

---

# **Entwicklung einer Nano-Komposit Solarzelle mit WS<sub>2</sub> Absorber**

---

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Eingereicht am Fachbereich Biologie, Chemie und Pharmazie  
der Freien Universität Berlin

von

Diplom Ingenieur Markus Thomalla

---

Berlin, September 2006

Gutachter: Prof. H. Tributsch

Prof. E. Rühl

Disputation am 03.05.2007

**Für meine Familie**



## Kurzzusammenfassung

Wolfram- und Molybdändichalkogenide wurden als Absorber in einer Injektionssolarzelle eingesetzt, dabei wurden unterschiedliche nasschemische und elektrochemische Herstellungsmethoden getestet.

Die Herstellung des  $\text{TiO}_2$ -Substrats wurde optimiert, dabei stellte sich heraus, dass die für die Injektionssolarzelle besten Verfahren die Sol-Gel-Herstellung und die Sprühyrolyse ist. Diese Verfahren lieferten poröse und dennoch mechanisch sehr stabile Schichten, was für die Funktionsweise der Zelle wichtig war. Außerdem wurde eine Blockierschicht für den FTO-Kontakt entwickelt. Alle Substrate wurden mittels XRD, REM und Dectac charakterisiert. Es wurden auch weitere Metalloxide als Substrate für die Injektionssolarzelle getestet, wie  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  und  $\text{ZnO}$ . Die  $\text{TiO}_2$ -Substrate wurden mittels verschiedener Metalloxide wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  und  $\text{Yt}_2\text{O}_3$  behandelt, um ihre Oberfläche zu verändern.

Bei der Herstellung der Absorber wurden Chemical Bath Deposition, elektrochemische Abscheidung, inverse Mizellen und Herstellung von „Nanoröhren“ getestet.

Die fertigen Elektroden wurden mittels XRD, UV-Vis-Spektroskopie, Voltammetrie, Ramanspektroskopie, REM und TEM, spektralem Quantenwirkungsgrad und Oberflächenphotospannungsmessung charakterisiert.

Es stellte sich heraus, dass die Carbonylmethode (CBD) die höchsten Photostromdichten von bis zu  $1 \text{ mA/cm}^2$  liefert (bei  $50 \text{ mW/cm}^2$  Lichtleistung), wenn  $\text{WS}_2$  als Absorber eingesetzt wird. Diese Methode wurde hinsichtlich Abscheideparameter wie Lösungsmittel, Dauer und Temperatur der Abscheidung optimiert.

Die  $\text{TiO}_2/\text{WS}_2$ -Elektroden wurden mittels chemischer Behandlungen modifiziert. Dabei wurden unter anderem TWEEN 80 und Cystein eingesetzt. Beide Verbindungen verändern die Elektrode, jedoch wurde nur durch Cystein der Photostrom erhöht. Dies wird mit der besonderen Fähigkeit des Cysteins zur Elektronenleitung in eine Richtung erklärt. Die optimale Injektionssolarzelle hat diesen Untersuchungen zu Folge die Struktur: Floatglas/FTO/ $\text{TiO}_2$ (Sol-Gel, behandelt mit  $\text{TiCl}_4$ )/ $\text{WS}_2$  (Carbonylmethode, behandelt mit Cystein).

## Abstract

Different wet chemical and electrochemical methods have been used to deposit molybdenum- and tungsten- sulphides and selenides as absorbers in an injection solar cell.

The production of  $\text{TiO}_2$ , which has been used as a substrate, has been optimized. The best methods for making it were sol-gel and spray pyrolysis. These methods brought porous but mechanical stable  $\text{TiO}_2$  layer, which was important for the wet deposition of the absorber. A compact layer of  $\text{TiO}_2$  at the bottom of the substrate has also been developed. All substrates have been characterised by XRD, SEM and Dectac. Some other metal oxides have been tested as substrates, such as  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  and  $\text{ZnO}$ . The  $\text{TiO}_2$ -Substrates were treated with  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  or  $\text{Yt}_2\text{O}_3$  to change their surface.

The absorbers were produced with chemical bath deposition, electrochemical deposition, inverse micelles and also "nano tubes". The electrodes were characterized with XRD, UV-Vis-spectroscopy, Voltammetry, Raman Spectroscopy, SEM and TEM, Spectral Quantum Efficiency and the Surface Photovoltage Measurement.

From all the deposition methods the carbonyl method gave the highest photocurrent of up to  $1 \text{ mA/cm}^2$  with  $\text{WS}_2$  as absorber. Deposition parameters of this method such as deposition time, deposition temperature and the solvent have been optimized.

The  $\text{TiO}_2/\text{WS}_2$ -electrodes were optimized by chemical treatments with cysteine and TWEEN 80. Both chemicals change the electrode, but only cysteine improves the photocurrent. This has been interpreted as a special ability of cysteine to conduct electrons only in one direction.

