezeichnete Grenzregion setzt sich aus der sogenannten Helmholtz-Schicht und der sogenannten Stern-Schicht zusammen. Innerhalb der Helmholtz-Schicht fällt das Potential aufgrund einer geordneten, dicht gepackten Mono-Lage an Ionen und Lösungsmittelmolekülen

linear mit steigendem Abstand zur Elektrode ab. Für die Stern-Schicht kommt es jedoch, bedingt durch den zunehmenden Einfluss der Wärmebewegung auf die Ionen im Elektrolyten was ferner zur Ausbildung einer diffusen Multischicht an Ionen und Lösungsmittelmolekülen führt, zu einem exponentiellen Abfall des Potentials mit steigendem Abstand zur Elektrode [24]. Die Summe aus linearem und exponentiellem Potentialabfall wird als Galvani-Spannung bezeichnet. Die Ausdehnung der elektrochemischen Doppelschicht ist von der Konzentration, der Größe und der Ladung der Ionen abhängig [24]. Da für gewöhnlich die Zahl freier Ionen im Elektrolyten mit $0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \simeq 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ deutlich größer ist als die Zahl freier Ladungsträger in einem nichtentarteten Halbleiter ($\approx 10^{13}-10^{18} \text{ cm}^{-3}$), ist auch die Ausdehnung der elektrochemischen Doppelschicht im Elektrolyten vielfach kleiner als die der RLZ im Halbleiter.

Eine Untersuchung der RLZ für Halbleiter:Elektrolyt-Grenzflächen kann u.a. mit Impedanzmessungen erfolgen, in der die Kapazität (C) der RLZ bei unterschiedlichen Spannungen und Wechselstromfrequenzen gemessen wird [24][102]. Aus der Auftragung der inversen Kapazität $\frac{1}{C^2}$ gegen die extern zugeführte Spannung ΔU_{extern} kann unter der Annahme, dass $\Delta U_{\text{extern}} = \Delta \phi_{HL}$, das Flachbandpotential⁶ des Halbleiters ($C = 0$, keine RLZ mehr) und ferner die absolute Lage seiner Leitungsband- und Valenzbandkante bestimmt werden [24][102].

Anhand des Flachbandpotentials U_{FB} soll auf eine Besonderheit des in dieser Arbeit besonders untersuchten n-Halbleiters TiO_2 in Kontakt mit wässrigen Lösungen eingegangen werden. Die Wechselwirkung zwischen Halbleiteroberfläche und dem polaren, protischen Lösungsmittel Wasser ist für diesen Halbleiter derart stark, dass das U_{FB} und damit die energetische Lage von Leitungs- und Valenzbandkante pH-Wert abhängig wird [102][128]. Der Grund dafür ist der amphotere Charakter der Metalloxydoberfläche, die sowohl positive, als auch negative Oberflächenladungen tragen kann (Gl.: 3.30). Der pH-Wert, an dem keine geladenen Oberflächenladungen an der Metalloxydoberfläche vorliegen, wird als Zero point of charge (pH_{zpc}) bezeichnet. Für TiO_2 -Oberflächen beträgt der pH_{zpc} typischerweise 4,5-6,7 (Tab.: 3.4). Für pH-Werte $< pH_{zpc}^{TiO_2}$ ist die TiO_2 -Oberfläche positiv aufgeladen (Gl.: 3.30), was eine Verringerung der potentiellen Energie der Elektronen im Valenz- und Leitungsband nach sich zieht und sich folglich in einer anodischen Verschiebung der Energiebänder auf der Energieskala äußert. Bereits eine Flächenladungsdichte von $1,5 * 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ reicht aus, um das Flachbandpotential und damit die Positionen der Energiebänder um $\sim 250 \text{ mV}$ zu verschieben⁷ [24][102].



Ist der pH-Wert des Elektrolyten dagegen $> pH_{zpc}^{TiO_2}$ bzw. stark basisch, ist die TiO_2 Oberfläche negativ aufgeladen und die Positionen der Energiebänder sind kathodisch auf der absoluten bzw.

⁶Mott-Schottky Plot; $\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2 * L_D}{\epsilon * \epsilon_0}\right)^2 * \left(\frac{e_0 * \Delta \phi_{HL}}{k_B * T} - 1\right)$ [24][102].

⁷ $N_{\text{Surface}} * e = Q_{\text{Surface}}$ und $q = C * U$ mit $C \approx 1 * 10^{-5} \frac{F}{\text{cm}^2}$

elektrochemischen Energieskala verschoben. Die pH-Wert abhängige Verschiebung der Bandpositionen erfolgt für ideale Oberflächen mit einem Nernst-Verhalten ($\pm 0,059 \frac{mV}{pH}$). Auch eine Beleuchtung des Halbleiters kann zu einer Verschiebung der Bandkantenpositionen führen, da wie bei der pH-Wert abhängigen Aufladung der Oberfläche eine etwaig auftretende Akkumulation einer Ladungsträgerart an der Oberfläche eine Veränderung der potentiellen Energie der Bänder verlangt. Dies tritt immer besonders dann auf, wenn für eine Ladungsträgerart stark verringerte Transfargeschwindigkeiten oder keine geeigneten Elektronendonatoren bzw. Elektronenakzeptoren im Elektrolyten vorliegen.

Zum Abschluss soll auf das Fermi-Niveau bzw. das chemische Potential eines Redoxpaares im Elektrolyten etwas näher eingegangen werden. Das chemische Potential für die elektrochemische Reaktion $Ox + e^- \rightarrow Red$ ergibt sich aus dem chemischen Standard-Potential μ_0 der Reaktion (Reaktion unter Standard-Bedingungen) und den im Elektrolyten vorliegenden Konzentration der oxidierten c_{Ox} und der reduzierten c_{Red} Spezies wie folgt [1][102]:

$$\mu = \mu_0 + k_B * T * \ln \frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \quad (3.31)$$

Um das chemische Potential μ in ein elektrochemisches Potential μ_{EL} zu überführen, wird die für einen Transport einer elektrischen Ladung im Potential φ zusätzlich aufzubringende bzw. frei werdende Arbeit durch die Addition des Terms $e_0 * \varphi$ berücksichtigt (Gl.: 3.32). Es ergibt sich so für μ_{EL} bzw. das Fermi-Niveau des Redoxpaares im Elektrolyten E_F^{EL} [1][102]:

$$\mu_{EL} = \mu + e_0 * \varphi = E_F^{EL} \quad (3.32)$$

c) Der pn-Heterokontakt in einer $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle

Das generelle Funktionsprinzip einer $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle sei zunächst am Beispiel eines Homo-pn-Übergangs erklärt (links, Abb.: 3.4), in dem n- und p-Halbleiter aus ein und demselben Material bestehen. Erst im Anschluss sei auf die Besonderheiten des Hetero-pn-Übergangs innerhalb der $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle eingegangen (rechts, Abb.: 3.4). Wie im linken Bild der Abbildung 3.4 gezeigt, wandern aufgrund der unterschiedlichen Lage der Fermi-Niveaus nach einem Kontakt zwischen p- und n-Halbleiter Defektelektronen aus dem Grenzgebiet des p-Halbleiters (Majoritätsladungsträger) in das Grenzgebiet des n-Halbleiters, wo sie nunmehr als Minoritätsladungsträger einer starken Rekombination unterworfen sind. Dieser Ladungsträgerfluss wird auch als Defektelektronen-Rekombinationsstrom bezeichnet j_{pR} . Auch für die Elektronen die aus dem n-Halbleiter in das Grenzgebiet des p-Halbleiter wandern kommt es zu einer starken Rekombination (j_{nR} -Strom). In der Folge verarmen die Grenzregionen beiderseits der Kontaktzone an quasifreien Ladungsträgern. Da jedoch die ionisierten Dotierzustände als räumlich fixierte Ladungen zurück bleiben (Kapitel 3.1.2), ist die RLZ im n-Halbleiter nun positiv und die RLZ im p-Halbleiter nun negativ geladen.

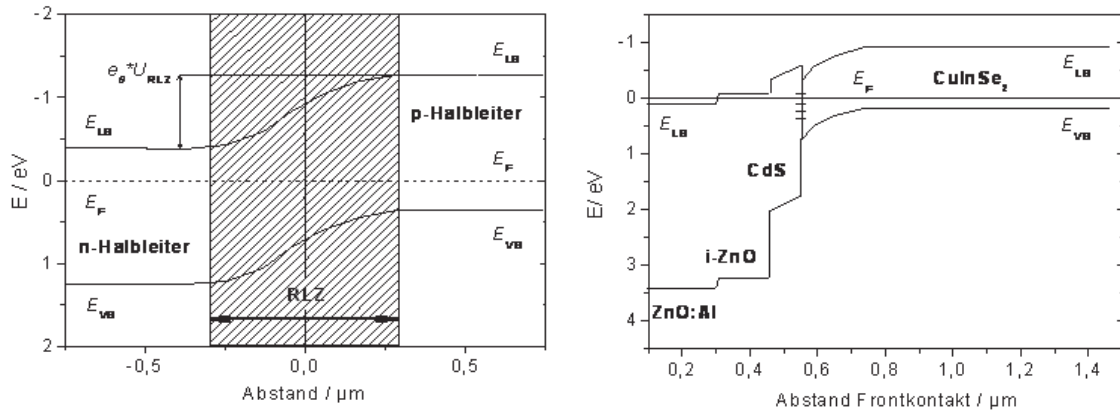


Abbildung 3.4: Links: Energiebanddiagramm eines idealen Homo-pn-Übergangs im thermodynamischen Gleichgewicht. Rechts: Hetero-pn-Übergang einer $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ -Solarzelle nach R. Klenk et al [129]. RLZ-Raumladungszone, Al:ZnO-Aluminium-dotiertes Zinkoxid, i-ZnO-intrinsic-dotiertes Zinkoxid, CdS-Cadmiumsulfid (Schichtdicken nicht maßstabsgetreu).

Das daraus resultierende elektrische Feld bedingt einen sogenannten Driftstrom aus thermisch im n- bzw. p-Halbleiter angeregten Minoritätsladungsträgern. Dieser ist dem Diffusionsstrom entgegen gerichtet. Für den eindimensionalen Fall mit der Raumrichtung x ergeben sich für den Stromfluss an Elektronen i_n bzw. an Defektelektronen i_p folgende Gleichungen:

$$i_n = e_0 * D_n * \frac{\delta n_e}{\delta x} + e_0 * n_e * \mu_e * \bar{E}_x \quad (3.33)$$

$$i_p = e_0 * D_p * \frac{\delta n_p}{\delta x} - e_0 * n_p * \mu_p * \bar{E}_x \quad (3.34)$$

Der jeweils erste Term steht für den Diffusionsstrom, mit dem Diffusionskoeffizienten D und dem Ladungsträger-Konzentrationsgradient $\frac{\delta n_{e,p}}{\delta x}$, während der jeweils zweite Term in den Gleichungen 3.33 und 3.34 für den Driftstrom mit der jeweiligen Ladungsträgerdichte $n_{e,p}$, der jeweiligen Ladungsträgerbeweglichkeit $\mu_{e,p}$ und dem elektrischen Feld \bar{E}_x steht. Im Dunkeln und ohne das Anlegen einer externen Spannung befinden sich die Ströme i_n und i_p im Gleichgewicht miteinander.

Dieses Gleichgewicht kann jedoch durch das Anlegen einer externen Spannung oder durch die Beleuchtung des pn-Überganges mit Licht der Energie $E_{\text{Photon}} > E_G$ gestört werden. Die aus diesen Störungen des Gleichgewichtes resultierenden Änderungen werden im folgenden anhand der in Abbildung 3.5 dargestellten Strom-Spannungskennlinien eines unbeleuchteten und eines beleuchteten pn-Überganges (Solarzelle) näher erläutert. Wird im Dunkeln eine negative Spannung an den pn-Übergang angelegt (\ominus Pol p-HL; \oplus Pol n-HL), steigen die Energiebarrieren für die Diffusionsströme aufgrund einer negativen bzw. positiven Verschiebung der Fermi-Energien im p- bzw. n-Halbleiter weiter an. Folglich verringern sich die Diffusionsströme, während die Driftströme (Generationsströme) idealerweise nicht von der externen Spannung beeinflusst werden. Demzufolge fließt durch den pn-Übergang nur ein äußerst kleiner Strom, der im folgenden

als Sperrsättigungsstromdichte bezeichnet wird (j_0 , Bereich I in Abb.: 3.5). Nur bei extrem starker, negativer Polarisierung kann es zu Ladungsdurchbrüchen durch die Energiebarrieren und damit zu einem signifikanten Stromfluss durch den pn-Übergang kommen (Zeener-Effekt, Avelanche-Durchbruch [116][119]). Wird im Dunkeln dagegen eine positive Spannung angelegt ($U_{extern} > 0$), kommt es zu einer Verringerung der Energiebarrieren für die Diffusionsströme und aufgrund der Injektion von Majoritätsladungsträgern in den p- bzw. n-Halbleiter zu einer Verkleinerung der Ausdehnung der RLZ (Gl.: 3.25). Wird eine bestimmte Spannung überschritten, beginnen die Diffusionsströme deutlich gegenüber den Driftströmen zu dominieren. Der pn-Übergang wird leitend (Bereich III in Abb.: 3.5).

