

7 Weiterführende Untersuchungen am WS₂-Schichtverbundsystem

7.1 Photoströme bei WS₂ bei verschiedenen Lichtstärken

Die im Folgenden vorgestellten Absorber auf WS₂ Basis haben die höchsten Photoströme von allen eingesetzten Materialien geliefert. Dabei wurde die Multistep-Abscheidung sowie Behandlung von TiO₂ mit TiCl₄ für die Herstellung der WS₂/TiO₂-Elektrode benutzt.

Zur Untersuchung von Rekombinationseffekten und Photostromsättigung wurden lichtstärkenabhängige Photostrommessungen durchgeführt.

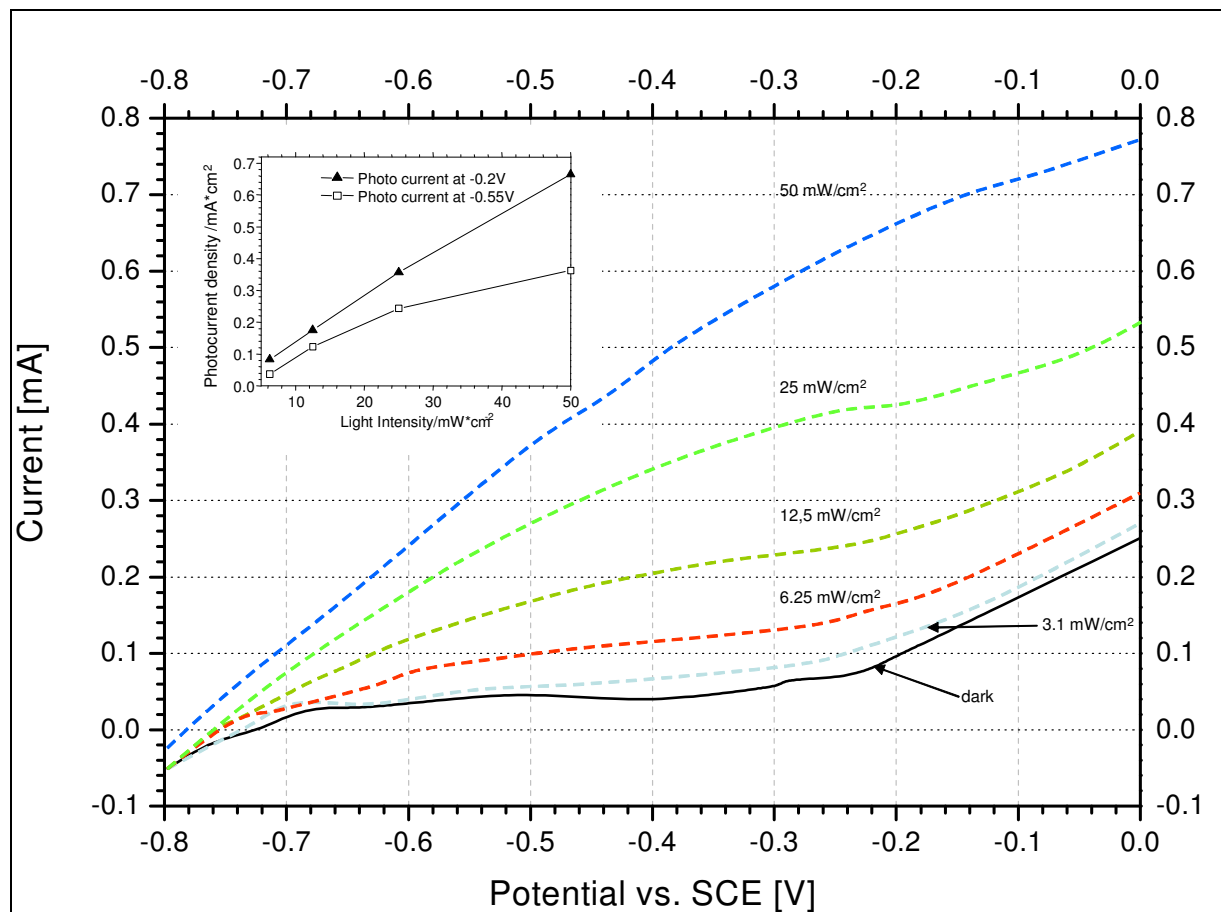


Abbildung 7.1: Messung des Photostroms bei verschiedenen Lichtintensitäten

Die Intensität des Lichts wurde schrittweise jeweils um die Hälfte von 50 mW/cm² bis auf 3.1 mW/cm² reduziert, außerdem wurde der Dunkelstrom gemessen (0 mW/cm²). Die Intensität wurde mit Hilfe von Graufiltern eingestellt. Leider konnten keine höheren

Lichtintensitäten eingestellt werden, da dafür die Intensität der Halogenlampe nicht ausreichend war. Bei normaler Sonnenbestrahlung in unseren Breitengraden wird mit einer Bestrahlungsstärke von etwa 100 mW/cm^2 gerechnet, die sog. AM 1.5 Bestrahlung. Aufgrund der geringen Leistung der Halogenlampe konnte diese Bestrahlungsstärke nicht getestet werden.

In der Abbildung 7.1 ist die untere Kurve die Messung im Dunkeln und darüber sind die Photoströme bei zunehmenden Lichtintensitäten aufgezeichnet. Oben links wurden noch mal die Photoströme über die Lichtintensitäten für zwei verschiedene Potentiale, -0.2 V vs. SCE und -0.55 V vs. SCE aufgetragen. Dabei entspricht -0.2 V etwa dem Maximum Power Point (MPP) Potential. Es liegen leichte Sättigungseffekte bei höheren Lichtintensitäten vor, die vermutlich bei 100 mW/cm^2 noch stärker ausgeprägt wären. Bei höheren Lichtintensitäten würde also nicht genügend Elektrolyt nachgeliefert werden. Der Elektrolyt-Antransport könnte bei diesen Messungen durch Rühren verbessert werden. Darauf wurde verzichtet, da dies in der eigentlichen Zelle auch nicht möglich wäre. Eine Alternative stellt die Erhöhung der Iodid-Konzentration dar, die zu einer Beschleunigung des Ladungstransports führen würde.

Anhand Abbildung 7.1 ist deutlich zu erkennen, wie mit steigender Belichtung der Einsatzpunkt des Photostromes sich zu kathodischeren Potentialen verschiebt. Bei der kleinsten Beleuchtung fängt er bei ca. -0.72 V vs. SCE , bei der stärksten Beleuchtung bei ca. -0.78 V vs. SCE . Dies hat zwei Gründe: einmal werden durch stärkere Bestrahlung die Traps in WS_2 und TiO_2 gesättigt. Dadurch gibt es weniger Rekombinationszentren und somit sinkt die Rekombination, was immer zum früheren Einsetzen des Photostroms führt. Zum anderen ist es das Verschieben des Fermi-niveaus im TiO_2 durch das Injizieren von vielen Elektronen. Die erreichbare Photospannung in der Injektionssolarzelle ist aber der Unterschied zwischen dem Fermi-niveau in TiO_2 und dem Redoxpotential im Elektrolyten. Da durch das Injizieren von sehr vielen Elektronen ins Leitungsband des TiO_2 das Fermi-niveau angehoben wird, steigt auch die Differenz zwischen Fermi-niveau und dem Redoxpotential und somit die erreichbare Photospannung. Dies äußert sich im früheren Einsetzen des Photostromes.

Diese mit WS_2 sensibilisierte Elektroden wurden auch mit Hilfe des Rasterelektronmikroskops untersucht.