The optimal injection solar cell was made out of glass/FTO/sol-gel  $\text{TiO}_2$  (treated with  $\text{TiCl}_4$ ), and  $\text{WS}_2$  (carbonyl method), treated with cysteine.

Einleitung	1
1 Die Farbstoffsolarzelle	4
1.1 Stand der Technik	4
2 Verwendete Halbleitermaterialien	11
2.1 $WS_2$ , $WSe_2$ , $MoS_2$ und $MoSe_2$ - Schichtgitterhalbleiter aus der Gruppe der Übergangsmetaldichalkogenide	11
2.2 $TiO_2$	17
2.3 Andere Metalloxide	20
3 Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt	22
3.1 Grenzfläche Halbleiter-Elektrolyt im Gleichgewicht	22
3.1.a Im Dunkeln	22
3.1.b Bei Belichtung	26
3.2 Elektronentransfer zwischen Halbleiter und Elektrolyt	28
3.2.a Das Model von Gerischer	28
3.3 Fermiiveau Pinning	31
3.4 Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt an nanostrukturierten Elektroden	33
4 Charakterisierungsmethoden für Halbleiter und Solarzellen	38
4.1 UV-Vis-Spektroskopie	38
4.2 Elektrochemische Photostrommessung	41
4.3 XRD	43
4.4 Elastische Rückstreuung (ERDA)	45
4.5 Raman-Spektroskopie	46
4.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM)	48
4.7 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	48
4.8 Spektraler Quantenwirkungsgrad	49
4.9 Charakterisierung von Solarzellen anhand von Strom-Spannungskennlinien	50
4.10 Oberflächenphotospannungsmessungen (SPV)	54
5 Präparative Methoden	55
5.1 Herstellung und Charakterisierung von $TiO_2$	55
5.1.a Entwicklung der kompakten $TiO_2$ -Schicht	55
5.1.b Entwicklung poröser $TiO_2$ -Schichten	57
5.1.b.1 Herstellung der $TiO_2$ -Schichten aus $TiOSO_4$	57
5.1.b.2 Sol-Gel Methode	59
5.1.b.3 Herstellung durch $TiO_2$ -Sprühpolymerisation	62
5.1.b.4 Herstellung einer P25 $TiO_2$ -Schicht	69
5.1.b.5 Herstellung der $TiO_2$ -Schichten aus $TiF_4$	71
5.2 Herstellung und Charakterisierung anderer Metalloxide	73
5.2.a.1 Herstellung von $SnO_2$	73
5.2.a.2 Herstellung von $WO_3$	75
5.2.a.3 Herstellung von $ZnO$	77
5.3 Herstellung und Charakterisierung der Schichtgitterhalbleiter	80
5.3.a Herstellung von $WS_2$ -Nanoröhren	81
5.3.b Herstellung von $WS_2$ und $MoS_2$ mit Hilfe „Inverser Mizellen“	85
5.3.c Elektrochemische Abscheidung von $WS_2$	89
5.3.d Carbonylmethode ( $WS_2$ , $MoS_2$ , $WSe_2$ , $MoSe_2$ )	96
6 Ergebnisse und Diskussion	98
6.1 Charakterisierung der optischen Eigenschaften	98
6.2 Ramanmessungen	104
6.3 Quantenwirkungsgrad	111