Die potentialabhängige Gesamt-Stromflussdichte durch die pn-Grenzfläche kann aus der Summe der Teilströme von Elektronen und Defektelektronen unter den nachfolgend aufgeführten Annahmen mit der Schottky-Gleichung (Gl.: 3.28) beschrieben werden:

$$j = j_n + j_p = \frac{e_0 * D_n * n_{p0}}{L_n} + \frac{e_0 * D_p * p_{n0}}{L_p} * [e^{(\frac{e_0 * U_{extern}}{n_{Diode} * k_B * T})} - 1] \quad (3.35)$$

$$j = j_0 * [e^{(\frac{e_0 * U_{extern}}{n_{Diode} * k_B * T})} - 1] \quad (3.36)$$

wobei die Größen n_{p0} und p_{n0} die Elektronendichte im p-Halbleiter bzw. die Defektelektronendichte im n-Halbleiter unter Dunkel-Bedingungen beschreiben, n_{Diode} als Diodenfaktor die Güte des Diodenverhaltens wiedergibt und $L_{n,p}$ die Diffusionslänge⁸ der jeweiligen Ladungsträgerart beschreibt. Folgende Annahmen wurden bezüglich der Ableitung von Gleichung 3.36 aus der Kontinuitätsgleichung und der Auswahl der dafür notwendigen Grenzbedingungen getroffen: 1.) der n- bzw. der p-HL sind außerhalb der RLZ neutral; 2.) für die thermische Generation von Ladungsträgern gilt die Boltzmannverteilung (Annahme: n-Halbleiter: $n_e = N_D * e^{(e_0 * U_{extern} / k_B * T)}$); 3.) „Steady state“-Bedingungen und es gilt ferner für die Ladungsträger das Massenwirkungsgesetz (Masseerhalt) und 4.) es erfolgt keine Generation oder Rekombination von Ladungsträgern innerhalb der RLZ [102][116].

Unter Beleuchtung addiert sich zu der Zahl der thermisch in den Halbleitern generierten Ladungsträger die Zahl der photogenerierten Ladungsträger. Die Größe der Driftströme steigt an und es fließt für externe Spannungen $U_{extern} < U_{OC}$ (U_{OC} -Leerlaufspannung der Solarzelle) ein Photostrom j_{photo} durch den pn-Kontakt. Unter der Annahme dass das Superpositionsprinzip gilt kann der Photostrom einfach zur Gleichung 3.36 addiert werden. Es ergibt sich:

$$j = j_0 * [e^{(\frac{e_0 * U_{extern}}{n_{Diode} * k_B * T})} - 1] - j_{photo} \quad (3.37)$$

Da sich bei positiven Spannungen die Energiebarrieren für die Rekombinationsströme auch unter Beleuchtung abbauen, dominieren diese für Spannungen $U_{extern} > U_{OC}$ wieder den Gesamtstromfluss (Bereich III in Abb.: 3.5). Das in Gleichung 3.37 zu Grunde gelegte Superpositionsprinzip der Ströme ist jedoch nur dann gültig, wenn der Photostrom unabhängig vom externen

⁸Diffusionslänge Elektronen bzw. Defektelektronen: $L_{n,p} = \sqrt{D_{n,p} * \tau_{n,p}}$; τ -Lebensdauer Elektronen bzw. Defektelektronen [116].

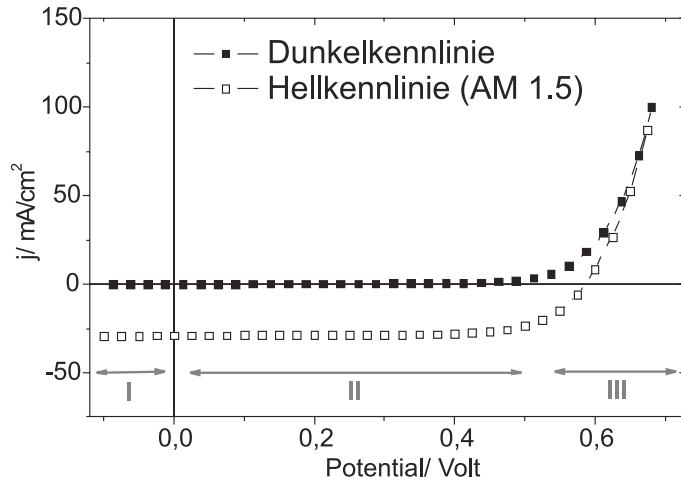


Abbildung 3.5: Dunkel- und Hellkennlinie einer $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle. Die markierten Bereiche I-III werden im Text näher erläutert.

Potential ist und wenn die Rekombinationsprozesse im pn-Übergang von der Beleuchtung mit Licht nicht beeinflusst werden. Die in dieser Arbeit verwendeten $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen besitzen jedoch keinen Homo- sondern einen Hetero-pn-Übergang. Das heißt n- und p-Halbleiter bestehen aus unterschiedlichen Materialien (re., Abb.: 3.4). Als n-Halbleiter wird in der Regel Aluminium- oder Gallium-dotiertes Zinkoxid verwendet ($Al:ZnO$: $n_e \approx 5 \cdot 10^{19} - 5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, Tab.: 6.6), das zugleich auch als transparente Frontelektrode der Solarzelle fungiert [123][126]. Da die Ladungsträgerdichte im p-Halbleiter Kupfer-Indium,Gallium-Diselenid $Cu(In, Ga)Se_2$ mit $n_p \approx 5 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ deutlich kleiner als im Zinkoxid ist, ist die Ausdehnung RLZ im n-Halbleiter relativ klein und im p-Halbleiter außerordentlich groß [121]. Daher wird der p-Halbleiter in solchen, als n^+p bezeichneten Übergängen, auch als Absorber bezeichnet. Wird nun durch die Bestrahlung mit Licht im Absorber ein Elektron-Lochpaar erzeugt, kann dieses nach einer Diffusion in die RLZ des pn-Heterokontaktes durch das dort vorhandene interne elektrische Feld getrennt werden und folglich zum Photostrom der Solarzelle beitragen. Jedes Elektron-Lochpaar das vorher rekombiniert (Kapitel 3.1.3) geht dagegen für den Photostrom der Solarzelle verloren.

Um einen möglichst ungestörten Elektronentransport vom Leitungsband des $Cu(InGa)Se_2$ in das Leitungsband des ZnO zu erreichen, ist im Idealfall ein barriereloser Übergang erwünscht. Aber aufgrund der großen Unterschiede in den Kristallgittern zwischen n- und p-Halbleiter und aufgrund der Gegenwart von Oberflächendefekten und Oberflächenladungen kommt es zu mehr oder weniger stark ausgeprägten Diskontinuitäten zwischen den Leitungs- und Valenzbändern beider Komponenten (siehe auch Abb.: 3.4). Durch das Einbringen verschiedener Zwischenschichten, wie z.B. Cadmiumsulfid (CdS) und intrinsisch-dotiertes Zinkoxid (i-ZnO) kann jedoch eine stufenförmige „Bandanpassung“ erfolgen (Abb.: 3.4). Die Leitungsband-Diskontinuitäten zwischen CdS und $Cu(In, Ga)Se_2$ und CdS und i-ZnO wurden von C. Kaufmann mit: $-0,3 \pm 0,01 \text{ eV}$ bzw. $0,3 \pm 0,1 \text{ eV}$ angegeben [123]. Der daraus zwischen Absorber- und CdS-Schicht resultierende Energiebandversatz⁹ wird im folgenden als „Spikes“ bezeichnet, während der resultierende Energiebandversatz zwischen CdS- und i-ZnO-Schicht als „Cliff“ bezeichnet

⁹Es ergeben sich zwei Möglichkeiten. a) Spike: Barriere im Leitungsband zwischen HL-1 und HL-2; b) Cliff: Ausbildung einer Stufe bzw. Absatzes zwischen HL-1 und HL-2.

wird (Abb.: 3.4)[129]. Ein Cliff in einem pn-Übergang eröffnet den Majoritätsladungsträgern im n- und p-Halbleiter einen neuen zusätzlichen Rekombinationspfad und verringert damit i.d.R. die Zahl an photogenerierten Ladungsträgern die den Front bzw. den Rückkontakt erreichen können. Ferner sinkt die Leerlaufspannung der Solarzelle. Wie bereits in Kapitel 3.1.3 dargestellt, ist die Rekombinationswahrscheinlichkeit über Zwischenbandzustände (SHR-Rekombination) besonders hoch, wenn sich die Zustände mittig der Bandlücke befinden. Ein Spike mit einer kleinen Energiebarriere ($<0,5$ eV) hat dagegen keinen negativen Einfluss auf die Leistung der Solarzelle (Abb.: 3.4). Thermisch aktiviert können die Ladungsträger die Barriere leicht durchtunneln. Die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination über Oberflächenzustände an der Grenzfläche wird sogar verringert. Große energetische Abstände erhöhen jedoch den seriellen Widerstand der Solarzelle und verringern damit ihren Füll-Faktor und letztlich ihren Wirkungsgrad (Kapitel 4.3.2). Spikes können außerdem eine spannungsabhängige Photostromsammlung bedingen [129].

Der CdS-Schicht fallen neben der Anpassung der Leitungsbänder zwischen n- und p-Halbleiter noch weitere Aufgabe zu. Aufgrund ihrer geringen Leitfähigkeit von nur $0,05 - 0,005 \Omega^{-1}cm^{-1}$ kann sie Kurzschlüsse zwischen Front- und Rückkontakt (Molybdän, Kapitel 6.1) verhindern [123]. Ferner wird diskutiert, dass das CdS selbst bzw. der naßchemische CdS-Abscheidungsschritt selbst, die Ausbildung einer Inversionsschicht an der Oberfläche des Absorbers fördert [123]. Da innerhalb dieser Inversionszone die Defektelektronen im p-Halbleiter zu Minoritätsladungsträgern werden, ist ihre Rekombination mit Elektronen im Leitungsband von CdS bzw. ZnO verringert. Auch der intrinsisch dotierten ZnO-Schicht kommt eine Doppelrolle zu. Sie kann bei wesentlich geringeren Sputterleistungen abgeschieden werden als die dotierte ZnO-Schicht, was Gitterstörungen in der Absorberschicht durch das Plasma im Sputterprozess verhindert (siehe auch Kapitel 6.3.1) und sie wirkt zudem als Diffusionsbarriere für Gallium- bzw. Aluminiumionen [123].

3.3.2 Besonderheiten realer Heterokontakte

Das bisher beschriebene, ideale Verhalten von Grenzflächen entspricht oft nicht der Realität im Experiment. So führen z.B. Defektzustände an der Oberfläche oder im Volumen des Festkörpers zu lokalen Abweichungen in den Ladungsträgerdichten und zu Diskontinuitäten in den Bandverläufen. Im folgenden soll auf einige Phänomene realer Heterokontakte näher eingegangen werden.

a) Fermilevel-Pinning

Wenn die Zahl an Grenzflächendefekten im Halbleiter die Größenordnung der thermisch bzw. photoangeregten quasifreien Ladungsträger im Bereich der Oberfläche erreicht, wird das Fermi-niveau des Halbleiters nur noch und ausschließlich durch die Lage und das Verhalten dieser Grenzflächenzustände bestimmt. Das Fermi-niveau wird dann als gepinnt = festgesetzt bezeichnet. Für einen n-Halbleiter können Akzeptor-ähnliche Defektzustände ein solches Pin-

ning hervorrufen (p-HL: Donator-ähnliche Defektzustände). Wie in Abbildung 3.6 exemplarisch für einen n-Halbleiter gezeigt, bewirkt der Einfang von Elektronen durch die akzeptorähnlichen Defektzustände eine Verarmung quasifreier Leitungsband-Elektronen im Bereich der Oberfläche. Als Folge davon kommt es bereits vor einer Kontaktbildung mit einem anderen Medium, z.B. einem Metall, zu einer Bandverbiegung und zur Ausbildung einer Raumladungszone. Die Höhe der Potentialbarriere für einen Elektronenübergang Halbleiter-Metall wird daher unabhängig von der Austrittsarbeit des Metalls. In diesem Fall liegt dann kein Schottky, sondern ein sogenannter Bardeen-Kontakt vor. Oft zeigen Halbleiter mit einem hohen kovalenten Bindungsanteil eine Tendenz zum Fermilevel-Pinning.