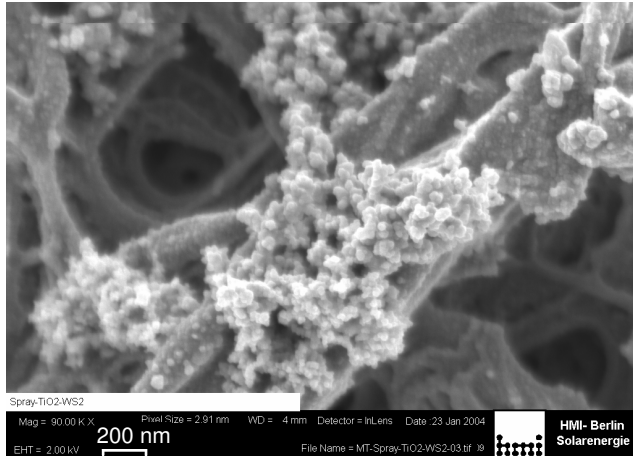


Abbildung 7.2: SEM Aufnahme TiO_2 sensibilisiert mit WS_2

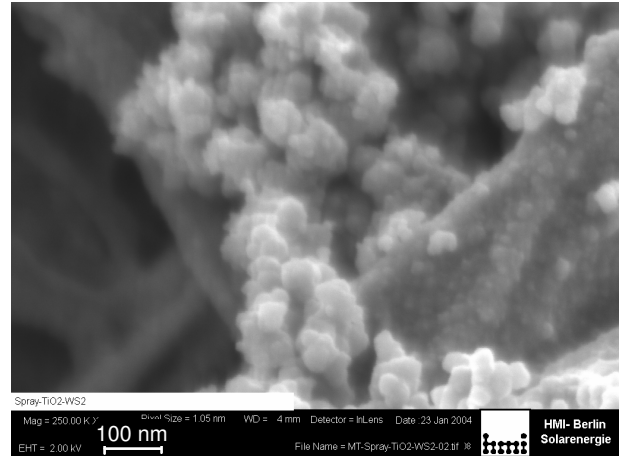


Abbildung 7.3: SEM Vergrößerung von WS_2 Ablagerungen

Es sind deutlich die WS_2 Ablagerungen zu erkennen. Die Größe der Partikel liegt in Nanometerbereich. Sie besitzen einen amorphen Charakter, denn es konnten keine Röntgenbeugungssignale gemessen werden. Darunter ist die poröse TiO_2 Matrix zu sehen. Die WS_2 Nanopartikel bedecken nicht die ganze TiO_2 Oberfläche und sind nicht so zahlreich, als dass sie die TiO_2 Poren ganz ausfüllen würden. Dies bestätigt auch die Deutung der Messergebnisse bei verschiedenen pH-Werten (Kapitel 7.6). Die festgestellte Abhängigkeit konnte durch freie TiO_2 Oberflächen erklärt werden.

In Abbildung 7.4 sind mit dem schwarzen Pfeil gekennzeichnet WS_2 -Schichten zu

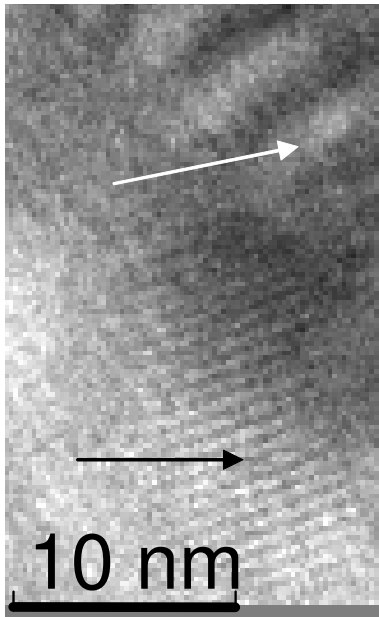


Abbildung 7.4: TEM Aufnahme TiO_2 sensibilisiert mit WS_2

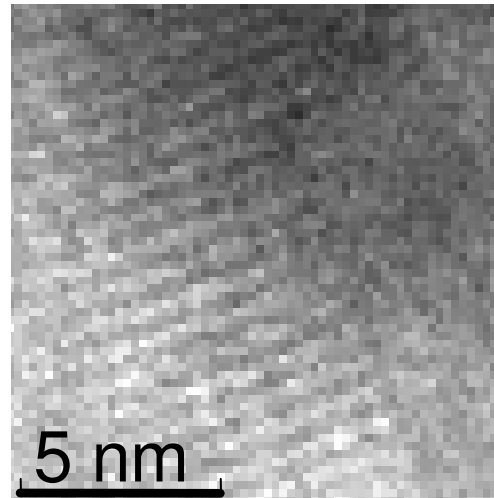


Abbildung 7.5: Vergrößerung der WS_2 -Schichten

sehen. Dieser Aufbau ist typisch für diese Verbindung. Mit dem weißen Pfeil sind Moiré-Strukturen gezeigt, die dadurch entstehen, dass während der TEM Aufnahme mehrere WS_2 -Schichten versetzt übereinander liegen. Dadurch kommt es zur Ausbildung von solchen großen Mustern. Der Abstand der WS_2 -Schichten liegt bei 0.7 nm und liegt damit ein bisschen höher als in der Literatur. Diese Abstandsänderung könnte damit zusammenhängen, dass während der Abscheidung zwischen die Schichten noch andere Atome eingelagert werden, und dadurch die Schichten etwas auseinander gedrückt werden.

7.2 Optimierung der Carbonylmethode

Da die besten Ergebnisse mit der Sensibilisierung von Sol-Gel-TiO₂-Schichten mit WS₂ (Carbonylmethode) erzielt wurden, wurde versucht, dieses System zu optimieren.

7.2.a Sulfurisierung

Sulfurisieren von Metallschichten bei hohen Temperaturen ist eine der gängigen Methoden, um Wolfram- und Molybdänsulfide herzustellen. In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob diese Art der Nachbehandlung unserer nasschemisch hergestellten Schichten geeignet ist. Ziel war eine höhere Umsetzungsrate zu WS₂ und eine daraus resultierende Verbesserung der Photostromausbeute.

Dazu wurden die mit Hilfe der Carbonylmethode sensibilisierten TiO₂-Schichten in ein Quarzrohr gelegt und in Vakuum bis auf 450°C erhitzt. Danach wurde für 30 min eine Mischung aus 30 cm³/min H₂S und 30 cm³/min Argon über die Probe geleitet. Danach wurde H₂S abgestellt und die Probe unter Argon abgekühlt. Diese Art der Nachbehandlung erzielte leider keine messbaren Verbesserung, im Gegenteil erniedrigten sich die Photoströme danach deutlich.

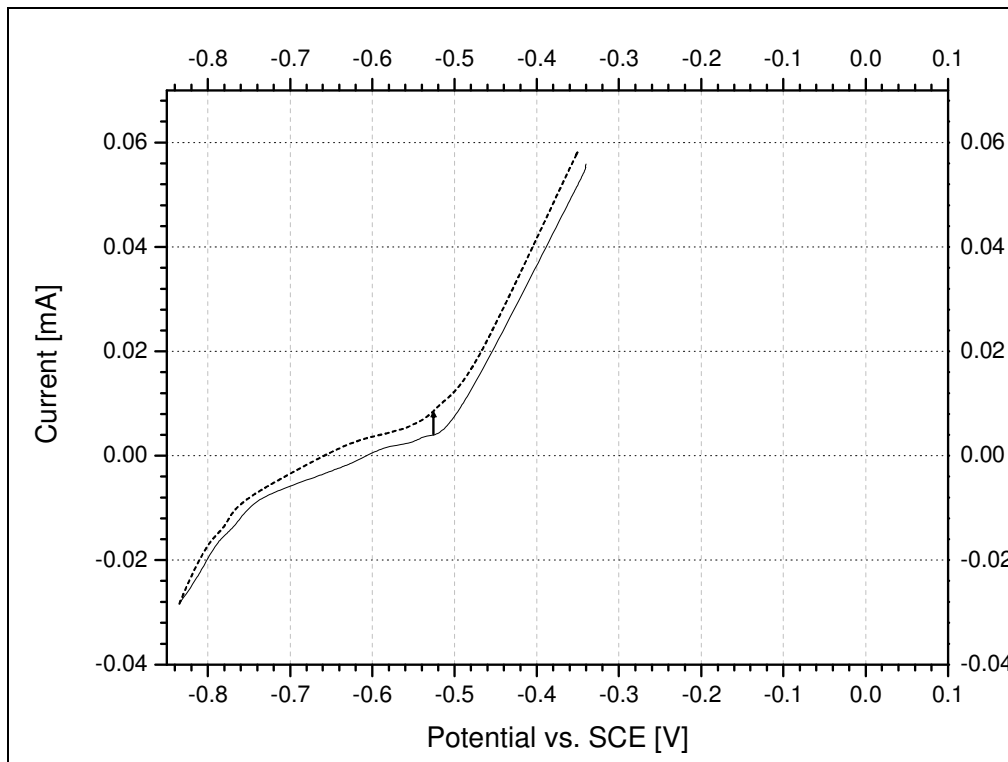


Abbildung 7.6: Photo- und Dunkelstrommessung einer sulfurierten Probe (gestrichelt - Photostrom, durchgehend – Dunkelstrom)

Eine der Ursachen für diese Verschlechterung könnte sein, dass das TiO_2 Substrat selbst zum Teil sulfuriert und zu TiS_2 umgewandelt wurde. Dadurch hat es seine günstige Eigenschaften für die reine Elektronenleitung verloren (TiS_2 hat einen metallischen Charakter). Diese Vermutung wird dadurch gestützt, dass das Diodenverhalten der Elektrode sich sehr verschlechtert hatte, und ab einem Potential von ca. -0.6 V ohmsches Verhalten zu erkennen ist. Die Zelle wäre also in diesem Fall kurzgeschlossen.