6.4	Messung der Oberflächenphotospannung .....	113
6.5	Elektrochemische Photostrommessungen .....	118
6.5.a	Carbonyl Methode .....	118
6.5.a.1	Photoströme bei WS <sub>2</sub> .....	118
6.5.a.2	Photoströme bei WSe <sub>2</sub> .....	120
6.5.a.3	Photoströme bei MoSe <sub>2</sub> .....	122
6.5.a.4	Photoströme bei MoS <sub>2</sub> .....	123
6.5.a.5	Kurzzusammenfassung Carbonylmethode.....	124
6.5.b	Ersetzen von TiO <sub>2</sub> mit WO <sub>3</sub> , ZnO oder SnO <sub>2</sub> .....	125
6.5.b.1	WO <sub>3</sub> als Ersatz für TiO <sub>2</sub> .....	125
6.5.b.2	ZnO als Ersatz für TiO <sub>2</sub> .....	126
6.5.b.3	SnO <sub>2</sub> als Ersatz für TiO <sub>2</sub> .....	127
6.5.b.4	Kurzzusammenfassung andere Metalloxide.....	128
7	Weiterführende Untersuchungen am WS <sub>2</sub> -Schichtverbundsystem	129
7.1	Photoströme bei WS <sub>2</sub> bei verschiedenen Lichtstärken.....	129
7.2	Optimierung der Carbonylmethode.....	133
7.2.a	Sulfurisierung.....	133
7.2.b	Nickel als Unterschicht für WS <sub>2</sub> .....	135
7.2.c	Lange Abscheidungsdauer von WS <sub>2</sub> .....	138
7.2.d	Variation des Lösungsmittels.....	139
7.2.e	Variation der Abscheidungsdauer .....	141
7.2.f	Multistep-Abscheidung .....	142
7.2.g	Kurzzusammenfassung der Optimierungsversuche .....	143
7.3	Weitere Optimierungsversuche .....	144
7.3.a	Behandlung von TiO <sub>2</sub> mit TiCl <sub>4</sub> und anderen Metalloxiden .....	144
7.3.a.1	Behandlung mit Yt <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	145
7.3.a.2	Behandlung mit Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	146
7.3.a.3	Behandlung mit MgO .....	147
7.3.a.4	Behandlung mit Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	149
7.3.a.5	Behandlung von TiO <sub>2</sub> mit TiCl <sub>4</sub> .....	150
7.3.a.6	Kurzzusammenfassung Metalloxidbehandlung .....	152
7.4	Chemische Behandlung von Substrat und Absorber .....	153
7.4.a	Behandlung der TiO <sub>2</sub> /WS <sub>2</sub> -Elektrode mit Tween 80 .....	153
7.4.b	Behandlung der TiO <sub>2</sub> /WS <sub>2</sub> -Elektrode mit Cystein .....	158
7.4.c	Diskussion Cystein- und TWEEN 80 Behandlung .....	162
7.5	Einfluss von Wasser auf die Effizienz der Zelle.....	164
7.6	Einfluss des pH-Wertes auf die Effizienz der Zelle.....	166
8	Zusammenfassung und Ausblick	171
	Abbildungsverzeichnis:	I
	Tabellenverzeichnis:	IV
	Anhang 1 Die Herleitung der Ramanstreuung	V
	Anhang 2 Getestete Herstellungsmethoden für Absorber und Metalloxidsubstrate	VI
	Anhang 3 Abkürzungen	XII
	Symbole und Konstanten	XIII
	Danksagung	XIV
	Literaturverzeichnis:	XV



## **Einleitung**

Eine nachhaltige Energieversorgung für die zukünftigen Generationen zu sichern ist eines der dringendsten globalen Probleme dieser Zeit. Es ist klar, dass die fossilen Energiequellen in absehbarer Zeit erschöpft sind. Zudem steigt der globale Energieverbrauch mit einer Rate von ca. 1.5% bis 2.5% per annum. Dabei wird sich der Energieverbrauch vor allem in den Entwicklungsländern drastisch erhöhen, während er in den Industrieländern stagnieren wird. Insgesamt wird der Energiekonsum nach einer Prognose der IEA (International Energy Agency) bis zum Jahr 2030 um etwa 30% steigen<sup>1</sup>.

Bei der zurzeit weltweit vorherrschenden Energiepolitik dürften diese zusätzlichen 30 Prozent mittelfristig mit Hilfe von fossilen Energieträgern gedeckt werden, vor allem Kohle und Gas, da die Erdölvorräte eine kürzere Reichweite haben. Der Ausstoß an CO<sub>2</sub> würde sich dramatisch erhöhen, und die globale Erwärmung weiter beschleunigt. Die Folgen wären ein Anstieg des Meeresspiegels aufgrund des Schmelzens von Polarkappen und Gletschern, das Aussterben vieler Tier- und Pflanzenarten, eine starke Zunahme extremer Wetterereignisse (Hurrikans, Stürme, Dürren) und die Verödung ganzer Landstriche.<sup>2</sup>

Eine weitere Alternative wären Atomkraftwerke mit den bereits bekannten Problemen der Aufbereitung und Entsorgung der Brennstoffe und den Gefahren durch die mögliche Verwendung dieser Technologie für den Bau von Atomwaffen und durch Reaktorunglücke. Um die Versorgungslücke bis 2030 zu schließen, müssten weltweit 8000 neue Atomkraftwerke gebaut werden.

Eine Alternative zu diesen Szenarien stellen die regenerativen Energiequellen dar. Zu diesen gehören Biomasse, Wind- und Wasserenergie und die Fotovoltaik. Nur die letztere hat das nötige Potential, die ganze Menschheit nachhaltig mit Energie zu versorgen. Die globale Sonneneinstrahlung innerhalb einer Stunde würde theoretisch ausreichen, um die Menschheit für ein Jahr mit Energie zu versorgen.

Nach Einschätzung der Shell AG werden alternative Energieformen um 2020 volle Wirtschaftlichkeit erreicht haben und bis 2050 etwa 50% der Energieversorgung gewährleisten, wobei der größte Anteil auf die Solarenergie fallen wird. Prinzipiell wäre die Fotovoltaik sogar in der Lage, den heutigen gesamten Energiebedarf alleine zu decken.

Sonnenenergie kann mit Hilfe von Solarzellen direkt in elektrische Energie umgewandelt werden. Den zurzeit größten Marktanteil besitzen aus kristallinem Silizium hergestellte Solarzellen. Aus ökonomischen Gründen sind sie jedoch nicht konkurrenzfähig mit der herkömmlichen fossilen Energieerzeugung.