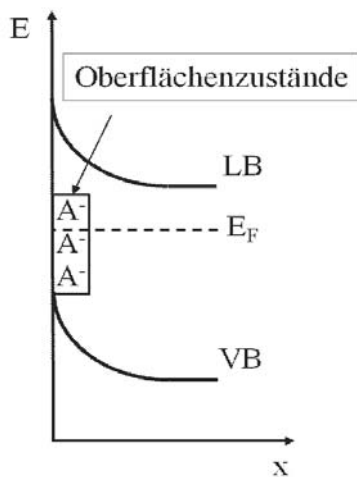


Abbildung 3.6: Fermilevel-Pinning an der Oberfläche eines n-Halbleiters mit akzeptorartigen Defektzuständen ($A + e_{LB}^- \rightarrow A^-$). Bereits vor einem Kontakt mit einem anderen Halbleiter oder einem Metall kommt es zur Ausbildung einer oberflächennahen Raumladungzone.

b) Grenzflächenverhalten nanoskopischer Elektroden

Den bisher in Kapitel 3.3.1 vorgestellten allgemeinen Eigenschaften des Halbleiter-Elektrolyt-Kontaktes liegt ein makroskopisch ausgedehnter Halbleiter zu Grunde, in dem die Ausdehnung der Raumladungszone (RLZ) nur ein Bruchteil der räumlichen Ausdehnung des Halbleiterkristalls beträgt. Dies ist für nano- und mesoporöse Halbleiterelektroden jedoch nicht der Fall. Solche, oftmals auch als nanoskopische Elektroden bezeichnete Systeme sind als ein poröses Netzwerk zusammengesetzter Nanopartikel von 2-100 nm Durchmesser zu verstehen, für die gilt, dass alle Halbleiterkristallite mehr oder weniger vollständig vom Elektrolyt umgeben sind. Nun ergibt sich nach Gleichung 3.25 für die Ausdehnung der RLZ in einem makroskopischen TiO_2 -Kristalls¹⁰ ein Wert von rund 130 nm. Daraus folgt zwangsläufig, dass die RLZ in einer nanoporösen TiO_2 -Elektroden mit Kristallitgrößen ≤ 260 nm nicht ihre volle Ausdehnung erreichen kann (Abb.: 3.7). Folglich ist auch der Potentialabfall in den jeweiligen Halbleiterpartikeln viel geringer als in einer makroskopischen, kompakten TiO_2 -Elektrode. Dies bedingt, dass die Ladungstrennung durch eine unterschiedliche Reaktions- und Diffusionskinetik eine viel größere Bedeutung für die photoelektrochemische Reaktivität der Halbleiteroberfläche erfährt, als es für makroskopische Elektroden der Fall wäre.

¹⁰Gleichung 3.25 mit $\epsilon_{HL} = 31$, $N_D = 1 * 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $U_{extern} = 0,5 \text{ V}$ (Tab.: 3.4)

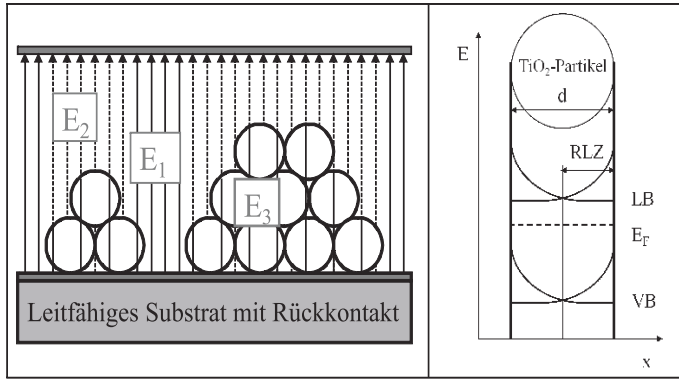


Abbildung 3.7: Links: Heterogenität des elektrischen Feldes zwischen Rückkontakt, nanoporöser Halbleiterschicht und Gegenelektrode. Rechts: Beeinträchtigung der Ausdehnung der Raumladungzone (RLZ) in einem Halbleiter-Nanopartikel mit kleinem Durchmesser (d).

Für die nanoporösen Elektroden liegt es aus den zuvor genannten Gründen ebenfalls nahe, dass die Eindringtiefe des externen elektrischen Feldes in den Halbleiter geringer und die Stärke des elektrischen Feldes heterogener ist als in kompakten makroskopischen Halbleiterelektroden ($E_1 \neq E_2 \neq E_3$; Abb.: 3.7).

3.3.3 Die Elektronentransfer-Theorie nach H. Gerischer

In dem von H. Gerischer vorgeschlagenen Modell beruht der Mechanismus des Ladungstransfers durch die Halbleiter:Elektrolyt-Grenzfläche auf einen Tunnelprozess [102][130]. Tunnelprozesse benötigen keine Aktivierungsenergie und sie erfolgen strahlungs- wie auch impulslos. Das Modell ist in der Lage, viele in der Elektrochemie empirisch gefundene Zusammenhänge, wie z.B. den Einfluss von Lösungsmitteln, der Elektrolyt-Temperatur, der Adsorptionsstärke des Redoxpaares sowie die Auswirkungen einer Polarisation der Elektrode auf die Reaktionsgeschwindigkeit, zu erklären. Das Gerischer-Modell unterscheidet sich von der, aus rein thermodynamischen Größen wie der Freien Energie und dem Konzept des aktivierten Überganges abgeleiteten, Marcus-Theorie [102][131] durch die Verwendung bekannter Gesetzmäßigkeiten aus der Halbleiterphysik, wie z.B. der Fermi-Energie und Zustandsdichtefunktionen im Halbleiter. Da Tunnelprozesse nur zwischen Quantenzuständen gleicher Energie möglich sind, ist für die Berechnung der Tunnelwahrscheinlichkeit und damit der Ladungstransfergeschwindigkeit die Anzahl der sich energetisch entsprechenden besetzten und unbesetzten Quantenzustände beiderseits der Phasengrenze von Belang. Auf die Bestimmung der Dichte an besetzten Zuständen im Leitungsband (N_b) und der Dichte an unbesetzten Zuständen im Valenzband (N_v) sowie ihre jeweilige Abhängigkeit von der Fermi-Gleichgewichtsverteilung der Ladungsträger im Halbleiter wurde bereits in Kapitel 3.1 eingegangen. Die im Elektrolyt vorliegende Zustandsdichte des solvatisierten Redoxpaares: $M^{z+} * aq = D_{Red}$ und $M^{(z+1)+} * aq = D_{Ox}$ setzt sich nach H. Gerischer aus der Konzentration der oxidierten c_{Ox} und der Konzentration der reduziert vorliegenden Ionenspezies c_{Red} sowie der Stärke ihrer Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekülen wie folgt zusammen:

$$D_{Ox}(dE) = c_{Ox} * W_{Ox} * dE \quad D_{Red}(dE) = c_{Red} * W_{Red} * dE \quad (3.38)$$

Die Wechselwirkung der Ionenspezies mit den Lösungsmittelmolekülen wird im Gerischer-Modell durch eine gausförmige Verteilungsfunktion der potentiellen Energie der möglichen Zustände berücksichtigt (W_{Ox}, W_{Red}) und später durch die Einführung des Parameters der Reorganisationsenergie λ_R wiedergegeben [102][130]. Die folgenden Betrachtungen gehen von einem Gleichgewichtszustand zwischen Halbleiter und Elektrolyt aus, in dem sich die Fermi-Niveaus beider Systeme aneinander angeglichen haben (Kapitel 3.3.1). Die Wahrscheinlichkeit für den Übergang eines Elektrons aus dem Halbleiter in den Elektrolyten (=kathodischer Strom, i_-) ergibt sich nun aus dem Produkt der Zahl der besetzten Zustände im Halbleiter (N_b) und der Zahl der unbesetzten Zustände gleicher Energie im Elektrolyten (D_{Ox}). Es folgt für den Stromfluss einer Reduktions (i_-) bzw. einer Oxidationsreaktion (i_+) an der Halbleiter-Oberfläche unter Einführung des Proportionalitätsfaktors der mittleren Übergangsfrequenz $\nu(E)$:

$$i_-(E)dE = e * \nu^-(E, \Delta\varphi_0) * N_b(E, \Delta\varphi_0) * f(E - E_F) * D_{Ox}(E)dE \quad (3.39)$$

$$i_+(E)dE = e * \nu^+(E, \Delta\varphi_0) * N_u(E, \Delta\varphi_0) * f(E_F - E) * D_{Red}(E)dE \quad (3.40)$$

Im Gleichgewichtszustand gilt: $E_F = E_F^{EL}$ und $i_+ = i_-$. Für die Betrachtung von Halbleiterelektroden ist es sinnvoll den Ladungstransfer über den Fluss von Ladungsträgern über das Valenzband (i_{VB}) und über das Leitungsband (i_{LB}) zu beschreiben. Denn nur hier liegen große Zustandsdichten und damit hohe Übergangswahrscheinlichkeiten vor. Es ist dabei jedoch zu beachten, dass sich jeweils sowohl für das Leitungs-, als auch für das Valenzband anodische und kathodische Ströme einstellen können (i_{LB}^+ und i_{LB}^- siehe Abb.: 3.8).

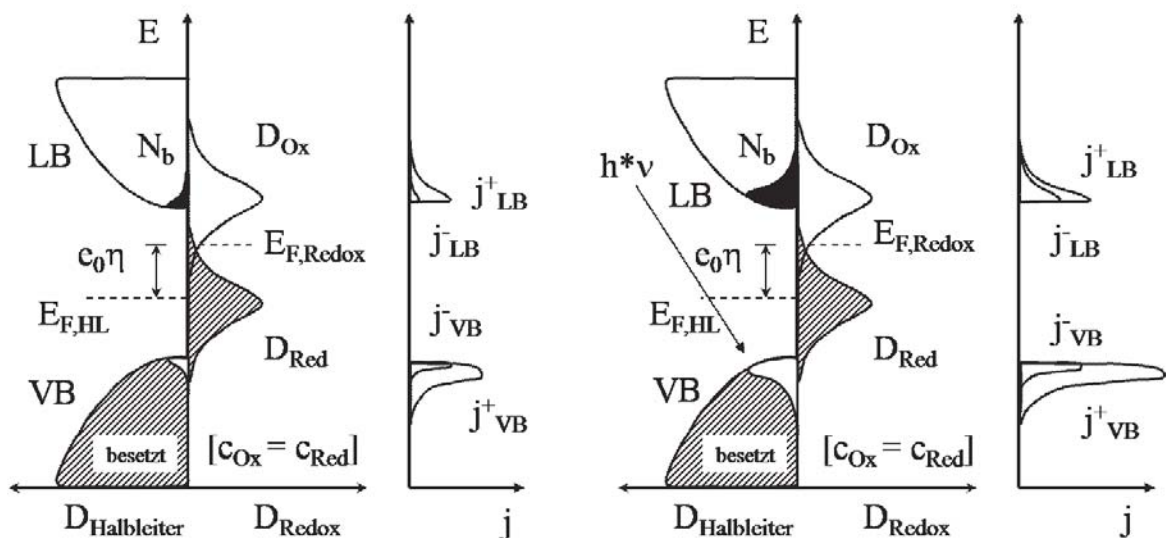


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der besetzten und unbesetzten Zustände ($D_{Ox,Red}, N_b$) in Kombination mit den möglichen Austauschstromdichten (j_{VB}^+ und j_{LB}^-) zwischen einem thermisch (links) und einem optisch angeregten Halbleiter (rechts) in Gegenwart eines Redoxpaares im Elektrolyten [130].

Dem Einfluss einer Polarisierung auf die Teilströme des Valenz- und Leitungsbandes im Halbleiter wird durch die Einführung einer Überspannung (η^*) zum Fermi-Niveau Rechnung getragen [130]. Nach Integration der Gleichung 3.40 über den betrachteten Energiebereich (dE) sowie mehreren Umformungen und dem Einsetzen einer Ladungstransferkonstante k_{LB} und der aus Zustandsdichte N_{LB} und Fermi-Funktion gewonnenen Oberflächen-Elektronendichte N_s ergeben sich exemplarisch für die Ströme über das Leitungsband [102]:

$$i_{LB}^- = e_0 * k_{LB}^- * N_s * c_{Ox} * e^{\left(\frac{-(E_{LB} - E_F^{EL} + \lambda_R)^2}{4k_B * T * \lambda_R}\right)} \quad (3.41)$$

$$i_{LB}^+ = e_0 * k_{LB}^+ * N_{LB} * c_{Red} * e^{\left(\frac{-(E_{LB} - E_F^{EL} - \lambda_R)^2}{4k_B * T * \lambda_R}\right)} \quad (3.42)$$

Analog dazu kann mit den Teilströmen über das Valenzband verfahren werden. Es ist jedoch zu beachten, dass in diesem Modell aufgrund der Abhängigkeit der Oberflächen-Elektronendichte N_s von dem Potentialabfall in der RLZ nur der kathodische Ladungstransport über das Leitungsband potentialabhängig ist. Gleiches gilt für den anodischen Strom über das Valenzband des Halbleiters [130][102].

Das Gerischer-Modell gibt ein Verständnis für die Abhängigkeiten des Elektronentransfers zwischen einem Halbleiter und einem Redoxpaar im Elektrolyten. Es wird jedoch nicht auf die Besonderheiten eines beleuchteten Halbleiters eingegangen, für dessen Beschreibung die Berücksichtigung neuer Größen wie z.B. der Photonenflussdichte, der Eindringtiefe des Lichtes, die Rekombinationsgeschwindigkeit und die Diffusionslänge der Ladungsträger notwendig wird. Zwei Modelle die auch diese Punkte berücksichtigten werden in Kapitel 3.4.2 vorgestellt.