7.2.b Nickel als Unterschicht für WS₂

Bei der Untersuchung unserer mit Hilfe der Carbonylmethode hergestellten und mit TWEEN 80 behandelten WS₂-Schichten hat sich herausgestellt, dass die Kristalle nicht günstig auf den TiO₂ Nanoteilchen aufwachsen. Es ist bekannt, dass die Wachstumsrichtung mit Hilfe von dünnen Nickelunterschichten beeinflusst werden kann.^{440,441,442,443,444,445,446} Aus diesem Grund wurden dünne Nickelschichten (d = 5 nm) auf unsere TiO₂ Substrate aufgedampft. Auf diesen Schichten wurden anschließend WS₂ Nanoteilchen mit Hilfe der Carbonylmethode chemisch abgeschieden. Anschließend wurden die fertigen Elektroden in einer Vakuumkammer mit Hilfe einer starken Halogenlampe kurzzeitig erhitzt. Aus den erwähnten Literaturquellen und Dissertation von S. Seeger⁴⁴⁷ ist bekannt, dass eine Umkristallisation von WS₂ Teilchen auf Nickel oberhalb einer Temperatur von ca. 650 °C stattfindet.

Aus diversen Gründen war es schwierig, diese Temperaturen zu erreichen. Zum einem wird der leitende Kontakt des Substrats, das FTO, beim Erhitzen im Vakuum über 550 °C zerstört (Das Zinnoxid wird reduziert und es bleiben kleine metallische Inseln des Zinns auf der Oberfläche des Glases - das Glas ist nicht mehr leitfähig). Zum anderen schmilzt das Floatglas ab einer Temperatur von ca. 550 °C beim Tempern in einem normalen Ofen. Die Schichten wurden mit einer Halogenlampe in einer Vakuumkammer einseitig erhitzt. Durch das Erhitzen mit einer Lampe im Vakuum wird nur die oberste, lichtabsorbierende Schicht des Substrats erwärmt, der Rest des Substrats, also auch der leitende Kontakt und das Floatglas bleiben verhältnismäßig kalt. Die Proben wurden mehrmals unter der Lampe durchgefahren. Diese Art der Erwärmung wurde gewählt, da bei längerem Aufenthalt der Probe unter der Lampe das Glas aufgrund des Temperaturgradienten zersprang. Bei diesen Versuchen konnten die Temperaturen nur grob abgeschätzt werden

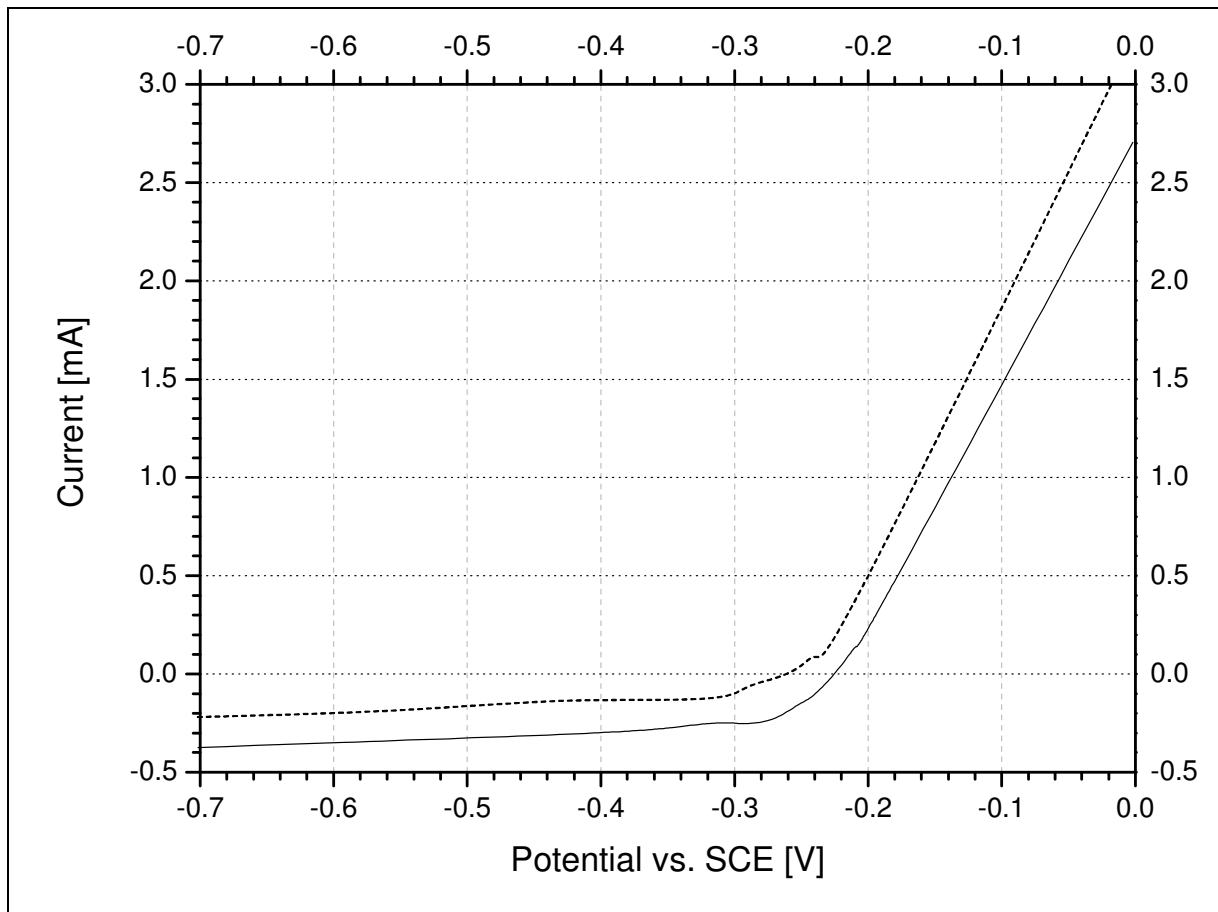


Abbildung 7.7: Photo- und Dunkelströme bei WS_2 Proben mit Nickel als Unterschicht (gestrichelt – Photostrom, durchgehend – Dunkelstrom)

In Abbildung 7.7 ist die Photostrommessung einer TiO_2/WS_2 -Elektrode mit Nickel als Unterschicht zu sehen. Die obere schwarze Kurve ist die belichtete Probe, die untere schwarze Kurve ist die unbelichtete Probe. Ab einem Potential von ca. -0.25 V vs. SCE steigen die Dunkelströme sehr stark an, sie liegen bei 0 V vs. SCE zwischen 4 und 5 mA/cm^2 . Im Vergleich dazu lag der Dunkelstrom bei den ohne Nickel hergestellten Proben immer unter $100 \mu\text{A}$. Die Photostromdichten liegen bei $0.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ bei einem Potential von 0 V vs. SCE. Das sind vergleichbare Werte wie bei den ohne Nickel hergestellten Elektroden, es konnte also keine Verbesserung erzielt werden.

Die hohen Dunkelströme können auf zweifache Weise entstehen. Einmal kann es durch den Nickel zu einem Kurzschluss der Elektrode kommen. In diesem Fall wird ab dem Potential von -0.25 V vs. SCE das Iodid im Elektrolyten zu Iod oxidiert. Normalerweise wird diese Reaktion unterbunden, weil das TiO_2 ein Halbleiter ist und beim Redoxpotential des Iodids kein Strom leitet. Es wären viel höhere Potentiale

unterhalb der Bandlücke nötig, damit das Iodid am TiO_2 Kontakt oxidiert werden kann. Wenn aber das Nickel im Kontakt mit der Frontelektrode und dem Elektrolyten ist, kann die erwähnte Reaktion des Iodids am Nickel wie an jeder gewöhnlichen Metallelektrode stattfinden.

Zum anderen wäre die Oxidation des Nickels bei dem erwähnten Potential von -0.25 V vs. SCE . Das Redoxpotential von Nickel in wässriger Lösung liegt bei -0.25 V vs. NHE , also -0.5 V vs. SCE . In unserem Fall starten die Dunkelströme bei -0.25 V vs. SCE , also etwas später. Allerdings müsste noch geklärt werden, welchen Einfluss der von uns verwendete, organische Elektrolyt Propylencarbonat auf das Redoxpotential des Nickels hat.

Durch Messungen an flachen, gesputterten WS_2 Elektroden wurde herausgefunden, dass die Nickelschicht, die vor dem Tempern zwischen dem WS_2 und dem Substrat liegt, nach dem Tempern einige sehr große, weit verstreute Kristalle bildet, die die WS_2 Schicht durchstoßen (Abbildung 7.8, Abbildung 7.9). Die genaue Zusammensetzung dieser großen Kristallite ist nicht bekannt, vermutlich handelt es sich aber um metallischen Nickel oder Nickelsulfid. Beide Verbindungen haben metallischen Charakter was sehr ungünstig ist, da diese metallische Kristalle die Elektroden kurzschließen würden, wenn aus ihnen eine Solarzelle gebaut werden sollte (in diesem Fall spielt es keine Rolle, ob diese Solarzelle eine Dünnschichtsolarzelle oder eine photoelektrochemische Solarzelle wäre).