Die hohen Kosten für die Herstellung der kristallinen Solarzellen werden durch die sehr hohen Anforderungen an die Reinheit der Materialien, durch einen hohen Materialverbrauch (die Absorberdicke bei Solarzellen aus kristallinem Silizium liegt bei ca. 300  $\mu\text{m}$ ) und durch einen hohen Energieverbrauch bei der Produktion verursacht. Die Gesamtherstellungskosten für Strom aus Solarzellen aus kristallinem Silizium lagen 1998 bei ca. 1.5 DM/kWh (0,75 Euro) und für Strom aus Kohlekraftwerken bei ca. 0.1 DM/kWh (0.05 Euro). Aus diesen Gründen wird intensiv nach alternativen Solarzellenkonzepten geforscht, die geringere Anforderungen an die Herstellung stellen und kostengünstig produziert werden könnten.

Als eine der ersten Alternativen zu kristallinem Silizium wurden die Dünnschichtsolarzellen entwickelt. Diese besitzen einen viel dünneren Absorber (20  $\mu\text{m}$ ) und sparen somit Material. Außerdem werden diese nicht mehr aus großen Blöcken gesägt, sondern können aufgedampft werden. Als Herstellungsmaterialien werden unter anderem amorphes Silizium und Kupferindiumdisulfid (CIS) verwendet.

Anfang der 90er Jahr wurde die Welt auf eine neue Art der Solarzelle aufmerksam, die sog. Farbstoffsolarzelle. Die Herstellung dieser Solarzelle kann energie- und kostensparend durchgeführt werden und es werden auch keine teureren Materialien, wie z.B. bei Solarzellen aus kristallinem Silizium, verwendet. Im Prinzip könnten diese Solarzellen auch auf flexiblen Substraten im sog. Roll to Roll Verfahren gedruckt werden. Um jedoch kommerziell erfolgreich zu sein, müssen noch einige technische Probleme behoben werden. Zu diesen zählen unter anderem die Versiegelung des flüssigen Elektrolyts und die Stabilität des Farbstoffs. Der Wirkungsgrad dieser Solarzelle erreicht zurzeit im Labor die 12% Grenze (c-Si  $\eta = 24,5\%$ , pc-Si  $\eta = 20,5\%$ , a-Si  $\eta = 9.2\%$ , CIS  $\eta = 18\%$ ).

Ziel dieser Arbeit ist es, den organischen Farbstoff innerhalb einer Farbstoffsolarzelle mit Hilfe von Absorbern aus der Gruppe der Übergangsmetall-dichalkogenide zu ersetzen. Diese Materialien sind durch eine sehr hohe Stabilität auch in Lösungen und während langer Belichtungen gekennzeichnet. Der Grund dafür liegt in der besonderen elektronischen Struktur, bei der die Elektronen aus den nicht bindenden d-Orbitalen

angeregt werden. Deshalb wurde vorgeschlagen, Übergangsmetalldichalkogenide als Absorber in Solarzellen zu verwenden.<sup>111</sup> Auch auf Grund der Bandlücke um 1.7 eV und der hohen Absorptionskoeffizienten sind die Molybdän- und Wolframsulfide und -selenide optimal geeignet, um für diesen Zweck eingesetzt zu werden.

Die Ersetzung des Farbstoffs in der Farbstoffsolarzelle hätte mehrere Vorteile. In mehreren Arbeiten<sup>34</sup> wurde schon auf die Instabilität dieser Moleküle hingewiesen. Außerdem hätte der Einsatz eines anorganischen, halbleitenden Absorbers den Vorteil, dass sich der flüssige, giftige und ebenso un stabile Elektrolyt durch einen Metallkontakt ersetzen ließe. Diese Kontakte sind in den konventionellen Solarzellen bereits vielfach erprobt.

Um dieses Ziel zu erreichen, ist die vorliegende Arbeit folgendermaßen gegliedert.

Im Kapitel 1 wird die Funktionsweise der Farbstoffsolarzelle erläutert.

Im Kapitel 2 wird die Struktur der verwendeten Materialien dargestellt.

Kapitel 3 befasst sich mit dem Verhalten von Halbleitern-Elektrolyt-Grenzflächen. Außerdem werden die Besonderheiten der Nanopartikel dargestellt.

Kapitel 4 stellt die verwendeten Charakterisierungsmethoden dar.

Kapitel 5 befasst sich mit der Herstellung, Optimierung und Charakterisierung des Substrates und des Absorbers.

In Kapitel 6 werden die fertigen Elektroden mittels UV-Vis-Spektroskopie, Quanteneffizienzmessung, Ramanspektroskopie, Oberflächenphotospannungsmessung und elektrochemischer Photostrommessung charakterisiert.