3.4 Photochemische Prozesse an heterogenen Grenzflächen

3.4.1 Eine Einführung in die Photokatalyse

Die Photochemie beschäftigt sich mit Prozessen, die aus der Wechselwirkung von Licht mit den Valenzelektronen von Atomen eines Moleküls oder eines Festkörpers resultieren. In Abhängigkeit des Energie-Eintrages kann es zu einer Ionisierung der Atome, zur Ausbildung optisch angeregter und zur Ausbildung schwingungsangeregter Zustände in den Atomen bzw. Molekülen kommen. Im folgenden werden jedoch die Prozesse der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz [132][133] außen vor gelassen und der Schwerpunkt auf solche Reaktionen gelegt, bei denen es nach einer Absorption der Photonen zu Bindungsbrüchen und Bindungsneubildungen kommt. Im Unterschied zu einer homogenen Photoreaktion absorbiert bei einer heterogenen Photoreaktion kein einzelnes Molekül die Energie der Photonen sondern ein größerer Atomverbund, der in der Regel einen Festkörper mit Halbleiter-Eigenschaften darstellt.

Ist der Energieeintrag durch die Photonen so groß, dass in dem Halbleiter ein Elektron aus dem höchsten besetzten Energiezustand, dem sogenannten HOMO bzw. Valenzband, in einen energetisch höheren, unbesetzten Zustand, dem sogenannten LUMO bzw. Leitungsband, angeregt wird, können im Anschluss sowohl das Leitungsbandelektron, als auch das im Valenzband

verbleibende Defektelektron an der Festkörperoberfläche mit Molekülen aus dem Elektrolyten reagieren. In Abbildung 3.9 ist die Reaktion eines Defektelektrons mit einem Elektronendonator D/D^+ (Pfad D) und die Reaktion eines Leitungsbandelektrons mit einem Elektronenakzeptor A/A^- (Pfad C) einmal schematisch gezeigt. Unerwünschte Nebenreaktionen in Abbildung 3.9 sind die Volumen- (Pfad B) und die Oberflächenrekombination der Ladungsträger (Pfad A), da sie zu einer Verringerung der photoelektrochemischen Aktivität führen. Im Gegensatz zu der in Abb.: 3.9 gezeigten direkten heterogenen Photoreaktion, reagiert bei einer indirekten heterogenen Photoreaktion zunächst ein Redoxmediator, wie z.B. ein Sauerstoffmolekül (O_2) mit den photogenerierten Ladungsträgern, bevor im Anschluss eine chemische Reaktion zwischen Redoxmediator und dem eigentlich umzusetzenden Zielmolekül erfolgt.

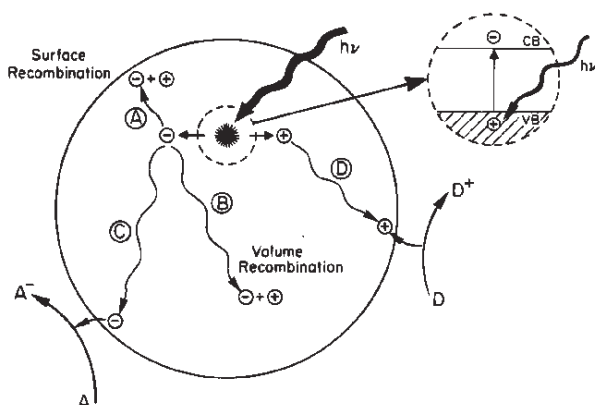


Abbildung 3.9: Mögliche Reaktionspfade photogenerierter Ladungsträger. A+B: Volumen- bzw. Oberflächenrekombination; C: Reduktion eines Elektronenakzeptors (A/A^-); D: Oxidation eines Elektronendonators (D/D^+) [47].

Ferner ist bei photoelektrochemischen Reaktionen zu unterscheiden, ob die Photooxidationsreaktion bzw. die Photoreduktionsreaktion über einen isoenergetischen oder aber über einen inelastischen Ladungstransfer erfolgt [186]. Im ersten Fall findet der Ladungstransfer zwischen zwei energetisch gleichen Energiezuständen im Halbleiter und im Elektrolyten statt (siehe auch Kapitel 3.3.3). Im zweiten Fall erfolgt dagegen vor dem eigentlichen Ladungstransferschritt eine Relaxation des photogenerierten Ladungsträgers auf einen energetisch höheren Zustand im Fall von Defektelektronen oder auf einen energetisch tieferen Zustand im Fall von Elektronen (Abb.: 5.26).

Die Bandbreite möglicher chemischer Reaktionen ist u.a. abhängig von der Größe der Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsband des photoaktiven Halbleiters (Bandlückenenergie E_G) sowie von der Lage der Valenz- bzw. der Leitungsbandkante relativ zum Standardwasserstoffpotential (NHE) bzw. der potentiellen Energie eines Elektrons im Vakuum (E_{vac} , Abb.: 3.10). Für einen erfolgreichen Transfer eines Elektrons von einem Elektronendonatormolekül aus dem Elektrolyten in einen unbesetzten Zustand des Valenzbandes des Halbleiters muss die Valenzbandkante des Halbleiters auf der elektrochemischen Energieskala positiv zum Standardredoxpotential (SRP) des umzusetzenden Elektronendonators liegen (Abb.: 3.10). Für einen Elektronentransfer aus einem besetzten Zustand des Leitungsbandes des Halbleiters in einen unbesetzten Quantenzustand des Akzeptormoleküls muss wiederum die Leitungsbandkante auf der elektrochemischen Energieskala negativ zum SRP des Elektronenakzeptors positioniert sein

(siehe auch Abb.: 3.10). Ferner spielen für die Güte einer heterogen verlaufenden, photoelektrochemischen Redoxreaktion folgende Punkte eine Rolle:

1.) die Art der Anbindung des Redoxpaares an die Katalysatoroberfläche (Physisorption oder Chemisorption), 2.) die Stärke der Wechselwirkung der Redoxpaare mit dem Elektrolyten (Reorganisationsenergie λ_R), 3.) die Ausprägung der Irreversibilität des Elektronentransfers, 4.) die Elektronentransferrate, die z.B. größer sein muss als die Rekombinationsrate, 5.) die Korrosionsstabilität des Absorbers und 6.) die Anzahl sowie der Charakter der Oberflächenzustände im Halbleiter (Rekombination, Einfluss auf Bandverbiegung, Fermi-Level Pinning). Die Differenz zwischen den Redoxpotentialen des Elektronenakzeptors und -donators entspricht der Freien Reaktionsenthalpie ΔG^\ominus der photoinduzierten Redoxreaktion. Sie gibt an wieviel Arbeit der photoaktive Halbleiter letztlich zu leisten vermag.

Eine heterogene photochemische Reaktion kann photokatalytischer oder aber photosynthetischer Natur sein. Von einer photokatalytischen Reaktion wird dann gesprochen, wenn die Freie Reaktionsenthalpie ΔG^\ominus der Reaktion ≤ 0 ist (Tab.: 3.1). Reaktionen dieser Art besitzen bereits eine gewisse Triebkraft für einen freiwilligen Ablauf und der photoaktive Absorber fungiert durch Ausbildung eines Übergangszustandes mit dem umzusetzenden Molekül als Katalysator zur Herabsetzung der Aktivierungsenergie und der schnelleren Einstellung des chemischen Gleichgewichtes [1]. Ist die Freie Reaktionsenthalpie der angestrebten Reaktion dagegen ≥ 0 , ist die Reaktion selbst endogen. Es wird dann von einer photosynthetischen Reaktion gesprochen, da sich der Energiegehalt der Reaktionsprodukte gegenüber dem der Edukte erhöht.

Reaktion	Freie Std.-Reaktionsenthalpie ΔG^\ominus [$\frac{kJ}{mol}$]
$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$	475
$2CH_3OH + 3O_2 \rightarrow 4H_2O + 2CO_2$	-1401

Tabelle 3.1: Beispiel einer photosynthetischen Reaktion mit einer Freien Standardreaktionsenthalpie $\Delta G^\ominus > 0$ und einer photokatalytische Reaktion für die gilt $\Delta G^\ominus < 0$ [42][134].

Die Tabelle 3.1 zeigt mit der Photooxidation von Methanol und der Photooxidation von Wasser je ein Beispiel für eine photokatalytische und eine photosynthetische Reaktion. In der Literatur wird der Begriff „Photokatalysator“ unexakterweise sowohl für Halbleiter die photosynthetische, als auch für Halbleiter die photokatalytische Reaktionen ausführen verwendet. Auch in dieser Arbeit wird der Begriff Photokatalysator für beide Reaktionstypen gleichermaßen verwendet. Weitere Punkte die bei der Güte heterogener Photoreaktionen eine Rolle spielen sind 1.) dass die Redoxpaare im Lösungsmittel stabil und gut lösbar ($\sim 0,5 \frac{mol}{l}$) sind (Vorbeugung einer Verarmung im Bereich der Grenzfläche); 2.) dass das Lösungsmittel und die Redoxpaare selbst kein Licht im Absorptionsbereich des Halbleiters absorbieren und 3.) dass es zu keiner spontane Rückreaktion zwischen den Reaktionsprodukten und der Halbleiteroberfläche kommt. 4.) Für eine gute Ausnutzung des erdnahen Sonnenspektrums (AM 1.5¹¹)

¹¹Air Mass 1.5, Sonnenspektrum auf der Erdoberfläche nach Berücksichtigung der Absorptionsprozesse in der

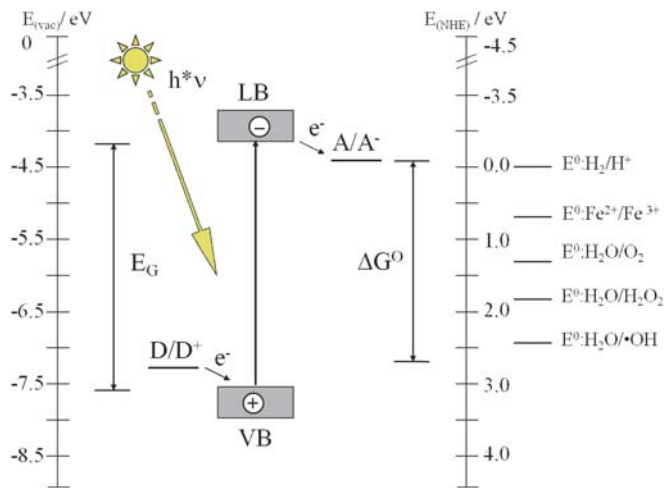


Abbildung 3.10: Für Photoreaktionen an Festkörperoberflächen müssen die Valenz- und die Leitungsbandkante in geeigneter Position zu den Redoxpotentialen der umzusetzenden Redoxpaare liegen. E_G -Bandlückenenergie; G^\ominus -Freie Reaktionsenthalpie der Redoxreaktion.

sollte die Bandlückenenergie des Absorbers zwischen 1,0 und 2,5 eV liegen. Die Abbildung 3.11 zeigt ein solches AM1.5-Spektrum. Exemplarisch wurden zusätzlich die Bandlückenenergie eines Halbleiters mit ausgesprochen großer Bandlücke (Anatase-Titandioxid- TiO_2 : 3,2eV), eines Halbleiters mit einer mittelgroßen Bandlückenenergie (Cadmiumsulfid-CdS: 2,5 eV) und eines Halbleiters mit kleiner Bandlückenenergie (Silizium-c-Si: 1,12 eV) dargestellt. Pflanzen können nach R.M. Develin bis zu Wellenlängen von 695 nm Kohlendioxid fixieren und demnach bis zu dieser Wellenlänge auch Wassermoleküle photooxidieren (Kapitel 2.3.1)[30]. Dieses Beispiel wurde ausgewählt, um den vergleichsweise breiten Arbeitsbereich der natürlichen Photosynthese von chemischen Verbindungen in den pflanzlichen Zellen aufzuzeigen.

Die im Innendiagramm der Abbildung 3.11 dargestellten Integrale der für die einzelnen Halbleiter jeweils zugänglichen Lichtleistungen verdeutlicht die große Bedeutung der Bandlücken-Anpassung an das solare Spektrum. Kristallines Silizium kann demnach ca. 80%, grüne Pflanzen ca. 47% [30], Cadmiumsulfid noch ca. 17% und Titandioxid nur noch 3,5% der zur Verfügung stehenden Lichtleistung für photochemische Reaktionen nutzen.

Im Hinblick einer technischen Photosynthese von Wasserstoff über einen radikalischen Photooxidationsprozess von Wasser sollte der Photokatalysator idealerweise eine Bandlückenenergie von 2,5-2,7 eV besitzen. Im Fall von Photokatalysatoren die als kolloidal dispergiertes Pulver Anwendung finden, ist es ein Muss, dass die Leitungsbandkante des Halbleiters negativ zum Standardwassertoff-Potential (0 V/NHE) und dass die Valenzbandkante des Halbleiters positiv zum SRP der radikalischen Wasseroxidation ($E^\ominus H_2O/O$: 2,42 V/NHE [20]) positioniert ist (siehe auch Abb.: 3.10). Wird der Photokatalysator dagegen als Photoelektrode eingesetzt können geringe Abweichungen von den zuvor genannten relativen Bandpositionen durch die Möglichkeit einer Bandverschiebung mit der extern zugeführten Spannung kompensiert werden (Kapitel 3.3.1). Ein Beispiel dafür sind Eisen-III-oxid-Elektroden ($n-Fe_2O_3$), die eine Bandlückenenergie von 2,20 eV besitzen und deren Leitungsband- und Valenzbandkante in wässriger Lösung +0,42 bzw. +2,62 V versus dem Potential der Standard-Wasserstoffelektrode positioniert sind (siehe auch Kapitel 5.2.2)[91][92]. Die $n-Fe_2O_3$ -Photoelektroden zeigten im Experiment dann Photostrome für Spannungen $>0,8$ V/NHE [91], was als relativ hoher Spannungswert anzusehen ist.

