

## 9.6 Der Iod/Iodid-Elektrolyt

Alle Messungen an Schichtgitterhalbleitern wurden in wäßrigen Elektrolytlösungen durchgeführt, meist einem Iod/Iodid-Redoxelektrolyten. Bei Belichtung mit einem He/Ne-Laser wurde das durch die rote Lösung gehende Licht kaum geschwächt.

Die verwendete Lösung wurde jeweils aus 0,05 mol Iod und 1 mol Kaliumiodid in einem Liter destilliertem Wasser hergestellt. In dieser Lösung liegt Iod weit überwiegend in Form von Triiodid vor. Es besteht das folgende Gleichgewicht:



mit der Gleichgewichtskonstanten  $K = [I^-] \cdot [I_2] / [I_3^-] = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  [29, 156]. Bei den eingesetzten Mengen von 0,05 mol/l Iod und 1 mol/l Kaliumiodid liegt in Lösung Iod nur noch zu  $7,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$  vor.

Die an der Iod/Iodid-Elektrode ablaufende Bruttoreaktion ist:



ihr Standardpotential beträgt  $E^0 = +0,545 \text{ V}$  [29].

Wichtige Größen für die Photostrommessungen in den folgenden Abschnitten sind die Diffusionsgrenzstromdichten, die maximalen Stromdichten, die allein durch diffusionsbestimmten Stofftransport unter thermischer Konvektion in ungerührter Lösung maximal gemessen werden können.

Bei anodischem Strom diffundiert Iodid zur Arbeitselektrode und wird zu Triiodid umgesetzt, umgekehrt diffundiert bei kathodischem Strom Triiodid zur Arbeitselektrode. Für die Abschätzungen der Diffusionsgrenzstromdichten müssen die Diffusionskonstanten des Iodids (anodisch) bzw. des Triiodids (kathodisch) bekannt sein. Es wird davon ausgegangen, daß die Gegenelektrode gegenüber der Arbeitselektrode genügend ausgedehnt ist, so daß die entsprechende an ihr ablaufende Rückreaktion für die Begrenzung der Stromdichte an der Arbeitselektrode keine Rolle spielt.

Die Diffusionskonstante des Iodids in Wasser ist in der Literatur mit  $D = 2,05 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  angegeben [157]. Für die des Triiodids wurden nur Werte für Diffusion in Acetonitril gefunden, welche für farbstoffsensibilisierte Injektionszellen von Bedeutung sind. Daher wurde die Diffusionskonstante des Triiodids in einer Messung mit einer rotierenden Scheibenelektrode bestimmt.

### 9.6.1 Bestimmung der Diffusionskonstante von Triiodid

Zur Messung der Diffusionskonstanten des Triiodids in wäßriger Lösung wurde eine in der Arbeitsgruppe von Dr. Bogdanoff (HMI) bereitstehende computergesteuerte Apparatur, bestehend aus einem Potentiostaten<sup>11</sup>, einer rotierenden Scheibenelektrode<sup>12</sup>

<sup>11</sup>Bipotentiostat Model AFCBP1; Pine Instrument Company, Grove City, PA, USA.

<sup>12</sup>Analytical Rotator AFMSRX; Pine Instrument Company, Grove City, PA, USA.

(Platin,  $A = 20 \text{ mm}^2$ ) mit Steuereinheit<sup>13</sup> und einem von W. Woletz entwickelten Steuerprogramm genutzt. Als Elektrolyt wurde der übliche Iod/Iodid-Elektrolyt (0,05 M  $\text{I}_2$  / 1 M KI) mit einer Triiodidkonzentration von 49,921 mM eingesetzt.

Bei der rotierenden Scheibenelektrode können bei laminar angeströmter Elektrodenfläche durch Veränderung der Umdrehungsgeschwindigkeit, bzw. der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$ , unterschiedliche definierte Diffusionsschichtdicken  $\delta$  eingestellt werden [32]:

$$\delta = 1,61 \nu^{\frac{1}{6}} D^{\frac{1}{3}} \omega^{-\frac{1}{2}}, \quad (9.4)$$

wobei  $\nu$  die kinematische Zähigkeit des Lösungsmittels, bei Wasser  $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [32], und  $D$  die Diffusionskonstante des zur Elektrode diffundierenden Teilchens sind.