Kapitel 7 befasst sich mit dem Einfluss von chemischer Behandlung auf die Injektionssolarzelle und auch den Möglichkeiten ihrer Optimierung.

Im Kapitel 8 werden die Ergebnisse abschließend zusammengefasst und der Ausblick auf die sich aus dieser Arbeit ergebenden weiterführenden Untersuchungen gegeben.

# 1 Die Farbstoffsolarzelle

Die Funktionsweise der Farbstoffsolarzelle ist von grundlegender Bedeutung für die nanostrukturierte Injektionssolarzelle, die das Thema dieser Arbeit war. Als Substrat wird in beiden Solarzellen beschichtetes Floatglas/FTO (leitendes, mit Fluor dotiertes Zinnoxid) mit einer porösen  $\text{TiO}_2$ -Schicht verwendet. In beiden Fällen werden die elektrischen Ladungen nicht durch elektrische Felder getrennt, sondern durch die Kinetik der ablaufenden Reaktionen.

## 1.1 Stand der Technik

In Abbildung 1.1 ist das Energieschema einer Farbstoffsolarzelle gezeigt. Das Grundprinzip der Sensibilisierung wurde in den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts entwickelt.<sup>5,6,7,8,9</sup> Das erste Sensibilisatorsystem war mit Eosin sensibilisiertes ZnO. Der große Durchbruch der Farbstoffsolarzellen kam jedoch erst Anfang der 90er Jahre des 20. Jahrhunderts mit der Entwicklung einer hochporösen  $\text{TiO}_2$ -Schicht, die mit einem Rutheniumfarbstoff sensibilisiert wurde. Dabei wurden aufgrund der sehr stark vergrößerten Oberfläche (Faktor 1000) Wirkungsgrade von ca. 7.9% erreicht.<sup>10</sup>

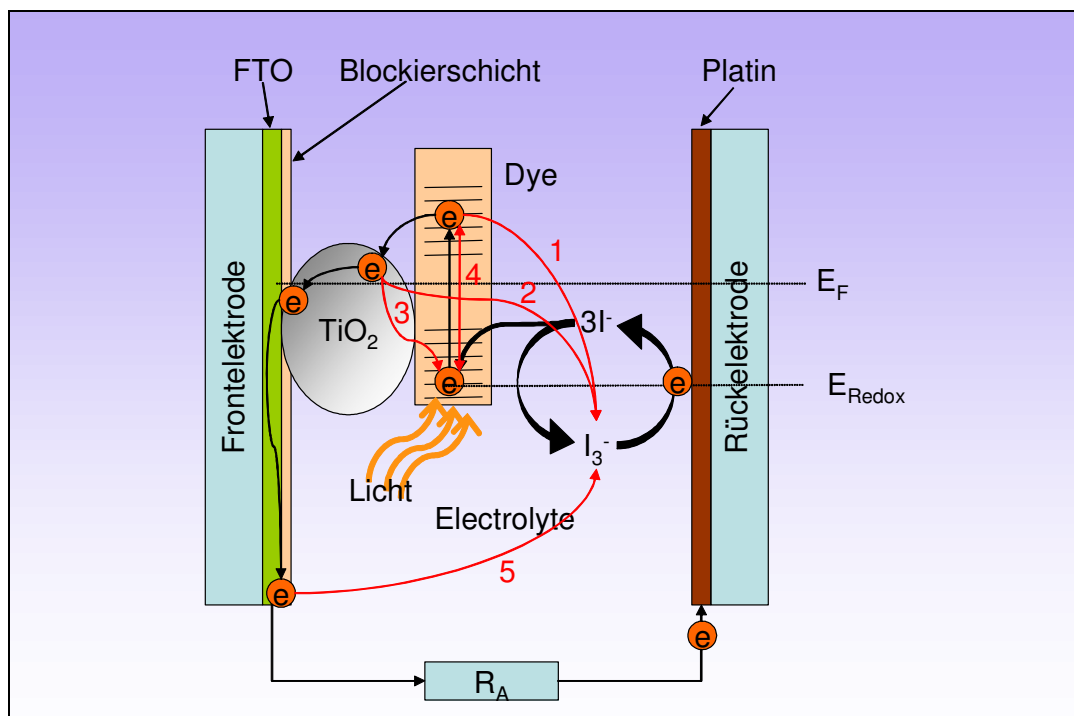


Abbildung 1.1: Energieschema einer Farbstoffsolarzelle. Schwarze Pfeile zeigen den normalen Ladungstransport beim Betreiben der Solarzelle. Rote Pfeile zeigen die möglichen Rekombinationswege.