Erdatmosphäre unter einem Einfallswinkel von $\Theta = 48,19^\circ$ mit $AM = \frac{1}{\cos\Theta}$ [119].

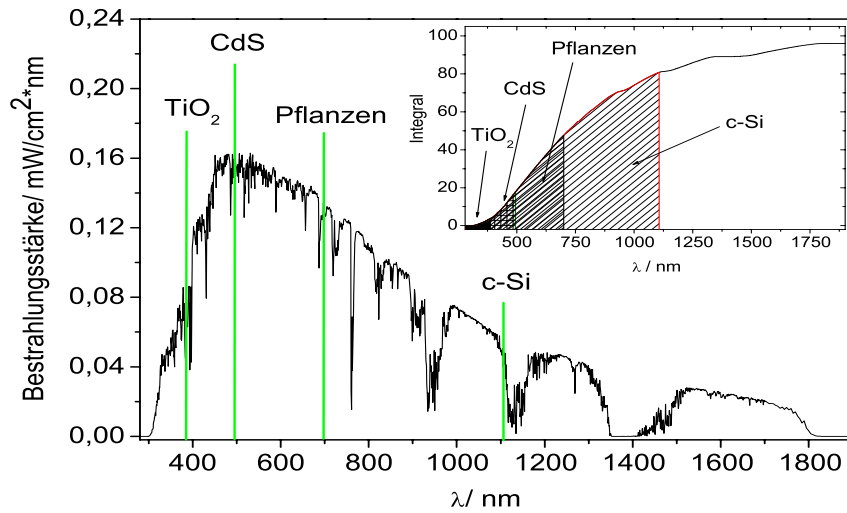


Abbildung 3.11: AM 1.5-Sonnenspektrum (NREL-ASTM G173-03 Standard) mit den Bandlückenenergien verschiedener Halbleiter und der CO_2 -Konvertierungsgrenze von grünen Pflanzen [30]. Das Innendiagramm zeigt das Integral der den Halbleitern theoretisch zur Verfügung stehenden Lichtleistung.

Weitere Anforderungen an den photokatalytisch aktiven Halbleiter sind eine gute Wechselwirkung der Halbleiteroberfläche mit Wassermolekülen und mit H-Atomen, ein hoher Absorptionskoeffizienten für das einfallende Licht sowie eine hohe Beweglichkeit und Lebensdauer der photogenerierten Ladungsträger im Halbleiterkristall. Die Raumladungszone an der Grenzfläche Halbleiter:Elektrolyten sollte ausgeprägt sein, um die Trennung der Ladungsträger unterstützen zu können (Kapitel 3.3.1). Letztlich bleibt zu sagen, dass der Photokatalysator kostengünstig, ungiftig und frei verfügbar sein sollte und dass er zudem frei von Korrosions- oder Passivierungserscheinungen sein muss. Ein Halbleiter, der viele der zuvor angesprochenen Punkte erfüllt, ist Titandioxid (TiO_2). Da im Rahmen dieser Arbeit intensiv mit diesem Material gearbeitet wurde, wird in Kapitel 3.5.1 explizit auf dessen strukturellen und elektronischen Eigenschaften und ferner in Kapitel 3.5.2 auf die auf TiO_2 -Oberflächen photoinduzierten Reaktionen eingegangen werden.

3.4.2 Modellierung von Photostrom-Spannungskurven

Ein erstes Modell zur Berechnung von Photostrom-Spannungskurven von Halbleiterelektroden wurde 1959 von W.W. Gärtner vorgeschlagen [135]. Darin ergibt sich der am Rückkontakt einer Photoelektrode erhaltene Photostrom aus der Summe der in der Raumladungszone (RLZ) photogenerierten Ladungsträger (i_{RLZ}) und derjenigen Ladungsträger, die innerhalb ihrer Lebensdauer in die RLZ diffundieren können (Diffusionsstrom, i_{Diff}).

Für den Photostrom aus der RLZ ergibt sich mit der Ladungsträger-Generationsrate in Gleichung 3.12 und der Annahme, dass alle innerhalb der RLZ (W, Gl.: 3.25) des n-Halbleiters generierten Defektelektronen an der Grenzfläche ($x = 0$, p-HL oder Elektrolyt) zur Reaktion kommen:

$$i_{RLZ} = q * \int_0^W g(x) dx = q * \Phi_0 [e^{(-\alpha * W)} - 1], \quad (3.43)$$

Zur Berechnung des Diffusionsstromes findet die Kontinuitätsgleichung¹² und die Drift-Gleichung Anwendung¹³. Die Größe des Diffusionsstromes kann durch Gleichung 3.44 beschrieben werden. Für eine ausführliche Herleitung der Gleichung und die dem Modell zu Grunde liegenden Annahmen sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [135].

$$i_{Diff} = -q * \Phi_0 * \frac{\alpha * L_p}{1 + \alpha * L_p} * e^{(-\alpha * W)} - q * n_{p,0} * \frac{D_p}{L_p}. \quad (3.44)$$

Der Diffusionsstrom in Gleichung 3.44 ist abhängig von der Ausdehnung der RLZ W , von der Diffusionslänge L_p und dem Diffusionskoeffizienten D_p der Defektelektronen, von der Ausgangsladungsträgerdichte $n_{p,0}$, von dem Absorptionskoeffizienten des Halbleiters α sowie von der Photonendichte Φ_0 des einfallenden Lichtes. Da für n-Halbleiter mit großen Bandlückenenergien ($E_G > 2,5$ eV) die Zahl der Defektelektronen im Dunkeln sehr klein ist, kann der letzte Term der Gleichung 3.44 bei der Summation der Teilströme i_{RLZ} und i_{Diff} zum Gesamtphotostrom i_{photo} in Gleichung 3.45 vernachlässigt werden. Die vollständige Gärtner-Gleichung für den Photostrom des Halbleiters in Abhängigkeit dessen Ladungsträgerdichte, der im Material vorliegenden Ladungsträgerdiffusionslänge, dem angelegten Potential (über die Ausdehnung von W) und der Wellenlänge des einfallenden Lichtes ergibt sich nun aus der Summe von Gleichung 3.43 und Gleichung 3.44 zu:

$$i_{photo} = i_{RLZ} + i_{Diff} = -e_0 * \Phi_0 * \left[\frac{1 - e^{(-\alpha * W)}}{1 + \alpha * L_p} \right] \quad (3.45)$$

Das Gärtner-Modell wird in seiner Anwendung dadurch limitiert, dass ein unendlich schneller Ladungstransfer durch die Grenzfläche angenommen wird und dass ferner keine material-spezifische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und auch keine Rekombination von Ladungsträgern im Volumen bzw. an der Oberfläche des Halbleiters berücksichtigt wird. Polykristalline Metalloxide, mit ihrer vergleichsweise großen Anzahl an Oberflächendefekten ($\approx 1 * 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [102]), neigen aber prinzipiell zur Ausbildung hoher Oberflächen-Rekombinationsraten. Mehrere neue Ansätze versuchen diesen zusätzlichen Anforderungen gerecht zu werden. Als Beispiele seien das Modell von M.A. Butler [136], von R.H. Wilson [137], von H. Tributsch/G. Schlichthoerl [139] und das Modell von J. Thomchick [138] genannt. Im folgenden wird auf das Modell von H. Tributsch und G. Schlichthoerl näher eingegangen.

¹²Kontinuitätsgleichung: $\frac{\delta[p]}{\delta t} = G_p - R_p - 1/e_0 * \frac{\delta i_p}{\delta x}$, G_p -Generationsrate, R_p -Rekombinationsrate, t -Zeit, x -Raumachse, i_p -Strom Defektelektronen (Minoritätsladungsträger eines n-HL).

¹³Drift-Gleichung: $i_p = [p] * e_0 * \mu_p * E + e * D_p * \frac{\delta p}{\delta x}$, D_p -Diffusionskoeffizient, μ_p -Beweglichkeit der Defektelektronen, E -elektrische Feld.

Unter der Annahme, dass der am Rückkontakt der n-Halbleiter-Photoelektrode gemessene Photostrom proportional zum Produkt aus Ladung q , Ladungstransfergeschwindigkeitskonstante k_{ET} und der potentialabhängigen Konzentration der Minoritätsladungsträger an der Oberfläche $[p]_S(U)$ ist, folgt in diesem Modell die Gleichung:

$$i_{photo} = q * k_{ET} * [p]_S(U) \quad (3.46)$$

Defektelektronen die an der Oberfläche mit Leitungsbandelektronen rekombinieren bevor sie mit einem Elektronendonator in Reaktion kommen verringern jedoch zwangsläufig den Stromfluss an den Rückkontakt. Nach Einführung eines Oberflächenrekombinationsstromes - $i_{SR} = e * k_{SR} * \Delta[p]_S(U)$ - unter den gleichen Annahmen wie in Gleichung 3.46, folgt aus Gründen der Ladungserhaltung für den Gesamtstrom zur Grenzfläche $i_S = i_{photo} + i_{SR}$. Zur Berechnung des Gesamtstromes kann die Gärtner-Gleichung 3.45 herangezogen werden, wodurch nach Umformungen und Umstellung der Gleichung des Rekombinationsstromes i_{SR} nach $k_{SR} = \frac{i_{SR}}{q*[p]_S(U)} = \frac{(i_{SR}-i_{photo})}{q*[p]_S(U)} = \frac{i_{SR}-(k_{ET}*q*[p]_S(U))}{q*[p]_S(U)}$ und ferner nach $[p]_S$, folgt:

$$[p]_S = \frac{i_{SR}}{q * (k_{ET} + k_{SR})} = \frac{\Phi_0 * (1 - \frac{e^{(-\alpha*W)}}{1+\alpha*L_p})}{k_{ET} + k_{SR} + \frac{D_p * e^{(-\Delta U * q / k_B * T)}}{L_p}} \quad (3.47)$$

Wird nun Gleichung 3.47 in Gleichung 3.46 eingesetzt, ergibt sich für den Photostrom von Defektelektronen und damit analog für den Photostrom von Leitungsbandelektronen an den Rückkontakt:

$$i_{photo} = k_{ET} * q * \Phi_0 * \frac{1 - \frac{e^{(-\alpha*W)}}{1+\alpha*L_p}}{k_{ET} + k_{SR} + \frac{D}{L_p} * e^{(\frac{-U*q}{k_B*T})}} \quad (3.48)$$

Es sei an dieser Stelle betont, dass für den Fall, dass die Defektelektronentransferrate gegen ∞ und die Oberflächenrekombinationsrate gegen 0 strebt, die Gleichung 3.48 in die Gärtner Gleichung 3.45 übergeht. Da die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit von der Konzentration der Ladungsträger abhängt, die sich jedoch mit zunehmender Bandverbiegung, z.B. hervorgerufen durch eine ansteigende positive Polarisierung der n-Halbleiter Elektrode, örtlich stark ändert, wird zu ihrer Berechnung eine zusätzliche Exponentialfunktion eingeführt ($k_{SR} = k_{SR}^0 * e^{(-f_{SR}*U)}$).

Die Abbildung 3.12 zeigt die für eine n-TiO₂-Photoelektrode einmal nach dem Gärtner-Ansatz (ideale Photoelektrode) und einmal nach dem Tributsch-Ansatz berechneten Strom-Spannungskurven. Für Vergleichszwecke wurde ferner die Photostrom-Spannungskurve einer realen n-TiO₂ Photoelektrode in schwefelsaurer Lösung aufgetragen (polychromatisches Licht). Zur Berechnung der Modell-Kurven wurden die in Tabelle 3.2 aufgeführten Parameter verwendet.

Parametersatz		Literatur
Absorptions-Koeffizient [cm^{-1}]	$1 * 10^4$	[137][140]
Diffusions-Koeffizient [$D_p, m^2 * s^{-1}$]	$4 * 10^{-5}$	[141]
Dielektrizitäts-Konstante HL	31	[142]
Dichte Donatorzustände [cm^{-3}]	$1 * 10^{17}$	[143]
Diffusionslänge [m]	$8 * 10^{-8}$	[137][144]
Ladungstransferrate* [s^{-1}]	$1 * 10^3$	[128]
f_{SR}	5	[139]
k_{SR}^0 [$cm * s^{-1}$]	10-5000	[139]
*Annahme: Elektronentransferrate \approx Defektelektronentransferrate		

Tabelle 3.2: Übersicht der Parameter, die in der Modellierung der Photostrom-Spannungskurven verwendet wurden.