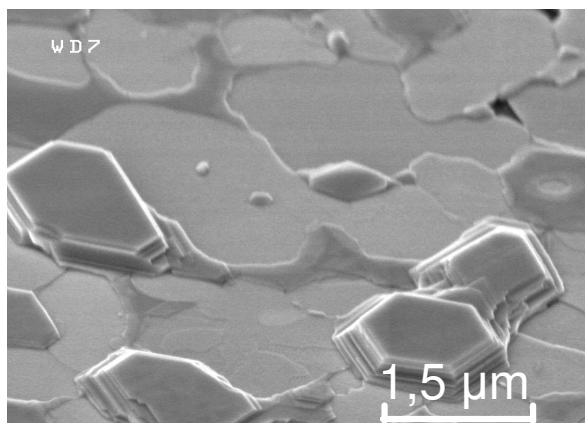


Abbildung 7.8: SEM Aufnahme Nickel Spikes

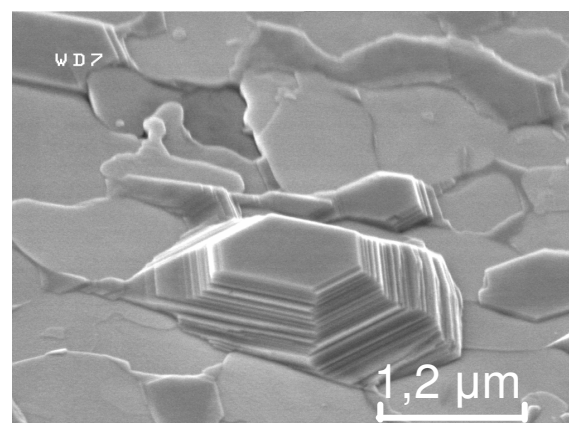


Abbildung 7.9: SEM Aufnahme Vergrößerung Nickel Spikes (Mitte) um ihn herum WS_2 Kristalle

Diese Kristalle sind höchstwahrscheinlich für das Kurzschließen der Zelle und die hohen Dunkelströme im vorliegenden Fall verantwortlich.

7.2.c Lange Abscheidungsdauer von WS_2

In der Natur gewachsene Kristalle weisen oft sehr hohe Photoströme auf, obwohl sie eine Vielzahl an Defekten und Verunreinigungen besitzen. Um das natürliche langsame Wachstum zu simulieren, wurden Abscheidungen bei moderaten Temperaturen durchgeführt. Die Abscheidungsdauer betrug 7 Tage, davon 3 Tage bei 100°C und 4 Tage bei 140°C . Als Lösungsmittel diente Cymen.

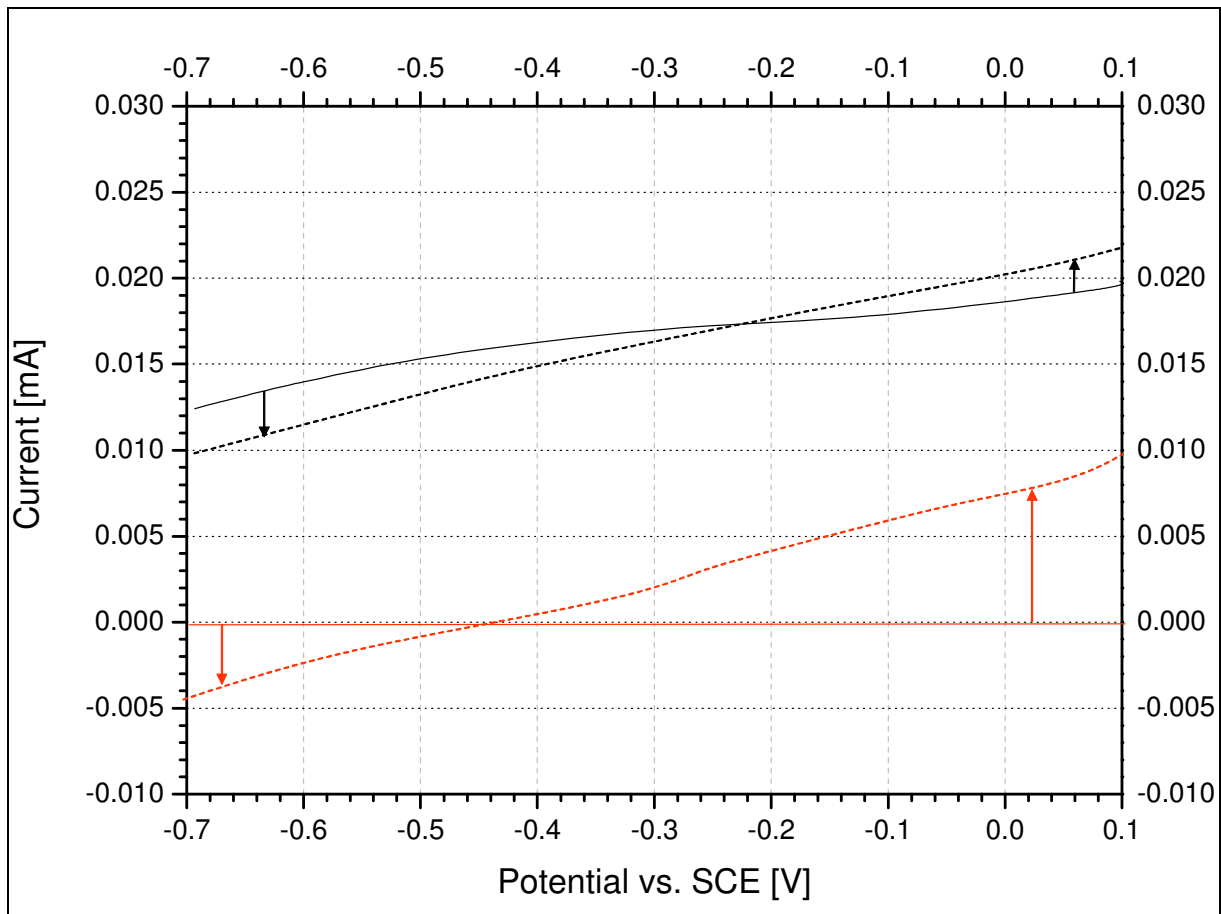


Abbildung 7.10: Photo- Dunkelstrommessung, lange Abscheidungsdauer WS_2 , Pfeile zeigen die Richtung des Photostroms (gestrichelt – Photostrom, durchgehend – Dunkelstrom)

In Abbildung 7.10 sind die Photostrommessungen zweier WS_2 Proben dargestellt. Es zeigte sich wieder von der Sensibilisierung des TiO_2 mit WSe_2 bekannte Phänomen. Das Vorzeichen des Photostroms ist potentialabhängig (ca. -0.23 V bei der schwarzen Kurve, ca. -0.44 V bei der roten Kurve, bei diesem Potential wechselten die Photoströme von negativ zu positiv). Auch hier scheint es sich um eine Mischung aus n-dotiertem und p-dotiertem WS_2 zu handeln.

7.2.d Variation des Lösungsmittels

Für die Abscheidung von WS_2 wurden außer Cymen (178°C) weitere organische Lösungsmittel mit unterschiedlichen Siedepunkten getestet: Mesitylen (163°C), Dichlorbenzol (Siedepunkt 180°C), Naphthalin (218°C), Biphenyl (Siedepunkt 255°C), Diphenylamin (302°C) und Pyren (393°C).