Trotz allem stehen dem Start einer kommerziellen Produktion der Farbstoffsolarzelle noch verschiedene Probleme im Wege. Dies wären zu einem die Versiegelung der Solarzelle und die Flüchtigkeit des Elektrolyten. Um dem zu begegnen, wird im Moment verstärkt an Farbstoffsolarzellen mit Festkörperelektrolyten geforscht,<sup>11,12</sup> (gelartiger Elektrolyte und bei Raumtemperatur flüssige Salze). Es wurden auch Elektrolyte auf Polymerbasis entwickelt.<sup>13,14,15,16,17,18,19,20,21</sup> Leider besitzen diese Farbstoffsolarzellen bisher schlechtere Wirkungsgrade (4%).

Die in dieser Arbeit untersuchten nanostrukturierten Injektionssolarzellen mit anorganischem Halbleiterabsorber (wie z.B.  $WS_2$ ) weisen hingegen einen entscheidenden Vorteil auf: der flüssige Elektrolyt könnte mit einem konventionellen Metallkontakt (wie bei kommerziellen kristallinen Solarzellen) ersetzt werden. Dieser Metall-Halbleiter-Kontakt ist bereits vielfach in konventionellen Solarzellen erprobt und beinhaltet nicht die oben erwähnten Nachteile.

Ein weiteres Problem ist die Haltbarkeit des Farbstoffs bei Langzeitbetrieb. In der Literatur wird vielfach berichtet, dass der Farbstoff ca.  $10^8$  Elektronentransferzyklen aushalten kann,<sup>22,23</sup> damit würde die Solarzelle die erforderliche Betriebsdauer von ca. 20 Jahren erreichen. Neueste Untersuchungen zeigen jedoch, dass der Farbstoff schon nach ca.  $10^7$  Elektronentransferzyklen degradiert, damit würde die erforderliche Stabilität nicht erreicht.<sup>4,24,25,26,27,28</sup> Anscheinend ist die Bindung oder die Bindungsstärke des Farbstoffs an die  $TiO_2$  Oberfläche für die Stabilität und Lebensdauer sehr wichtig. Ist dieser nämlich nur in Lösung und nicht an die  $TiO_2$ -Oberfläche gebunden, dann degradiert er unter Belichtung bereits innerhalb von ein paar Tagen.

In Abbildung 1.1 ist die Funktionsweise der Farbstoffsolarzelle dargestellt. Beim Belichten wird ein Elektron aus dem HOMO des Farbstoffs (üblicherweise wird ein Rutheniumkomplex verwendet<sup>a</sup>,  $RuL_2(NCS)_2$  angeregt, ein Loch bleibt zurück. Das Elektron, das sich nun im LUMO des Farbstoffs befindet, kann sehr schnell ins Leitungsband des  $TiO_2$  injiziert werden ( $10^{-12}$  s -  $10^{-13}$  s).<sup>29,30,31,32</sup> Da sich in der porösen Schicht kein elektrisches Feld ausbilden kann (dafür sind die Partikel zu klein, außerdem werden sie durch den Elektrolyten abgeschirmt), diffundieren die Elektronen aufgrund eines Konzentrationsgefälles bis zum Frontkontakt.<sup>33,34</sup> Die

---

<sup>a</sup> mit den Liganden L=2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylat,<sup>a</sup> dieser bindet über die Carboxylgruppen an die Oberfläche des  $TiO_2$

Diffusionsgeschwindigkeit von Elektronen in  $\text{TiO}_2$  Einkristallen<sup>35,36</sup> wird mit  $D_e = 1 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$  bzw. mit  $0.1 \text{ cm}^2/\text{s}$  angegeben.

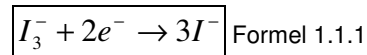
Im Gegensatz dazu ist die Diffusionskonstante in einer nanoporösen Schicht wegen vieler Einflüsse kleiner als im Einkristall. Die Elektronen müssen auf dem Weg zum Frontkontakt eine Vielzahl an Barrieren an den Korngrenzen überwinden. Außerdem sind die Nanokristalle durch eine erhöhte Menge an Defekten gekennzeichnet, wodurch die Beweglichkeit der Elektronen sinkt. Von vielen Autoren wird deshalb der Transportmechanismus mit dem sog. Trapping und Detrapping erklärt. Dieses bedeutet, dass die Elektronen auf ihrem Weg zum Frontkontakt immer wieder in Traps, die dicht unter der Leitungsbandunterkante liegen, gefangen werden und dort so lange verharren, bis sie durch thermische Anregung wieder ins Leitungsband angeregt werden. Diese Theorie wird auch durch die Beobachtung gestützt, dass die Diffusionskonstante durch die Belichtung verändert werden kann.<sup>37</sup> Durch Zunahme der Beleuchtungsintensität, erhöht sich die Elektronenkonzentration, dadurch werden die Traps gesättigt und können keine Elektronen mehr einfangen. Die Diffusionskonstante steigt bei Belichtung, typische in der Literatur angegebene Werte liegen in der Größenordnung von  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s} - 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ <sup>38,39,40</sup> berichtet.