In der nach dem Gärtner-Modell berechneten Photostromkurve steigt der Photostrom bereits bei äußerst kleinen positiven Spannungen steil an. Alle in der Raumladungszone und in der Diffusionszone erzeugten Defektelektronen erreichen die Halbleiteroberfläche und reagieren, nach Überwindung der Potentialbarriere an der Grenzfläche mit Elektronendonatoren im Elektrolyten, denn die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wird in diesem Modell als unendlich groß angenommen. Der Übergang der Photostromkurve in eine Sättigung ist der Limitierung des Photoneneinflusses geschuldet. Die nach dem Tributsch-Ansatz modellierte Photostromkurve zeigt dagegen einen deutlich flacheren Anstieg, der der Oberflächenrekombination geschuldet ist. Erst bei stark positiven Spannungen wird die Bandverbiegung an der Halbleiter:Elektrolyt Grenzfläche so groß, dass die Ladungstrennung und der Ladungsdurchtritt der photogenerierten Defektelektronen schneller wird als die Ladungsträgerrekombination. Da die experimentell bestimmte Photostrom-Spannungskurve eher dem Tributsch-Modell als dem Gärtner-Modell ähnelt, zeigt an, dass bei der Modellierung realer Photostrom-Spannungskurven die Oberflächenrekombination nicht vernachlässigt werden sollte. Als weitere Limitierungen für einen Defektelektronentransfer durch eine fest-flüssig Grenzfläche, die u.a. auch bei metallischen Elektroden auftreten, sind die Diffusionsüberspannung und die Aktivierungsüberspannung zu nennen [24].

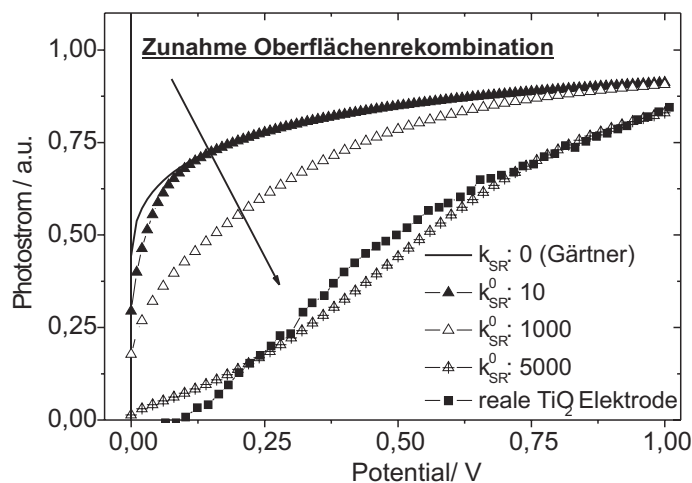


Abbildung 3.12: Photostrom-Spannungskurven, berechnet nach dem Gärtner- und dem Tributsch-Modell mit unterschiedlich starker Rekombinationsgeschwindigkeit (k_{SR}^0). Ferner ist die Kennlinie einer realen TiO_2 -Elektrode dargestellt (polychromatisches Licht).

3.5 Die Halbleiter TiO_2 und $Cu(In, Ga)Se_2$

3.5.1 Eigenschaften des Metalloxids TiO_2

a) Die Kristallstruktur

In der Natur kann Titandioxid in den Modifikationen Rutil, Anatase oder Brookit auftreten. Eine weitere, technisch hergestellte Modifikation, stellt das Titandioxid-[B] dar [145][146]. Zudem existieren aufgrund des Übergangsmetall-Charakters des Titans und der damit einhergehenden Vielzahl an möglichen Oxidationsstufen mehrere substöchiometrische Titandioxide, wie z.B. TiO , Ti_2O_3 und Ti_4O_7 . Eine Übersicht über die unterschiedlichen Phasen und ihre Abhängigkeit von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck im Experiment bzw. während der Synthese zeigt das Phasendiagramm in Abbildung 3.13. Die Phasen der Zusammensetzung Ti_nO_{2n-1} ($n=2,3,\dots$) sind unter dem Oberbegriff Magneli-Phasen zusammengefasst. In ihnen liegen Ketten von TiO_6 -Oktaedern vor, die jeweils nur über die Kanten verknüpft sind und erst nach jedem n-ten Oktaeder eine Verknüpfung über eine Oktaederfläche-Fläche erfahren [147]. Eine Charakterisierung der Kristallstruktur von TiO_2 erfolgt klassischerweise mittels Röntgen-Diffraktometrie [148], mittels RAMAN- [149][150][151] oder IR-Spektroskopie [63]. Titandioxide wurden auch mittels Elektronen-Energie-Verlust Spektroskopie (**EELS**)[152] und Low Energy Elektron Diffraction (**LEED**)[153] sowie mittels Raster-Tunnelelektronenmikroskopie [154][155] charakterisiert. Einen sehr detaillierten Überblick zur Struktur und Eigenschaften von Titandioxid-Modifikationen gibt der Übersichtsartikel von U. Diebold [143].

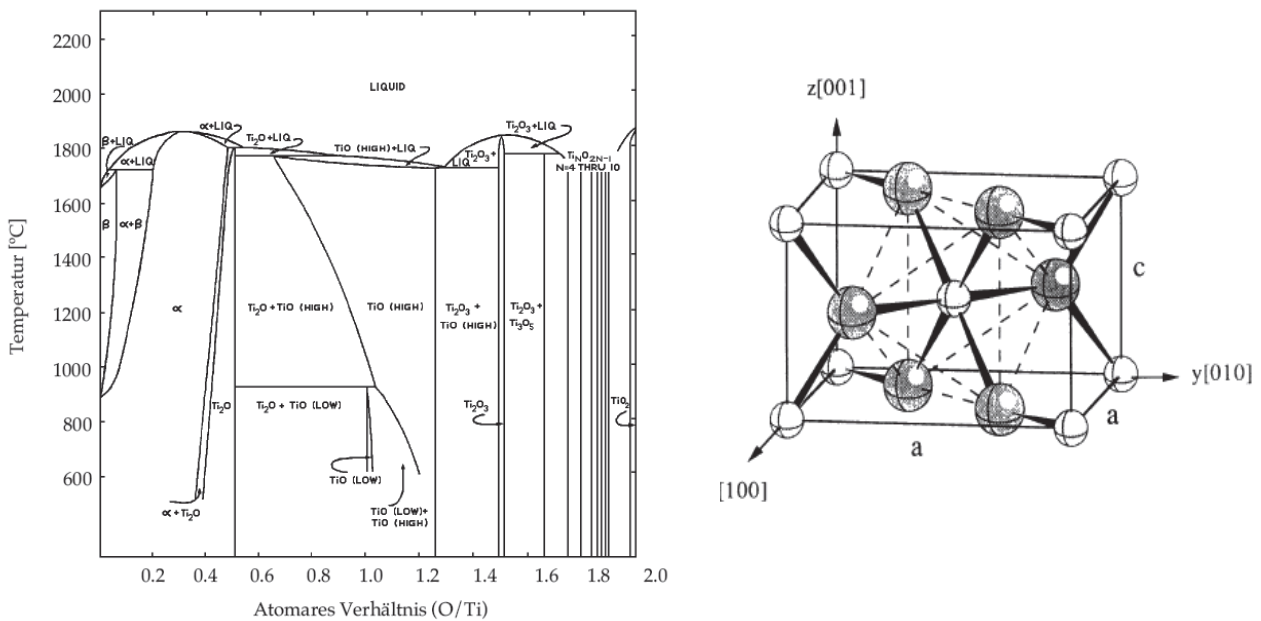


Abbildung 3.13: Darstellung des Ti_nO_{2n-1} -Phasendiagramms das die Abhängigkeit des O/Ti Atomverhältnisses von der Temperatur aufzeigt [143]. Rechts ist die Elementarzelle eines TiO_2 -Rutil-Kristallits nach K.M. Glassford gezeigt (\circ Ti-Atome; \bullet O-Atome).

Der Rutil-, wie auch der Anatase-Modifikation ist eine tetragonale Elementarzelle und eine oktaedrische Koordination der Titanatome mit 6 Sauerstoffatomen gemein (Abb.: 3.13). Aufgrund einer stärkeren Verdrehung der TiO_6 -Oktaeder in der Anatase-Modifikation sind die Ti-Ti Atomabstände hier größer, die Ti-O Atom-Abstände jedoch kleiner als in der Rutil-Modifikation (Tab.: 3.3). Daraus ergeben sich zwischen beiden Modifikationen Unterschiede in der Dichte, in den elektronischen und in den optischen Eigenschaften (Tab.: 3.4). So zeigt die Rutil-Modifikation gegenüber der Anatase-Modifikation die größere thermodynamische Stabilität, eine größere Dichte und eine kleinere Bandlücke. Bezüglich der Ladungsträger-Lebensdauer zeigen jedoch Anatase-Kristalle die größeren Werte, was diese Modifikation letztlich besonders interessant für photochemische Reaktionen macht [158].

	Rutil	Anatase	Brookit	TiO₂-[B]
Kristallstruktur	tetragonal	tetragonal	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$D_{4h}P4_2/mnm$	$D_{4h}^{19}I4_1/amd$	Pbca	C2/m
Moleküle in der EZ	2	4	8	8
Gitterkonstanten [Å]	a=4,593	a=3,784	a=9,184	a=12,241
	c=2,958	c=9,515	b=5,447 c=5,145	b=3,756 c=6,526
Volumen EZ [Å ³]	27,17	73,00	257,38	300,05
Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	4,13-4,25	3,79-3,89	3,99	3,25

Tabelle 3.3: Übersicht spezifischer Daten zur Kristallstruktur verschiedener TiO_2 -Modifikationen [143][146][157][158][159]. EZ-Elementarzelle.

Der Titandioxidkristall neigt zur Ausbildung von Defekten. Besonders seine Oberfläche reagiert sensibel auf die jeweilig vorhandene Gasatmosphäre und insbesondere auf den jeweilig vorherrschenden Sauerstoffpartialdruck. Häufig anzutreffende Defekte sind Sauerstoff-Fehlstellen und Titanatome, die auf Zwischengitterplätzen positioniert sind [140]. Als unmittelbare Folge der Sauerstoff-Fehlstellen existieren unterhalb des TiO_2 -Leitungsbandes Ti^{3+} -Donator-Zustände, die dem TiO_2 -Kristall auch seinen schwach n-halbleitenden Charakter verleihen. Besonders ausgeprägte, flächenartige Defekte an Sauerstoffatomen zeigen die bereits angesprochenen Magneli-Phasen. An den sogenannten Scherebenen ist die Zahl an Ti^{3+} -Atomen und damit die Zahl an delokalisierten Elektronen dann besonders hoch [147].

Typischerweise werden Kristalldefekte mit der Kröger-Vink-Notation beschrieben [117]. Sie werden darin als Teilchen behandelt und können somit durch Bildungs-, Vernichtungs- und Gleichgewichtsreaktionen qualitativ und quantitativ beschrieben werden. In Gleichung 3.49 ist exemplarisch die Bildung einer Sauerstoff-Fehlstelle V_O im TiO_2 -Kristall und deren nachfolgende Ionisierung V_O^\bullet durch eine thermische Anregung, bei der ein Elektron aus dem Ti^{3+} -Donator-Zustand in das TiO_2 -Leitungsband übergeht, dargestellt. Für diesen Fall gilt, dass die Sauerstoff-Defektdichte proportional der Elektronendichte im Leitungsband ist ($V_O \sim n_e$).



Die thermodynamisch stabilsten Oberflächen sind bei der Rutil-Modifikation die (110)- und bei der Antase-Modifikation die (101)-Fläche [143][160]. Die Abbildung 3.14 zeigt eine solche TiO_2 -Rutil 110-Fläche in der Draufsicht. Die Grenzfläche besteht aus koordinativ (Index c) gesättigten Sauerstoff- (O_{2c}) und Titanatomen (Ti_{6c}^{4+}) und koordinativ ungesättigten Sauerstoff- (O_{1c}) und Titanatomen (Ti_{5c}^{4+})[143][160]. Typische Gitterfehlstellen und Oberflächenzustände sind mit römischen Ziffern I bis IV markiert. Römisch I zeigt eine Sauerstoff-Fehlstelle, die z.B. durch eine Temperung des Kristalls im Vakuum oder durch einen Beschuss der Oberfläche mit Ionen entstehen kann. Die nur zweifach koordinierten Sauerstoffatomen sind für diesen Defekttyp besonders prädestiniert [143]. Nach einer Lagerung an Luft unter Normaldruck verschwinden diese Fehlstellen durch eine dissoziative Anlagerung von molekularen Sauerstoff jedoch wieder. Die Physisorption von Wasser an nur 5-fach koordinierten Titanatomen ist in römisch II, die Chemisorption von Wasser, unter einer Dissoziation des H_2O -Moleküls zu oberflächen-adsorbierten Hydroxylgruppen OH^- und Protonen H^+ dagegen in römisch III gezeigt. Eine Chemisorption von Wassermolekülen erfolgt besonders leicht an defekthaltigen Flächen, wie z.B. die Rutile: 100, 110, 001 und die Anatase: 101, 001, und nur bedingt an defektlosen Oberflächen, wie z.B. die Rutile: 100- und Anatase: 101-Fläche. Die dabei entstehende OH-Gruppe kann dann terminal oder verbrückt an der Oberfläche anbinden [143]. Die Dichte von OH-Gruppen wurde von U. Diebold mit $4-5 \frac{1}{nm^2}$ angegeben [143].