Für die Diffusionsgrenzstromdichte  $J_{lim}$  in Abhängigkeit von der Winkelgeschwindigkeit gilt die Levich-Gleichung [32]:

$$J_{lim} = 0,62 n F D^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} c^0 \omega^{\frac{1}{2}}. \quad (9.5)$$

Dabei sind  $n$  die Zahl der entsprechend der Reaktionsgleichung umgesetzten Elektronen,  $F$  die Faradaykonstante und  $c^0$  die Konzentration des diffundierenden Teilchens im ungestörten, elektrodenfernen Bereich der Lösung.

In der Praxis werden im geeigneten Potentialbereich unter Variation der Winkelgeschwindigkeit mehrere Stromdichte-Spannungskennlinien aufgenommen, was für Triiodid in Abb.9.5 a gezeigt ist. Aus diesen werden die Diffusionsgrenzstromdichten ausgelesen und über der Wurzel der Winkelgeschwindigkeit als sogenannter Levich-Plot [158] aufgetragen (siehe Abb.9.5 b).

Die Steigung  $m$  der Ausgleichsgeraden entspricht nach Gl.9.5:

$$m = 0,62 n F \nu^{-\frac{1}{6}} c^0 D^{\frac{2}{3}}, \quad (9.6)$$

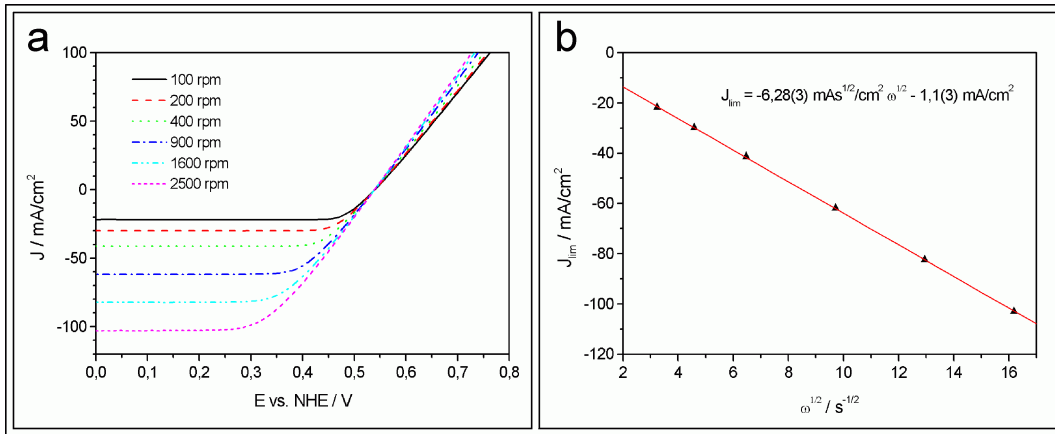
woraus durch Umformen der gesuchte Zusammenhang zur Bestimmung der Diffusionskonstanten  $D$  erhalten wird:

$$D = \left( \frac{|m| \nu^{\frac{1}{6}}}{0,62 n F c^0} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (9.7)$$

Dabei wurde zur Berücksichtigung der negativen Steigung bei negativen kathodischen Grenzströmen der Betrag der Steigung  $|m|$  verwendet. In Gl.9.8 wurden die entsprechenden Werte eingesetzt:

$$D = \left( \frac{\left| -6,28 \text{ mAs}^{\frac{1}{2}} / \text{cm}^2 \right| \cdot (0,01 \text{ cm}^2 / \text{s})^{\frac{1}{6}}}{0,62 \cdot 2 \cdot 96487 \text{ C/mol} \cdot 0,04992 \text{ mmol/cm}^3} \right)^{\frac{3}{2}},$$

<sup>13</sup>MSRX Speed Control; Pine Instrument Company, Grove City; PA, USA.



**Abb. 9.5:** Bestimmung der Diffusionskonstante von Triiodid mit der rotierenden Scheibenelektrode.

a) Messung der Diffusionsgrenzstromdichten  $J_{lim}$  bei unterschiedlichen Drehzahlen pro Minute (rpm). ( $c(I_3^-) \approx 50 \text{ mM}$  in Wasser)

b) Auftragung der Grenzstromdichten  $J_{lim}(\omega)$  über der Wurzel der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  zur Bestimmung der Geradensteigung. ( $\omega = 2\pi \text{ rpm}/60$ )

und es wurde für die Diffusionskonstante des Triiodids in wässriger Lösung folgender Wert erhalten:

$$D = 1,08 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \quad .$$

Ein Vergleichswert in Acetonitril ist mit  $D = 1,24(2) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  [159] etwas größer, was mit einer anzunehmenden verminderten Solvatation in Acetonitril erklärbar erscheint.