Es wird angenommen, dass zwischen dem Frontkontakt-FTO (Fluor dotiertes Zinnoxid), [entarteter Halbleiter, Fermienergie dicht unter der Leitungsbandkante] und  $\text{TiO}_2$ , (schwach dotierter n-Halbleiter) ein ohmscher Kontakt besteht. Unterstützt wird diese These durch Messungen der Fermienergie, welche für FTO einen Wert von ca.  $-4.9 \text{ eV}$ <sup>41,42,43</sup> und für  $\text{TiO}_2$  von ca.  $-4.7 \text{ eV}$  feststellen.<sup>44,45,46</sup> Bei diesen Werten für die Fermienergie sollte die Bandverbiegung zwischen den beiden Halbleitern klein bleiben.

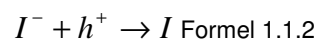
Die Möglichkeit und die Bedeutung eines eingebauten elektrischen Feldes am Frontkontakt der Farbstoffsolarzelle und die Auswirkung eines solchen Feldes ist umstritten.<sup>47,48</sup> Wenn ein solches Feld existiert, ist es sicherlich auf eine wenige Nanometer dicke Schicht in der Nähe des FTO beschränkt. Alle Partikel die weiter entfernt sind, werden durch den Elektrolyten abgeschirmt und nicht weiter von einem solchen elektrischen Feld beeinflusst. Neueste Untersuchungen zeigen, dass der Kontakt zwischen FTO und  $\text{TiO}_2$  nicht von großer Bedeutung für die Effizienz der Solarzelle ist.<sup>49</sup> Es wurde lediglich von einer kleinen Variation der Leerlaufspannung berichtet ( $0.09 \text{ V}$ ), bei einer starken Veränderung der Austrittsarbeit um  $1.4 \text{ eV}$ .

Im Farbstoff entstandene Löcher oxidieren innerhalb von 10 ns das Iodidmolekül des Elektrolyten.<sup>50,51</sup> Das oxidierte  $I_3^-$  diffundiert bis zur Rückelektrode, wo es reduziert wird.

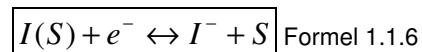
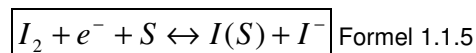
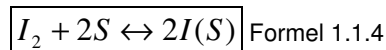
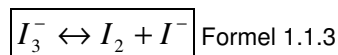
Bei der Bruttoreaktionsgleichung werden zwei Elektronen ausgetauscht:<sup>52,53</sup>



Während dieser Reaktion wird Triiodid an der Platingegenelektrode reduziert. Iodid wird durch die Löcher am Farbstoff oxidiert:



Dieses einfache Schema wird durch einige Autoren<sup>54,55,56,57</sup> erweitert dargestellt, dabei wird zwischen Ionen in Lösung, und Ionen, die an der Oberfläche adsorbiert sind, unterschieden:



mit S (surface) Oberflächenplatz, I(S) adsorbiertes Iodatomb

Der genaue Mechanismus der ablaufenden Reaktionen ist noch immer nicht abschließend geklärt.

In Abbildung 1.1 sind mögliche Rekombinationswege in der Farbstoffsolarzelle anhand der roten Pfeile gekennzeichnet. Die mit der Nummer 1 gekennzeichnete Rekombinationsmöglichkeit beschreibt die Rekombination des angeregten Farbstoffs mit der oxidierten Spezies des Elektrolyten ( $I_3^-$ ), sie ist aufgrund der schon erwähnten sehr schnellen Injektion des angeregten Elektrons aus dem Farbstoffmolekül ins

Leitungsband des  $\text{TiO}_2$  sehr unwahrscheinlich. Bei den mit 3 und 4 gekennzeichneten Rekombinationswegen handelt es sich um strahlende Rekombination und um die Rekombination zwischen einem Elektron aus dem Leitungsband des  $\text{TiO}_2$  mit dem oxidierten Farbstoff. Bei der ersten Möglichkeit wird das Elektron sehr schnell ins Leitungsband injiziert und findet dort sehr viele unbesetzte Zustände im Gegensatz zum einen unbesetzten Zustand im HOMO des Farbstoffs. Die Dauer dieses Prozesses unter Kurzschlussbedingungen beträgt einiger Millisekunden.<sup>58,59,60</sup> Im Gegensatz dazu erfolgt die Regenerierung des oxidierten Farbstoffs innerhalb von 10 ns, was mit zeitaufgelösten Laserexperimenten nachgewiesen wurde.<sup>61</sup> Durch neuere Arbeiten konnte gezeigt werden, dass auch die Rekombination zwischen Leitungsbandelektronen des  $\text{TiO}_2$  und dem oxidierten Farbstoff eine Bedeutung unter Leerlaufbedingungen haben kann.<sup>62,63,64</sup> Beide Rekombinationen gelten jedoch als eher unwahrscheinlich.