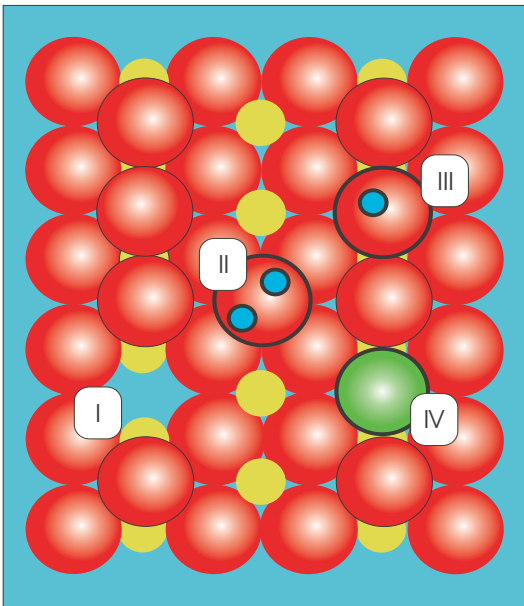


Abbildung 3.14: Ballstick-Modell einer 110- TiO_2 -Rutil Oberfläche mit typischen Oberflächendefektzuständen. I-Sauerstoff-Fehlstelle, II-Physisorption von H_2O , III-Chemisorption von H_2O , IV-Anlagerung eines als Elektronendonator fungierenden Adsorbats.

Neben den irreversible Adsorptionsreaktionen, die mit der Ausbildung einer neuen chemischen Bindung einhergehen (Heilung von O-Defektzuständen), kann es an der Oberfläche der TiO_2 -Kristallite auch zu reversiblen Adsorptionsreaktionen kommen. Ein Beispiel dafür ist die Abgabe bzw. Anlagerung von Wassermolekülen über Wasserstoffbrückenbindungen beim Erhitzen bzw. Abkühlen [143][160]. Aufgrund der in den Rutil- (c-Achse, ϕ : 0,08 nm) und in den Anatase-Kristalliten (c-Achse, ϕ : 0,07 nm) vorliegenden Kanäle können kleine Moleküle, wie z.B. H-Atome, H_2 -Moleküle oder OH-Spezies, auch in das Kristallinnere diffundieren. In Römisch IV koordiniert an einer Sauerstoff-Fehlstelle ein als Elektronendonator fungierendes Adsorbat

mit den Titankationen. Dies kann z.B. ein Kohlenmonoxid- CO, ein Stickstoff- N_2 oder ein Stickstoffmonoxid-Molekül NO sein, aber auch polare organische Moleküle wie z.B. Methanol CH_3OH und Methansäure HCOOH sowie verschiedene Anionen wie z.B. Sulfat- SO_4^{2-} und Phosphationen PO_4^{3-} zeigen eine starke Wechselwirkung mit defektreichen TiO_2 -Oberflächen [143].

b) Optische und elektronische Eigenschaften von TiO_2

Aussagen zur elektronischen Struktur der TiO_2 -Kristalle bzw. der Zustandsdichte in den Energiebändern und der energetischen Lage von Valenz- und Leitungsbandkante wurden u.a. durch Röntgen-Photoemissions-Spektroskopie (**XPS**) [140][143][161][162][163] und Ultraviolet Photoemissions-Spektroskopie (**UPS**) [143][164][165] gewonnen. Demnach wird das TiO_2 -Valenzband vornehmlich aus Sauerstoff 2p-Orbitalen und das TiO_2 -Leitungsband aus Titan 3d-Orbitalen gebildet. Ein sehr übersichtliche Darstellung darüber haben K. Glassford et al. [156] und R. Asahi et al. [157] veröffentlicht. Das Bindungsverhältnis im Kristall weist sowohl einen kovalenten, als auch aufgrund des starken Unterschiedes in den Elektronegativitätszahlen zwischen Sauerstoff: 3,5 und Titan: 1,5 einen ionischen Bindungsanteil auf [20][143].

Informationen zu den einzelnen Defektzustände innerhalb der Bandlücke geben Arbeiten zu Auger-Elektronen-Spektroskopie (**AES**) [166]; Röntgen-Emission/Absorptions-Spektroskopie (**XES, XAS**) [167], Oberflächenphotospannungs-Messungen (**SPV**) [168][169][170] und wellenlängen modulierter Photoemissions- und Transmissions-Spektroskopie [158][165][171][172]. Mittels Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (**ESR**) [173][174] wurden kurzlebige Radikal-Zustände in TiO_2 untersucht. Aussagen zur Beweglichkeit, zur Dichte und zur Lebensdauer von Ladungsträgern im TiO_2 -Kristall wurden u.a. aus Mikrowellenleitfähigkeits-Messungen [175], aus Widerstands- und Hall-Messungen [150] gezogen. Wichtige optische und elektronische Kenndaten zu den TiO_2 -Hauptmodifikationen sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Viele der eingangs zitierten Arbeiten und viele der in Tabelle 3.4 aufgeführten Werte stützen sich jedoch auf Untersuchungen mit TiO_2 -Einkristallen, die gegenüber polykristallinen Kristalliten bzw. Schichten die definierteren und defektärmeren Oberflächen vorweisen. Arbeiten, die gezielt polykristalline Schichten untersuchen, sind u.a. von P.M. Kumar, H. Jensen und J.C. Yu veröffentlicht worden [176][177][178].

3.5.2 Photoinduzierte Reaktionen auf TiO_2 -Oberflächen

Die Photooxidation organischer Moleküle

Die große Bandlücke von 3,2 eV (Anatase) und die stark positiv gelegene Position der Valenzbandkante (+3,0 V/NHE, Anatase) eröffnet dem Photokatalysator TiO_2 ein breites Spektrum an photooxidierbaren anorganischen- und organischen Verbindungen. Es werden neben den Halogeniden (Br^- , I^-), auch Cyanide (CN^-), Wassermoleküle, viele Metallionen sowie ein breites Spektrum an acyclischen, cyclischen, gesättigten, wie auch ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen photooxidiert [41][42][48][67][182][183]. Diese Vielfalt

	Rutil	Anatase	Literatur
Absorptionskoeffizient [cm^{-1}] (λ)	$1 * 10^3$ (410nm)	$1 * 10^4$ (350nm); $1 * 10^7$ (308nm)	[137][140][142][171]
Brechungsindex	2,947	2,569	[143]
Bandlückenenergie [eV] (289K)	i: 3,0-3,05 d: 3,5-3,57	i: 3,2 d: 3,46	[143] [140]
Beweglichkeit [$\frac{cm^2}{Vs}$]	n: 0,25-1 p: 0,01-0,1	n: 1-10 p: 0,05-0,2	[137]
Diffusionskoeffizient [$\frac{cm^2}{s}$]	n: $2 * 10^{-2}$ p: $1,34 * 10^{-2}$	n: $0,02 - 1 * 10^{-5}$ p: $0,02 - 1 * 10^{-5}$	[141] [179]
Diffusionslänge [μm]	n: 0,1-0,5 p: 0,02-0,2	n: 0,4-0,8 p: 0,1-1	[137][144] [180]
Ladungsträger-Konz. [cm^{-3}]	$5 * 10^{16}$	$1 * 10^{16} - 1 * 10^{18}$	[143]
Effektive Masse [m_e]	n: 8-20 p: 0,01	n: 5-13 p: ≈ 2	[142] [181]
Dielektrizitäts-K. (c-Achse; a-Achse)	6; 170	5; 31	[142]
Point of zero charge (pH-Wert)	4,5-6	5,1-6,7	[181]
Spezifischer Widerstand [Ωcm]	$3,0 * 10^5$ (773K)	$1,0 * 10^7$ (293K)	[143]

Tabelle 3.4: Optische und elektronische Eigenschaften von TiO_2 -Modifikationen (Einkristalle, polykristalline Schichten). LD-Ladungsträger; n=Elektronen; p=Defektelektronen, i: indirekt, d: direkt.

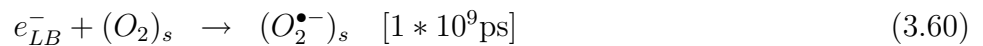
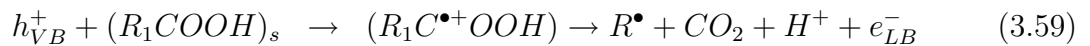
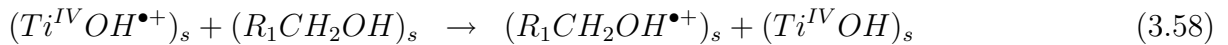
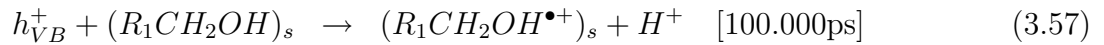
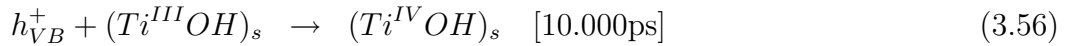
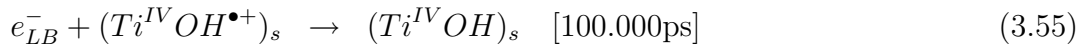
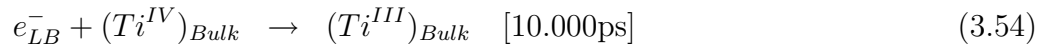
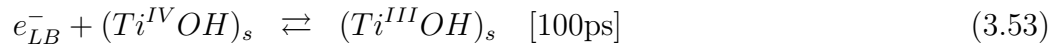
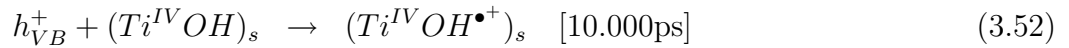
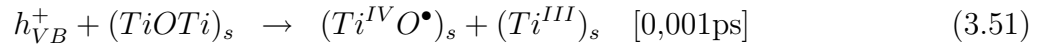
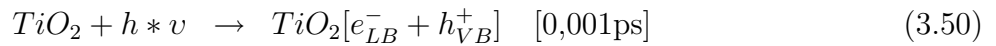
begründet u.a. das große Interesse vieler Forschergruppen den Photokatalysator TiO_2 für die Abwasserreinigung und den Abbau potentiell gefährlicher Kohlenwasserstoffe, wie z.B. polyzyklische, annilierte Aromaten (PAK), zu nutzen. A. Fujishima schreibt sogar, dass auch lebende Bakterien durch UV-Licht bestrahltes TiO_2 zerstört wurden [48]. Im Labor wird die photokatalytische Aktivität von TiO_2 typischerweise mit den Testverbindungen Methansäure (HCOOH)[182][183][184], 4-Chlorphenol (4CP)[67] und die Farbstoffe Methylrot und Methylblau [185] bestimmt.

Die Photooxidation der organischen Komponenten verläuft in der Regel in der Reihenfolge: Alkan \rightarrow Alkohol \rightarrow Aldehyd \rightarrow Carbonsäure bzw. Percarbonsäure, welche letztlich im letzten Schritt in einer Photo-Kolbe Reaktion, unter Freisetzung von Kohlendioxid CO_2 , decarboxyliert wird [182][184][186]. Die Mehrzahl der zuvor aufgezählten Oxidationsreaktionen verlaufen jedoch aufgrund der Ausbildung von radikalischen Zwischenprodukten oft unselektiv ab und können nur bedingt für gezielte chemische Synthesen verwendet werden. Beispielsweise wurde bei der Photooxidation von Ethansäure neben Kohlendioxid und Methan auch Butan und Buten gefunden und bei der Photooxidation von 2-Propanol bildete sich neben Kohlendioxidgas auch Aceton [62]. Wenn Wasser als Lösungsmittel verwendet wird, kann dieses ebenfalls photooxidiert werden, woraus u.a. reaktive Hydroxid-Radikale resultieren die wiederum neue Seitenreaktionen ermöglichen [186][187]. Beispiele für einen Einsatz von TiO_2 in der synthetischen organischen Chemie sind z.B. die Reaktion von 1-Methylnaphthalin zu 2-Acetyl-Benzoesäure (Ausbeute: 51%) [41] und die Oxidation von 1.1-Diphenylethen zu Benzophenon (Ausbeute: 71%) [42]. Weitere Beispiele finden sich u.a. in den Übersichtsartikeln von M.A. Fox und A. Mills et al. [41][42].

In den Gleichungen 3.51-3.60 und 3.61-3.69 sind einmal typische auf TiO_2 -Oberflächen photoinduzierte Reaktionen zusammengetragen worden [42][48][182][184][186][188]. Die Generation

von Elektronen und Defektelektronen unter UV-Licht geschieht innerhalb einer Picosekunde (Gl.: 3.50). In den Gleichungen 3.51-3.56 sind die Folge-Reaktionen der photogenerierten Defekt- und Leitungsbandelektronen mit TiO_2 -Oberflächenzuständen bzw. mit einer oberflächenadsorbierten Hydroxylgruppen (Index s) dargestellt. Wenn die daraus resultierenden Titanoxo- bzw. Titan-Hydroxyradikale mit Leitungsbandelektronen reagieren (Gl.: 3.55), kommt es zur Rückreaktion; reagieren sie stattdessen mit oberflächenadsorbierten organischen Molekülen (Gl.: 3.57-3.59), können im Anschluss radikalische Substitutions-, Additions- und Abbruchreaktionen folgen (Gl.: 3.61-3.65). Reagieren die Titanoxo- bzw. Titan-Hydroxyradikale dagegen erneut mit Defektelektronen oder mit sich selbst, können zunächst Peroxid-Spezies (Ti-O-O-H, H_2O_2 Gl.: 3.66) gebildet werden, die bei weiterer Aufoxidation Sauerstoff freisetzen. Letzteres spiegelt die Photooxidation von Wasser wieder.