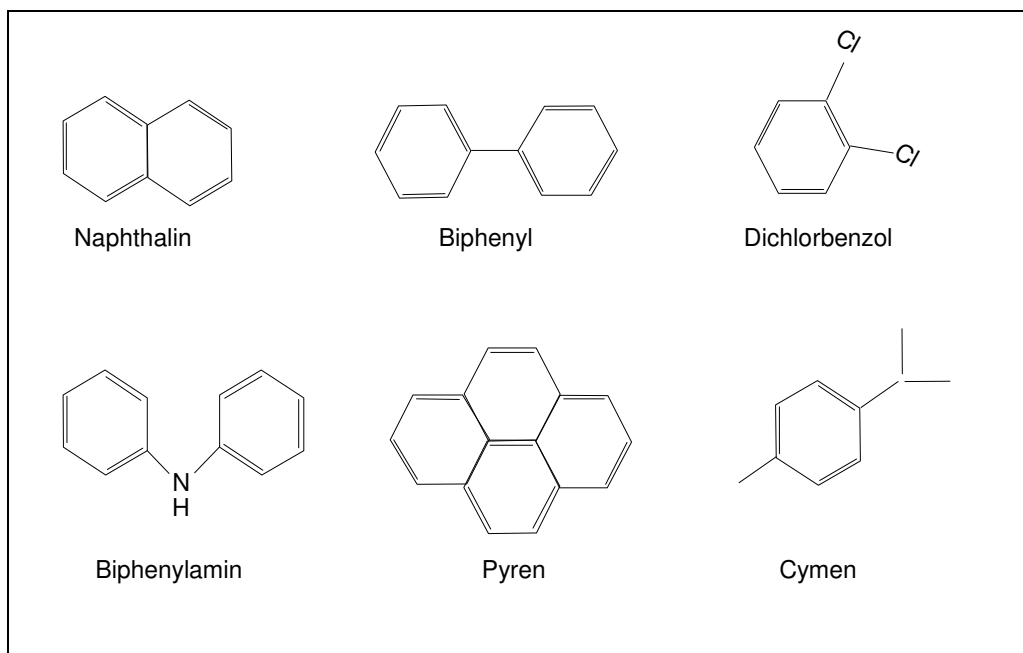


Abbildung 7.11: Verwendete Lösungsmittel

Dabei wurden nur bei Cymen und Dichlorbenzol nennenswerte Photoströme erzielt, wobei die Cymenabscheidung etwa 2 mal höhere Photoströme geliefert hatte als die Dichlorbenzolabscheidung bei ähnlichen Bedingungen. Offenbar sind andere Parameter als die Abscheidetemperatur ausschlaggebend für die Güte der Absorberschicht, sonst sollte auch die Abscheidung in Naphthalin (ähnlicher Siedepunkt wie Dichlorbenzol), entsprechende Photoströme liefern. Mit Cymen und Dichlorbenzol haben sich die Lösungsmittel als am besten erwiesen, die nur einen Ring besitzen.

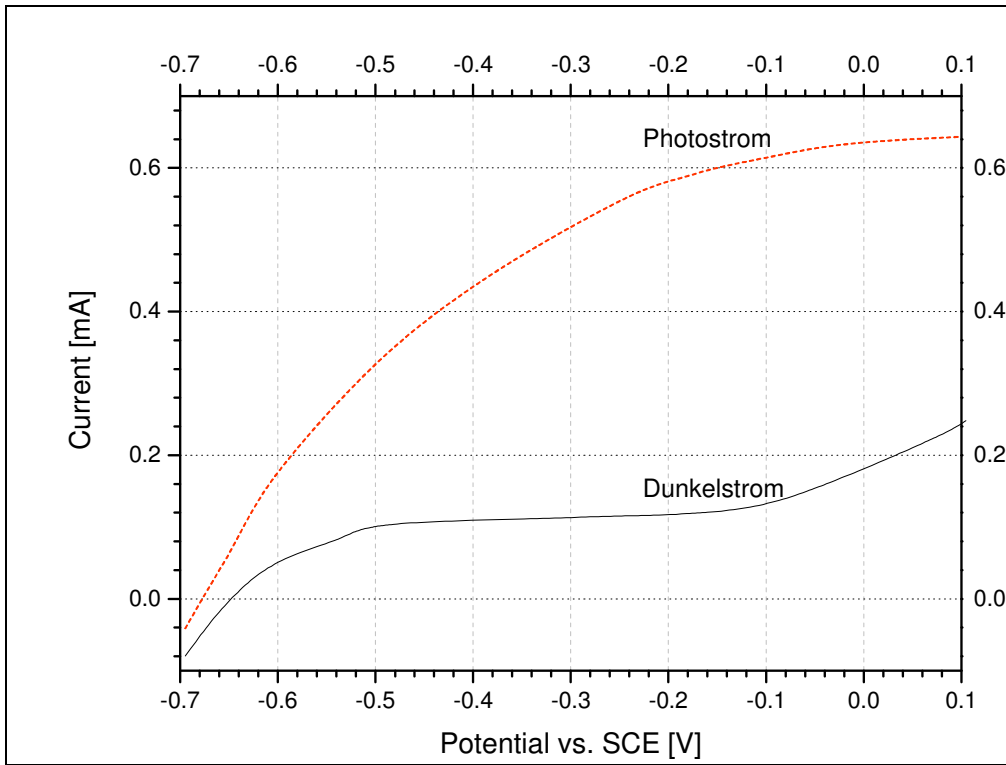


Abbildung 7.12: Photo- und Dunkelstrommessung, Abscheidung von WS_2 in Dichlorbenzol

7.2.e Variation der Abscheidungsdauer

Es wird vermutet, dass sich mit der Länge der Abscheidung die Größe und Anzahl der Nanopartikel verändert. Als Erstes wurde die Dauer der Abscheidung verändert. Dabei wurden die Substrate (TiO_2 Sol-Gel) unterschiedlich lange im Abscheidungsbad gehalten. Die Dauer der Abscheidung lag zwischen 10 s und 2 min.

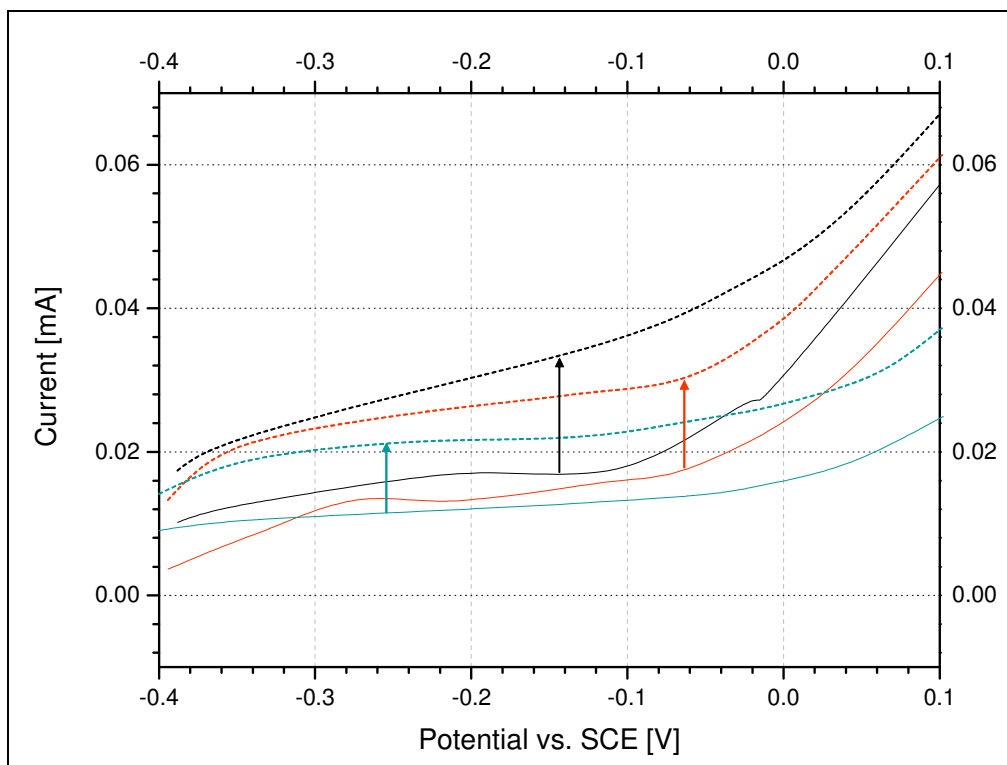


Abbildung 7.13: Photo- und Dunkelstrommessung, Carbonylmethode, blaue Kurve – Abscheidungsdauer 10 s, schwarze Kurve Abscheidungsdauer 20 s, rote Kurve – Abscheidungsdauer 2 min (gestrichelt – Photostrom, durchgehend Dunkelkennlinie)

Anhand der Abbildung 7.13 ist der Einfluss der Abscheidungsdauer gut zu erkennen: Bei der kürzesten Abscheidungsdauer sind die Photoströme am kleinsten (blaue Kurve, gestrichelt), nach 20 s Abscheidung sind die Ströme gewachsen (schwarze Kurve, gestrichelt) um ihr Maximum nach 2 min zu erreichen (rote Kurve, gestrichelt). Bei einer längeren Abscheidung als 2 min konnte keine Verbesserung des Photostroms mehr festgestellt werden. Die optimale Abscheidungsdauer liegt also bei ca. 2 min.

7.2.f Multistep-Abscheidung

Es wurde eine Multistep-Abscheidung getestet, bei der die Abscheidung mehrmals wiederholt wurde. Es wurden bis zu 6 Abscheidungen durchgeführt, mit diesen Proben sind die höchsten Effizienzen erreicht worden.