Ein Vergleichswert für eine wässrige Lösung wurde in einer relativ groben Abschätzung durch Einsetzen der in [29] angegebenen Werte einer Grenzstrommessung mit einer gerührten wässrigen Triiodid/Iodid-Lösung in Gl.9.10 erhalten ( $J_{lim} = 48,5 \text{ mA/cm}^2$ ;  $c^0 \approx 30 \text{ mM}$  Triiodid, Rührgeschwindigkeit  $1000 \text{ min}^{-1}$ , Diffusionsschichtdicke  $\delta$  bei  $1000 \text{ min}^{-1}$   $5 \mu\text{m}$ ,  $30 \text{ mM}$  Iod/ $0,1 \text{ M}$  Iodid). Dieser Vergleichswert ist mit  $D = 8,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  nur wenig kleiner.

### 9.6.2 Bestimmung der Diffusionsgrenzstromdichten bei SMSC-Messungen

Die elektrochemischen Messungen wurden am SMSC in ungerührter Elektrolytlösung (meist  $0,05 \text{ M}$   $I_2$  /  $1 \text{ M}$   $KI$ ) durchgeführt. Bei den Messungen von Photostrom- und Dunkelstromkennlinien wurde dabei unter stationären planaren Diffusionsbedingungen gearbeitet. Daher werden im folgenden Abschnitt die zu erwartenden Diffusionsgrenzstromdichten unter Verwendung der zuvor gemessenen Diffusionskonstanten des Triiodids abgeschätzt.

Die Diffusionsstromdichte  $j$  [Teilchen/Fläche sek] von Teilchen mit der Diffusionskonstanten  $D$  entlang eines Konzentrationsgradienten wird durch das erste Ficksche Gesetz bestimmt. Für die elektrische Stromdichte  $J = nFj$  folgt daraus:

$$J = n F D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) . \quad (9.8)$$

Mit einer zeitlich konstanten Diffusionsschichtdicke  $\delta$  und einem Konzentrationsgefälle von  $c^0$  in der Lösung nach  $c^s$  an der Elektrodenoberfläche läßt sich  $J$  darstellen als:

$$J = n F D \left( \frac{c^0 - c^s}{\delta} \right) . \quad (9.9)$$

Bei steigenden Stromdichten strebt die Konzentration  $c^s$  der Eduktteilchen an der Elektrodenoberfläche gegen Null. Als Grenzwert für die Diffusionsstromdichte wird die Diffusionsgrenzstromdichte  $J_{lim}$  erhalten:

$$J_{lim} = n F D \frac{c^0}{\delta} . \quad (9.10)$$

Bei Störung des Konzentrationsprofils nur durch thermische Konvektion werden für die Diffusionsschichtdicke  $\delta_{therm}$  Werte von 0,025 - 0,05 cm angegeben [29].

Bei Iodid ist die Zahl der Ladungen  $n = 1$ , die Diffusionskonstante  $D = 2,05 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , und die Konzentration im verwendeten Elektrolyten  $c^0 = 1 \text{ mol/l}$ . Für  $\delta_{therm}$  wird ein Wert von 0,025 cm angenommen. Durch Einsetzen der Werte in Gl.9.10 wird die anodische Grenzstromdichte  $J_{lim}(I^-)$  errechnet:

$$J_{lim}(I^-) = 1 \cdot 96487 \text{ C/mol} \cdot 2,05 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \frac{1 \text{ M}}{0,025 \text{ cm}} = 79,1 \text{ mA/cm}^2.$$

Analog wird für Triiodid mit  $n = 2$ ,  $D = 1,08 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  und  $c^0 = 0,05 \text{ mol/l}$  bei  $\delta = 0,025 \text{ cm}$  folgende kathodische Diffusionsgrenzstromdichte errechnet:

$$J_{lim}(I_3^-) = 2 \cdot 96487 \text{ C/mol} \cdot 1,08 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \frac{0,05 \text{ M}}{0,025 \text{ cm}} = 4,17 \text{ mA/cm}^2.$$

## 9.7 Probenpräparation

Von früheren Arbeiten über orts aufgelöste Platinabscheidungen an p-Indiumphosphid [48–50] waren dazu noch einige Substrate, eine passende Positioniervorrichtung und ein Elektrolytgefäß vorhanden, die in Abb.9.6 gezeigt sind.

Die Substrate bestehen aus einem isolierenden Mantel aus Vespel, einem chemisch besonders stabilen Kunststoff, mit einem axialen, durchgehenden Messingkern mit Innengewinde und planer Frontfläche.