Als relevante Rekombinationspfade in der Farbstoffsolarzelle bleiben nur noch die Möglichkeiten (2) und (5) aus Abbildung 1.1. Weg (2) beschreibt die Rekombination eines Elektrons aus dem Leitungsband des  $\text{TiO}_2$  mit der oxidierten Spezies des Elektrolyten ( $I_3^-$ ), Weg (5) eine mögliche Rekombination eines Elektrons aus dem leitfähigen Frontkontakt mit dem  $I_3^-$  Molekül.

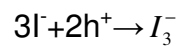
Aufgrund der Oberflächenverhältnisse zwischen der FTO-Frontelektrode und  $\text{TiO}_2$  (Oberflächenverhältnis 1:1000) wird vermutet, dass die Rekombinationsmöglichkeit (2) den größten Einfluss hat.<sup>65,66,67,68</sup>

Mit Hilfe von Vergleichsexperimenten zwischen blanken FTO Elektroden und mit porösen  $\text{TiO}_2$  bedeckten Elektroden konnte nachgewiesen werden, dass der Dunkelstrom überwiegend über die poröse  $\text{TiO}_2$  Struktur fließt.<sup>69</sup>

Durch die Verwendung des  $I^- / I_3^-$  Elektrolyten kann diese Rekombinationsmöglichkeit sehr wirksam unterbunden werden. Durch zahlreiche Arbeiten wurde bestätigt, dass die Reaktion  $e_{\text{TiO}_2}^- + I_3^- \rightarrow I^-$  sehr langsam abläuft,<sup>70,71,72,73</sup> dies liegt in der neg. Ladung der oxidierten Spezies des Elektrolyten begründet, dadurch kommt es zur elektrostatischen Abstoßung zwischen den Leitungsbandelektronen des  $\text{TiO}_2$  und dem  $I_3^-$ .

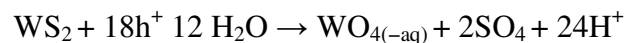


Die Photoströme in einer Farbstoffsolarzelle bzw. Injektionssolarzelle können auch in einer Drei-Elektroden-Anordnung mit einem flüssigen Elektrolyten gemessen werden. Dies bedeutet, dass die fehlenden Ladungen mit Hilfe der Diffusion vom Elektrolyt nachgeliefert werden müssen. Im vorliegenden Fall fließen Elektronen vom Absorber (z.B.  $\text{WS}_2$ ) ins  $\text{TiO}_2$ , Löcher bleiben an der Oberfläche zurück, werden vom Elektrolyten aufgenommen, wodurch es zum Stromfluss kommt. Es kommt also zu folgender Reaktion:



Wenn an der Oberfläche des  $\text{WS}_2$  (oder anderer Absorber) nicht genügend Iodid Moleküle für die Oxidation bereitstehen, kann dies negative Effekte hervorrufen. Einmal fließt weniger Strom als möglich. Zum anderen erfolgt der Übergang der Löcher ( $\text{h}^+$ ) nicht schnell genug, können diese mit den Elektronen rekombinieren. Diese beiden Reaktionen stehen zueinander in Konkurrenz.

Außerdem können die vielen positiven Ladungen an der Oberfläche des  $\text{WS}_2$  zur Auflösung des Absorbermaterials führen, sofern das Lösungsmittel zusätzlich als Elektronendonator fungiert, was z.B. für Wasser der Fall wäre.



Bei organischen Lösungsmitteln trifft dies nicht zu. Aus diesen Gründen ist es sehr wichtig, dass die verwendete wässrige Elektrolytlösung immer eine ausreichende Konzentration besitzt bzw. ein geeignetes Reduktionsmittel (z.B.  $\text{I}_3^-$ ) zugegen ist. Dieser Sachverhalt kann durch Photostrommessungen bei verschiedenen Lichtintensitäten überprüft werden. Da der Photostrom linear von der Lichtintensität abhängt, sollte bei doppelter Lichtstärke auch ein doppelter Photostrom erzeugt werden. Sättigungseffekte zeigen sich also an einem zu geringen Anstieg des Photostroms.

Es ist zu erwähnen, dass das Prinzip des gerichteten Elektronentransfers, welches nicht nur bei Farbstoffsolarzellen, sondern auch bei organischen Solarzellen ausschlaggebend ist, bis heute noch nicht grundlegend verstanden ist.

Es ist aber eine der wichtigsten Eigenschaften dieser Zellen, wobei die Trennung der Ladungen aufgrund kinetischer Prozesse, und nicht wie in konventionellen Solarzellen aufgrund von elektrischen Feldern erfolgt.<sup>74,75</sup>

Im Folgenden werden Materialien vorgestellt, die zur Herstellung einer Injektionssolarzelle benötigt werden. Dies ist einmal  $\text{TiO}_2$ , das als Substrat dient, zum anderen Schichtgitterhalbleiter, die den Farbstoff aus der Farbstoffsolarzelle ersetzen sollen.