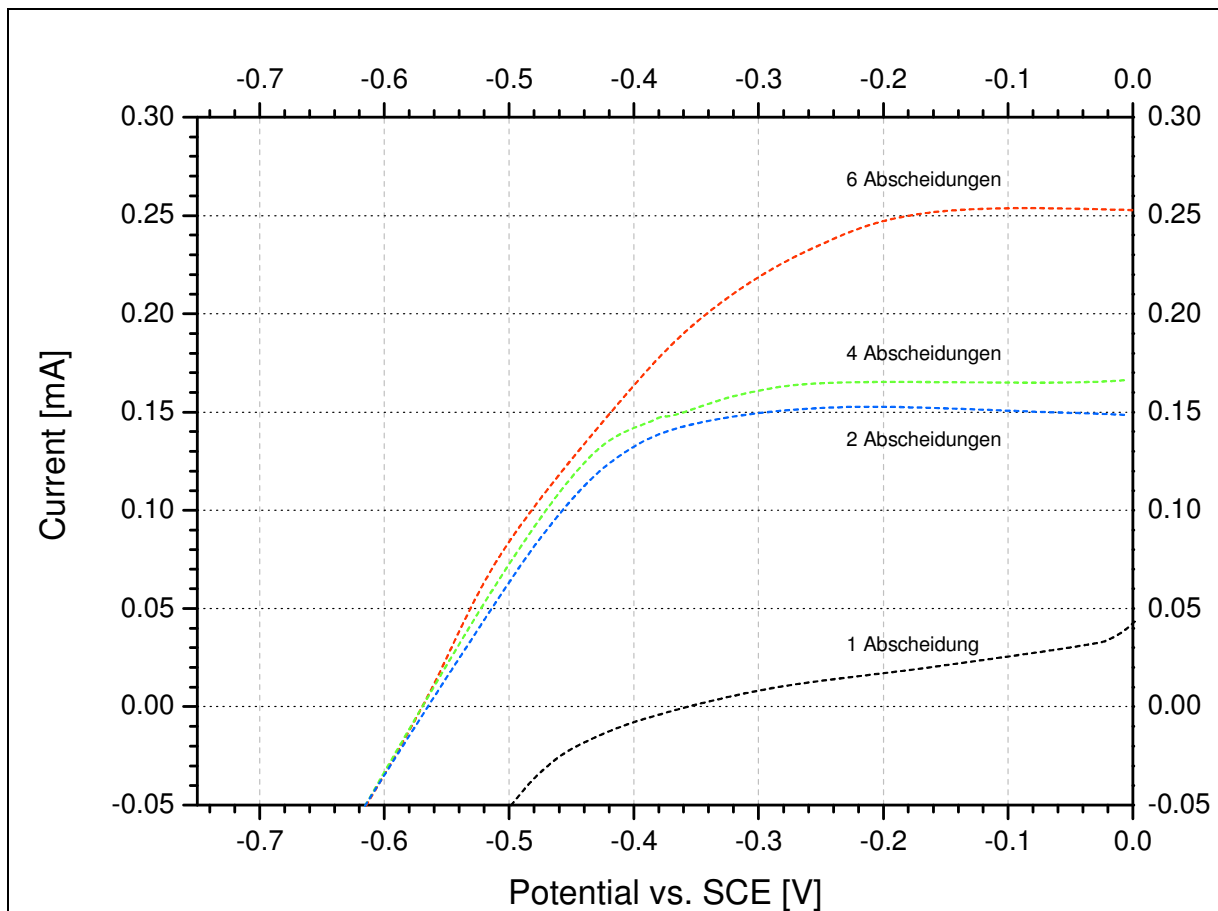


Abbildung 7.14: Photostrommessung einer TiO_2/WS_2 -Elektrode (Carbonylmethode)

Im Durchschnitt variierten die erreichten Photoströme bei einer einmaligen Abscheidung bei den hier gezeigten 0.05 mA/cm^2 ($\pm 50\%$). Durch die mehrfache Abscheidung lies sich die Photostromdichte auf die hier gezeigten 0.25 mA/cm^2 ($\pm 50\%$) steigern. Noch größere Anzahl an Wiederholungen hat dann keine Erhöhung der Photoströme zu Folge gehabt.

Diese deutlich Effizienz Zunahme wurde bei einer längeren Abscheidung nicht festgestellt (länger als 2 min). Es ist also nicht die Menge des Absorbermaterials für

eine Steigerung der Photostromausbeute nötig, sondern die Erhöhung einer ganz bestimmten Fraktion dieses Absorbers, nämlich der Partikel, die am Anfang der Abscheidung (0 – 2 min) entstehen. Es ist bekannt, dass am Anfang solcher Abscheidungen immer kleinere Partikel entstehen, die dann im späteren Verlauf der Abscheidung agglomerieren und sich zu größeren Klumpen zusammenballen. Diese größeren Aggregate sind für die Steigerung der Effizienz nicht von Bedeutung. Die Ursache für dieses Verhalten der Elektrode liegt in der Größe der Bandlücke, die bei kleineren Teilchen zunimmt und somit eine effizientere Injektion der Elektronen ins TiO₂-Substrat ermöglicht.

7.2.g Kurzzusammenfassung der Optimierungsversuche

In Tabelle 17 sind die Ergebnisse der Optimierungsversuche aus Kapitel 7.2 dargestellt. Nur im Falle der Multistep-Abscheidung und des Lösungsmittels Dichlorbenzol konnten Fortschritte festgestellt werden. Bei der Abscheidung auf Nickel haben sich die Dunkelströme sehr stark erhöht, was den positiven Effekt der Photostromerhöhung relativiert. Das Sulfurisieren und die lange Abscheidung in Cymen haben die Photoströme erniedrigt.

Wenn die Ergebnisse der Abscheidungsdauervariation mit der Multistep-Abscheidung kombiniert werden, lässt sich die optimale Abscheidungsstrategie für die Carbonylmethode erzielen.

Tabelle 17: Zusammenfassung Optimierungsversuche von Carbonylmethode, Photoströme und Einsatzpunkte der Photoströme

Methode	Einsatzpunkt des Photostroms [V vs. SCE]	Photostrom [mA/cm ²]
Sulfurisieren	-0.65	0.004
lange Abscheidung	-	0.01
Lösungsmittel Dichlorbenzol	-0.68	0.4
Abscheidungsdauer	-0.4	0.02
Multistep	-0.6	0.1
Nickel als Unterschicht	-0.26	0.2

7.3 Weitere Optimierungsversuche

7.3.a Behandlung von TiO_2 mit TiCl_4 und anderen Metalloxiden

Aus der Forschung an Farbstoffsolarzellen ist es bekannt, dass sich die Effizienz der Solarzelle durch das Beschichten von TiO_2 mit anderen Metalloxiden steigern lässt. Dabei wurden unter anderem Materialien wie ZnO , Nb_2O_5 , Al_2O_3 , SiO_2 , und ZrO_2 verwendet.^{448,449,450,451,452,453} Die Metalloxide sollten eine große Bandlücke aufweisen, damit sie chemisch stabil sind und nicht das sichtbare Licht absorbieren. In der vorliegenden Arbeit wurden 4 Metalloxide getestet: Yt_2O_3 [$E_g = 5.5 \text{ eV}^{454}$], Sc_2O_3 [$E_g = 6 \text{ eV}^{455}$], MgO [$E_g = 7.16^{456} - 7.75 \text{ eV}^{457}$] und Al_2O_3 [$E_g = 9 \text{ eV}^{458}$]. Sie werden durch verschiedene Verfahren auf das TiO_2 aufgetragen (meistens durch Dipcoating) und sollten es als eine dünne Schicht umschließen. Durch die Beschichtung soll eine Verkleinerung der Rekombinationsrate erzielt werden, da die Metalloxidschicht sich wie ein dünner Isolator zwischen TiO_2 und den Elektrolyten legt. Dadurch wird die Reduktion der oxidierten Spezies im Elektrolyten erschwert (in vorliegendem Fall ist das I_3^-). Außerdem soll die Schicht die Rekombination zwischen Elektronen in TiO_2 und dem oxidierten Farbstoff unterbinden.

In vorliegendem Fall wurde zu Beginn ein flüssiger Elektrolyt verwendet, deswegen sollte eine zusätzliche Isolatorschicht auch hier eine Verbesserung erzielen. Es wurde zwar kein Farbstoff verwendet, stattdessen aber ein anorganischer Absorber, der nach der Injektion des Elektrons ins TiO_2 ein positives Loch behält. Dieses Loch kann wie beim oxidierten Farbstoff mit dem Elektron aus dem TiO_2 rekombinieren. Auch in diesem Fall sollte also eine zusätzliche Isolatorschicht eine Verbesserung bringen.