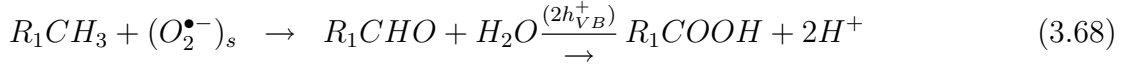
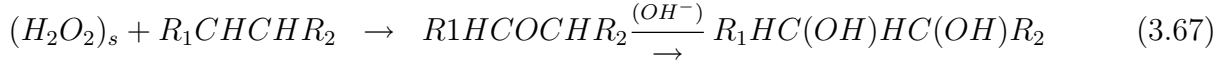
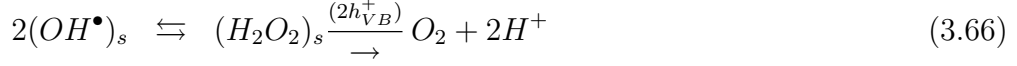
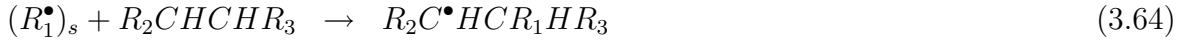
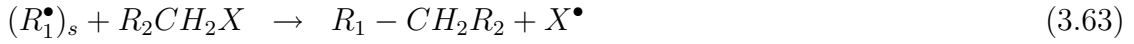
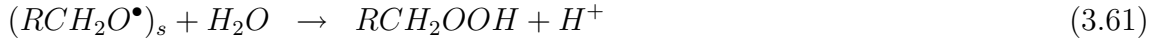
Direkte Reaktionen:



Wenn im Reaktionsraum zusätzlich der Redoxmediator Sauerstoff zugegen ist, kann ein Elektron aus dem TiO_2 -Leitungsband die oberflächenadsorbierten Sauerstoffmoleküle zu Sauerstoffradikalanionen ($O_2^{\bullet-}$) reduzieren (Gl.: 3.60). Diese Sauerstoffradikal-Anionen können nun selbst (Gl.: 3.68), oder nach einer sich anschließenden Reaktion mit 2 Protonen und einem Elektron aus dem TiO_2 -Leitungsband zu Wasserstoffperoxid (H_2O_2 , Gl.: 3.69) weiter reagieren und als Oxidationsmittel wirken. Auch durch die Reaktion zweier Hydroxylradikale kann Wasserstoffperoxid entstehen (Gl.: 3.66).

Die Reaktionsgleichung 3.59 zeigt einen besonderen Nebeneffekt der Photo-Kolbe-Reaktion, der unter dem Begriff Photostromverdopplung (Photocurrent-Doubling) bekannt ist [182][184][186]. Nach der Reaktion einer Carboxylgruppe mit einem Defektelektron, injiziert das daraus hervorgehende radikalische Intermediat ein Elektron in das TiO_2 -Leitungsband, bevor es zur Abspaltung eines Protons und der CO_2 -Gruppe kommt. Das alle angesprochenen Reaktionen unmittelbar an der TiO_2 -Oberfläche stattfinden (Index s), zeigen u.a. Experimente mit zugesetzten

Indirekte Oxidations- und Folgereaktionen:



Radikalfängern, die keinen Einfluss auf die Abbaurate der zu photooxidierenden organischen Kohlenwasserstoffe hatten [41]. Diese Beobachtung erklärt ferner, warum Moleküle mit polaren funktionalen Gruppen (-OH, -COOH) und den daraus resultierenden höheren Adsorptionsstärken oft schneller abgebaut werden, als vollständig unpolare Verbindungen [41]. Der Einfluss der Adsorption auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird auch durch die Erfüllung des Langmuir-Hinshelwood Modells: $\Theta = K * [B]/(1 + K * [B])$ und $-d[B]/dt = k * K * [B]/(1 + K * [B])$, in dem die Reaktionsgeschwindigkeit $-d[B]/dt$ als Funktion des Bedeckungsgrades Θ bzw. der Adsorptions/Desorptionsgleichgewichtskonstante K und der Eduktkonzentration $[B]$ in Relation gesetzt wird, bestätigt [41][189][190]. Ein kinetisches Modell, welches explizit die Oxidation von Methanol und Methansäure auf nanokristallinen TiO_2 -Photoelektroden in Abhängigkeit der Beleuchtungsstärke und externen Potentials beschreibt, wurde von P. Salvador aufgestellt [186]. Mit diesem Modell kann anhand der Photostrom-Spannungskurven auch zwischen direkten und indirekten Photooxidationsreaktionen unterschieden werden.

Die Photooxidation von Wasser

Die Formulierung „Photooxidation von Wasser“ ist in der Literatur allgemeiner Konsens, obwohl sie im eigentlichen Sinn nicht ganz korrekt ist, da ausschließlich das Sauerstoffatom im Molekül vom Oxidationszustand -2 auf den Oxidationszustand 0 überführt bzw. oxidiert wird und da das Wassermolekül bei dieser Reaktion nicht als solches erhalten bleibt. In dieser Arbeit wird die obige Formulierung jedoch ebenfalls beibehalten.

Dass Radikale bei der Photooxidation von Wasser auf TiO_2 -Oberflächen eine wichtige Rolle spielen, wurde u.a. spektroskopisch und mit Elektronenspinresonanz-Messungen nachgewiesen [41][173][174]. Ein weiterer allgemein anerkannter Fakt ist, dass TiO_2 in alkalischer wie auch in saurer wässriger Lösung Wasser photooxidiert und dass der freigesetzte Sauerstoff nicht aus dem Kristallgitter kommt (Isotopenexperimente). Die bereits im vorherigen Abschnitt vorgestellten Gleichungen 3.50 bis 3.56 geben den Teil des Reaktionsmechanismus der Photooxidation von Wasser wieder für den allgemeiner Konsens herrscht. Der Diskurs in der Literatur beginnt bei

der Frage, ob der bei der Photooxidation von Wasser freiwerdende Sauerstoff allein aus einer Reaktion der Oberflächenhydroxyl-Radikale zu Wasserstoffperoxid (siehe Gl.: 3.66) und ferner dessen Disproportionierung verläuft [173][191][192] oder aber, ob zuvor gebildete Titanperoxide in den Reaktionssequenzen involviert sind (siehe auch Abb.: 3.15)[63][193]. Für den Reaktionsmechanismus über OH-Radikale spricht, dass keine örtliche Akkumulation von Defektelektronen an einem TiO_2 -Oberflächenzustand erfolgen muss. Zudem kennt man die H_2O_2 -Bildung auch bei metallischen Elektroden [100][194], wobei jedoch berücksichtigt werden muss, dass diese eine um Größenordnungen höhere Ladungsträgerdichte an der Oberfläche vorweisen als Halbleiter-Elektroden. Ferner entstehen auch bei einer radiolytischen Spaltung von Wasser geringe Mengen Sauerstoff aus u.a. zuvor gebildeten OH-Radikalen [195]. Der OH-Radikal-Theorie entgegen steht, dass sich innerhalb der kurzen Lebensdauer von Hydroxylradikale zwei OH-Radikale treffen und vor allem miteinander reagieren müssen [41].

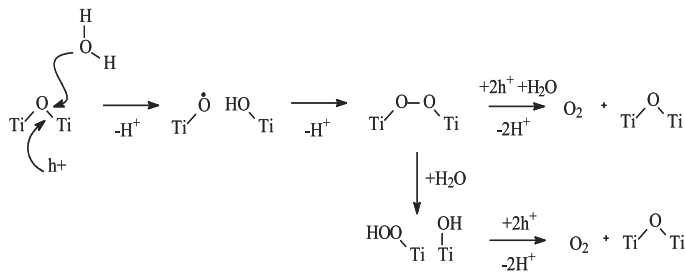


Abbildung 3.15: Reaktionsmechanismus der Photooxidation von Wasser auf TiO_2 -Oberflächen nach Y. Nakato et al. [63].

Y. Nakato et al. postuliert dagegen einen Reaktionsmechanismus über die Titanperoxid-Spezies $Ti-O-O-Ti$ und $Ti-O-O-H$, die aus einer einem photoneninduzierten Bindungsbruch zwischen einem Sauerstoffatom (O 2p-Orbital=Valenzband) und einem Titanatom und der Reaktion mit einem Wassermolekülen hervorgehen (Abb.: 3.15). Der Nachweis der Peroxoverbindungen erfolgte mittels IR-Spektroskopie unter Verwendung von isotop-gelabelten Wasser ($H_2^{18}O$) [193]. Reagiert eine solche $Ti-O-O-Ti$ -Peroxospezies mit zwei weiteren Defektelektronen kann Sauerstoff freigesetzt werden, ohne dass es zu einem Abbau des TiO_2 -Gitters kommt (Abb.: 3.15). Dass jedoch der erste Schritt im Reaktionsmechanismus der Abbildung 3.15 durch ein Defektelektron generiert wird, das bei 1,34 eV/NHE von einem Oberflächenzustand „getrappt“ wurde (Photolumineszenz-Signal 1,48 eV), kann anhand eigener Experimente nicht bestätigt werden (siehe auch Kapitel 5.2.1). Vielmehr zeigten die Experimente mit Kohlenstoff dotierten TiO_2 -Elektroden, dass nur dann Wassermoleküle photooxidiert werden konnten, wenn die Defektelektronen direkt in den O-2p Zuständen generierte wurden (3,0 eV/NHE)[89].

3.5.3 Das Chalkopyrit $Cu(In, Ga)Se_2$

Der anorganische Halbleiter Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid $Cu(In, Ga)Se_2$ gehört zur Klasse der Chalkopyride. Das Kristallgitter kann aus sich zwei alternierend aufeinander gestapelten Einheitszellen der Zinkblende-Struktur $CuInSe_2 \approx CuSe + InSe$ gedacht werden, wobei jedoch im hier näher vorgestellten $Cu(In, Ga)Se_2$ ein Teil der Indium-III-Kationenplätze durch Gallium-III-Kationen isovalent ersetzt wurde. Die Anzahl der Atome in der primitiven Zinkblende-

Elementarzelle beträgt 8. Aufgrund der unterschiedlichen Bindungslängen zwischen Kupfer-, Indium- und Gallium-Kationen im Kristall kommt es jedoch gegenüber der reinen Zinkblende-Struktur zu einer Verzerrung der Elementarzellen (Grimm-Sommerfeldsche Regel)[196]. Das Besondere an dem ternären Selenid $Cu(In, Ga)Se_2$ ist, dass Mischkristalle in einem ausgedehnten Ga:In-Verhältnis herstellbar sind, wobei die dabei auftretende lineare Variation der Gitterkonstanten auch zu einer linearen Variation der Bandlückenenergie führt. So zeigt reines $CuGaSe_2$ einen direkten Band-Bandübergang bei 1,68 eV, während für $CuInSe_2$ die Bandlückenenergie 1,04 eV beträgt [123][121]. Damit ist eine optimale Anpassung der Energielücke des Absorbers an das Maximum des solaren AM1.5-Spektrums möglich [123][121][122]. Die Bandlückenenergie der in dieser Arbeit verwendeten $Cu(In, Ga)Se_2$ -Absorberschicht wurde zu 1,06 eV bestimmt (Kapitel 6.3.3). Gemäß dem linearen Zusammenhang zwischen Bandlückenenergie und In:Ga-Verhältnis, sollten demnach etwa 4% der Indium-Gitterplätze durch Gallium-Ionen substituiert sein. Aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Atome in den quarternären Kristallen ist die Anzahl potentieller Punktdefekte im Kristall sehr groß. Es dominieren aufgrund unterschiedlicher Bildungsenthalpien die drei Gitterfehlstellen V_{Cu} , V_{Ga} , V_{Se} und die sechs möglichen Gitter-fehlbesetzungen Cu_{Ga} , Cu_{Se} , Ga_{Cu} , Ga_{Se} , Se_{Cu} , Se_{Ga} vor den drei möglichen Zwischen-gitterplatz-Besetzungen Cu_i , Ga_i , Se_i [197][198]. Eine Kation-Fehlstelle oder ein Kationen-/Anionen-Austausch hinterlässt einen akzeptorartigen Zustand; eine Anionen-Fehlstelle oder ein Anionen/Kationen-Austausch dagegen einen donatorartigen Zustand. Chalkopyride neigen zu einer außergewöhnlich starken Selbstkompensation von Defekten, sodass eine stabile p- oder n-Dotierung schwer ist. Einen ausführlichen Überblick über die Defekte und ihre Auswirkungen geben die folgenden Arbeiten von D. Fuertes-Marron und S. Schuler [122][198]. In den $Cu(In, Ga)Se_2$ -Kristallen wird das Valenzband aus Ga/In sp^3 - + Se sp^3 -Hybridorbitalen und einem Anteil aus Cu 3d-Orbitalen gebildet. Das Leitungsband setzt sich hauptsächlich aus In 5s-Orbitalen zusammen. Die Bindungsverhältnisse im Kristall sind nach D. Fuertes-Marron als überwiegend kovalent anzusehen [122].