7.3.a.1 Behandlung mit Yt_2O_3

Die TiO_2 -Schicht wurde jeweils zwei, vier oder sechs Mal ins 1 M $Yt(NO)$ getaucht und anschließend bei $450^\circ C$ getempert. Anhand Abbildung 7.15 ist der Einfluss der Isolierschicht zu sehen.

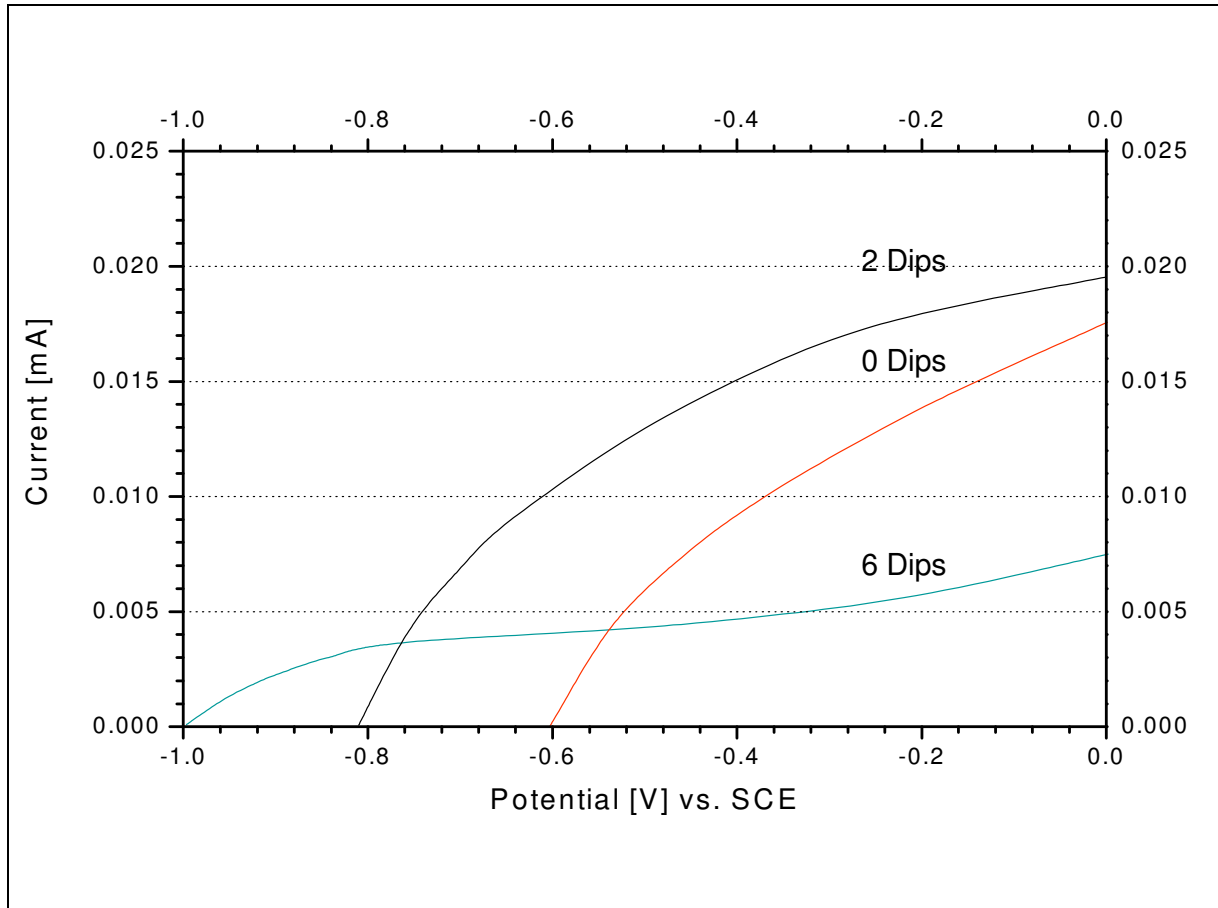


Abbildung 7.15: Beschichtung mit Yttrium, von unten nach oben (grün, rot, schwarz): 6 Dips, Blindprobe, 2 Dips

Bei der dicksten Schicht haben sich die Photoströme im Vergleich zu der Blindelektrode, (ohne Isolierschicht) stark verkleinert. Anscheinend ist sie bei 6 Dips zu dick, damit werden die Photoströme stark verkleinert da die Elektronen nicht mehr injiziert werden können. Bei 2 Dips jedoch ist der Photostrom der Elektrode besser als bei der Blindprobe.

Man kann deutlich den sich verschiebenden Einsatz des Photostroms sehen, er fängt bei der dicksten Schicht am schnellsten an, und bei der unbehandelten Probe am

spätesten an. Das ist ein deutliches Anzeichen dafür, dass die Isolierschicht wirklich als eine Rekombinationssperre fungiert.

7.3.a.2 Behandlung mit Sc_2O_3

Als nächstes wurde Scandiumoxid getestet (siehe Abbildung 7.16). Als Ausgangsstoff wurde eine 1 M $\text{Sc}(\text{NO})$ Lösung verwendet, in die die TiO_2 -Schicht getaucht und anschließend bei 450°C getempert wurde.

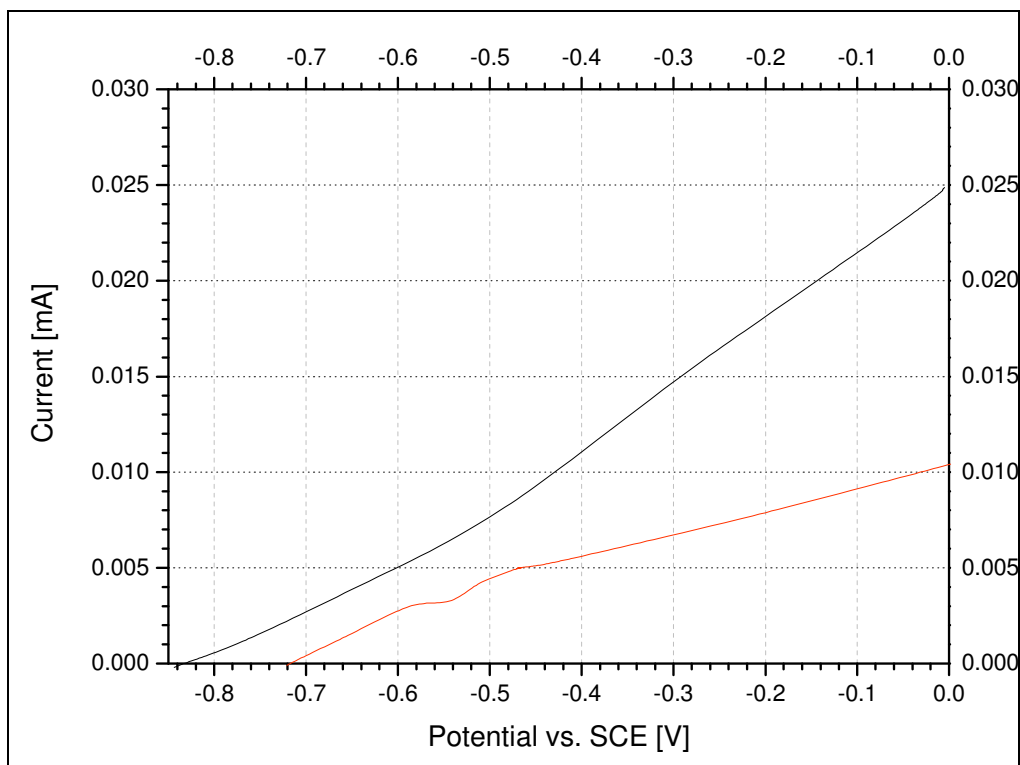


Abbildung 7.16: Beschichtung mit Scandium, 4 Dips (untere Kurve, rot), Blindprobe (obere Kurve, schwarz)

Durch die Behandlung hat sich der Photostrom deutlich verkleinert, ohne eine nennenswerte Verbesserung bei der Photospannung zu erzielen.

7.3.a.3 Behandlung mit MgO

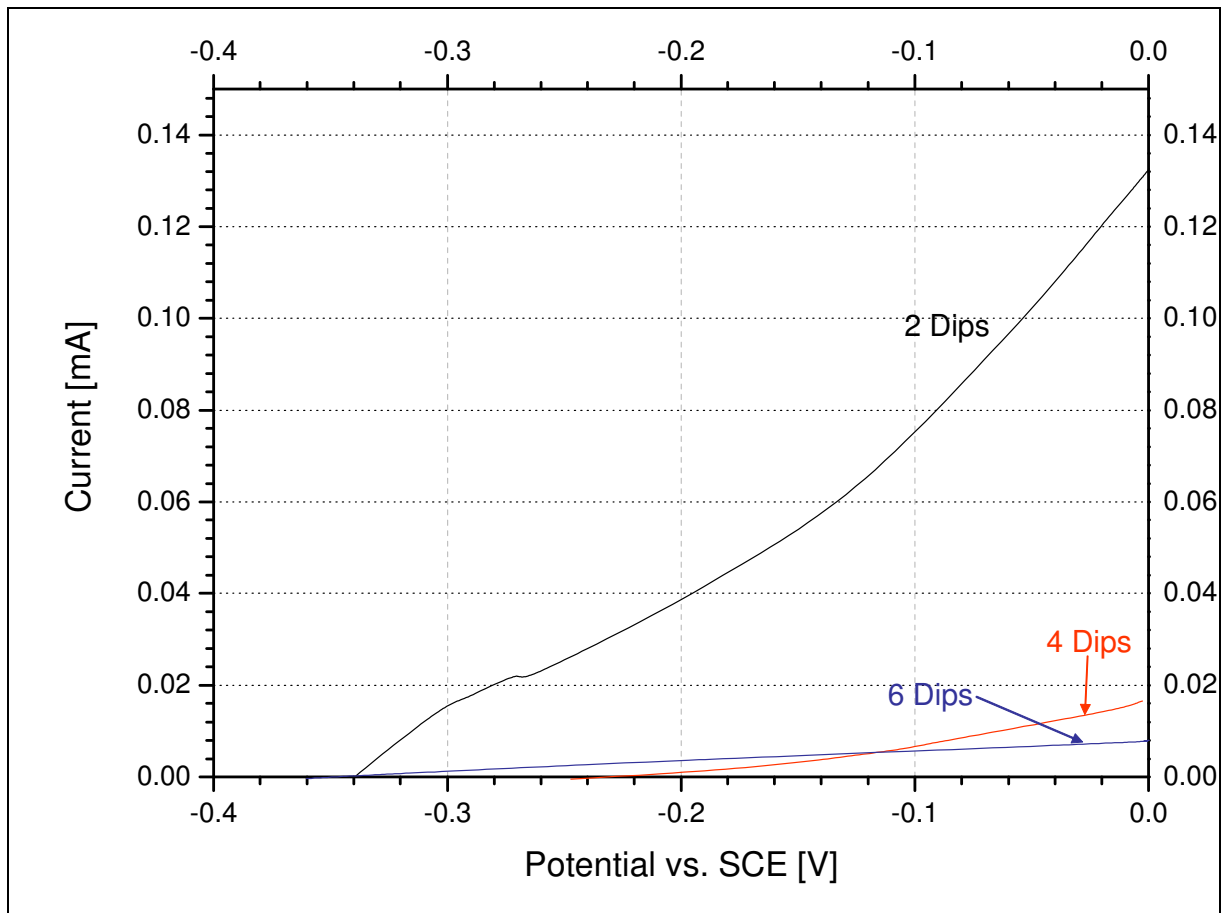


Abbildung 7.17: Beschichtung mit MgO, 2 Dips

Als nächstes wurde die TiO_2 -Schicht in eine 1 M Magnesiummethoxide Lösung getaucht und dann 1 h bei 450°C getempert. In Abbildung 7.17 ist der Einfluss von jeweils 2, 4 und 6 MgO-Beschichtungen dargestellt. Damit sollten Beschichtungen unterschiedlicher Dicke untersucht und optimiert werden.

Am besten hat die Schicht mit 2 Beschichtungen abgeschnitten. Bei den 4 und 6 Dips sind die Photoströme viel geringer ausgefallen. Vermutlich ist die Schichtdicke bei vier und sechs Beschichtungen zu hoch, dadurch werden die Photoströme stark verkleinert, da die Elektronen nicht mehr injiziert werden können.

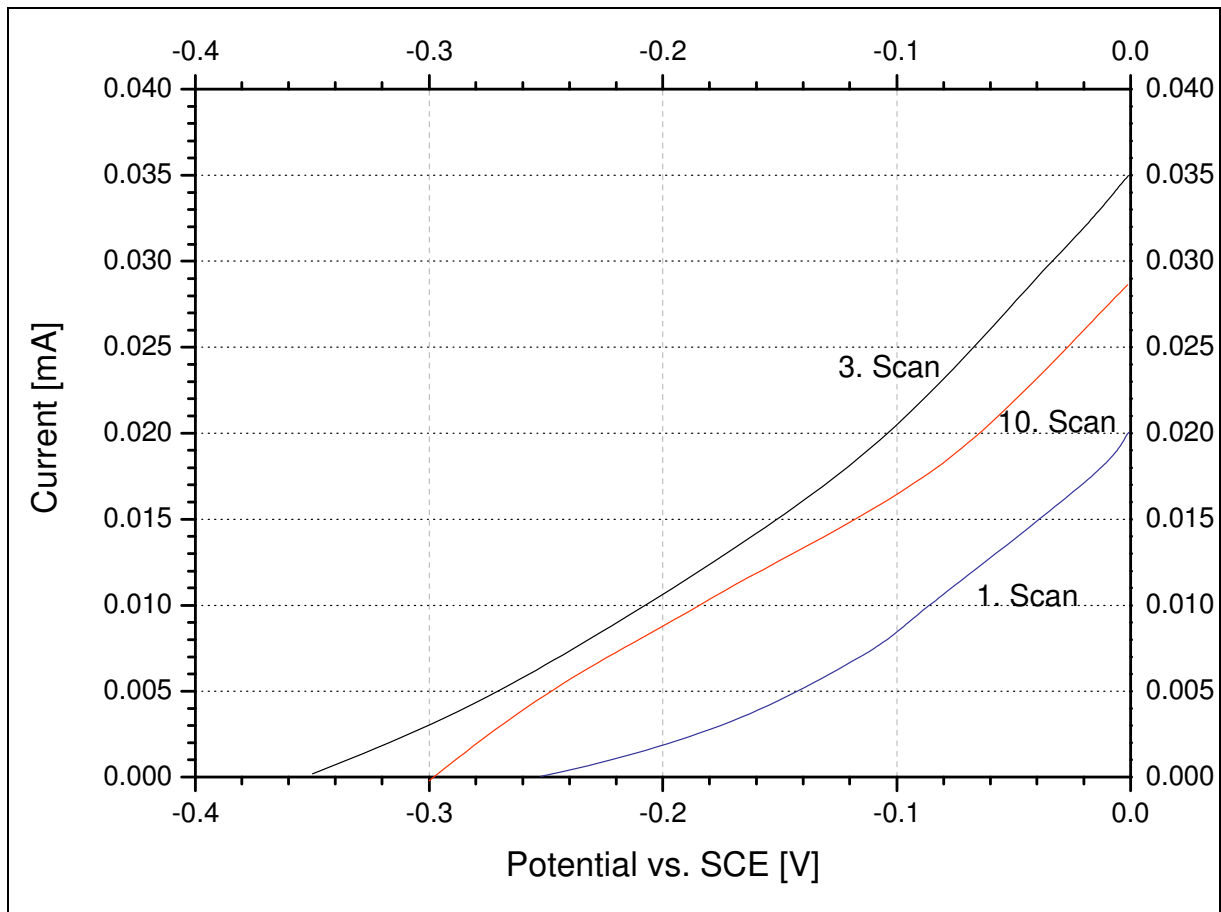


Abbildung 7.18: Beschichtung mit MgO mit 4 Dips, mehrmaliges Scannen

Zusätzlich wurde in Abbildung 7.18 der zeitliche Verlauf des Photostroms untersucht, um damit die Stabilität der Beschichtung als auch der gesamten photoelektrochemischen Elektrode. Zwischen dem ersten und dem dritten Scan kommt es zu einer Zunahme des Photostroms. In weiteren 7 Scans pendelt sich der Photostrom auf ein Level zwischen dem ersten und dritten Scan ein.

Die Ursachen für dieses Verhalten sind nicht ganz klar. Sowohl die isolierende Magnesiumoxidschicht als auch die als Substrat dienende TiO_2 -Schicht sollte bei diesen Potentialen chemisch stabil und inert sein. Vielleicht adsorbiert Iod aus dem Elektrolyten an der Oberfläche des Oxids und beeinflusst somit das Fermi-niveau der Schicht. Speziell Iod ist dafür bekannt, dass es an Oberflächen gerne adsorbiert.

7.3.a.4 Behandlung mit Al_2O_3

Die besten Erfolge wurden mit Hilfe einer Al_2O_3 Beschichtung erzielt. Als Ausgangsstoff diente eine 0.1 M Lösung von Aluminium tert. Butylat in trockenem Butanol. Die TiO_2 -Schicht wurde in diese Lösung 2- bzw. 4-mal getaucht und anschließend bei 450°C getempert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.19 zu sehen:

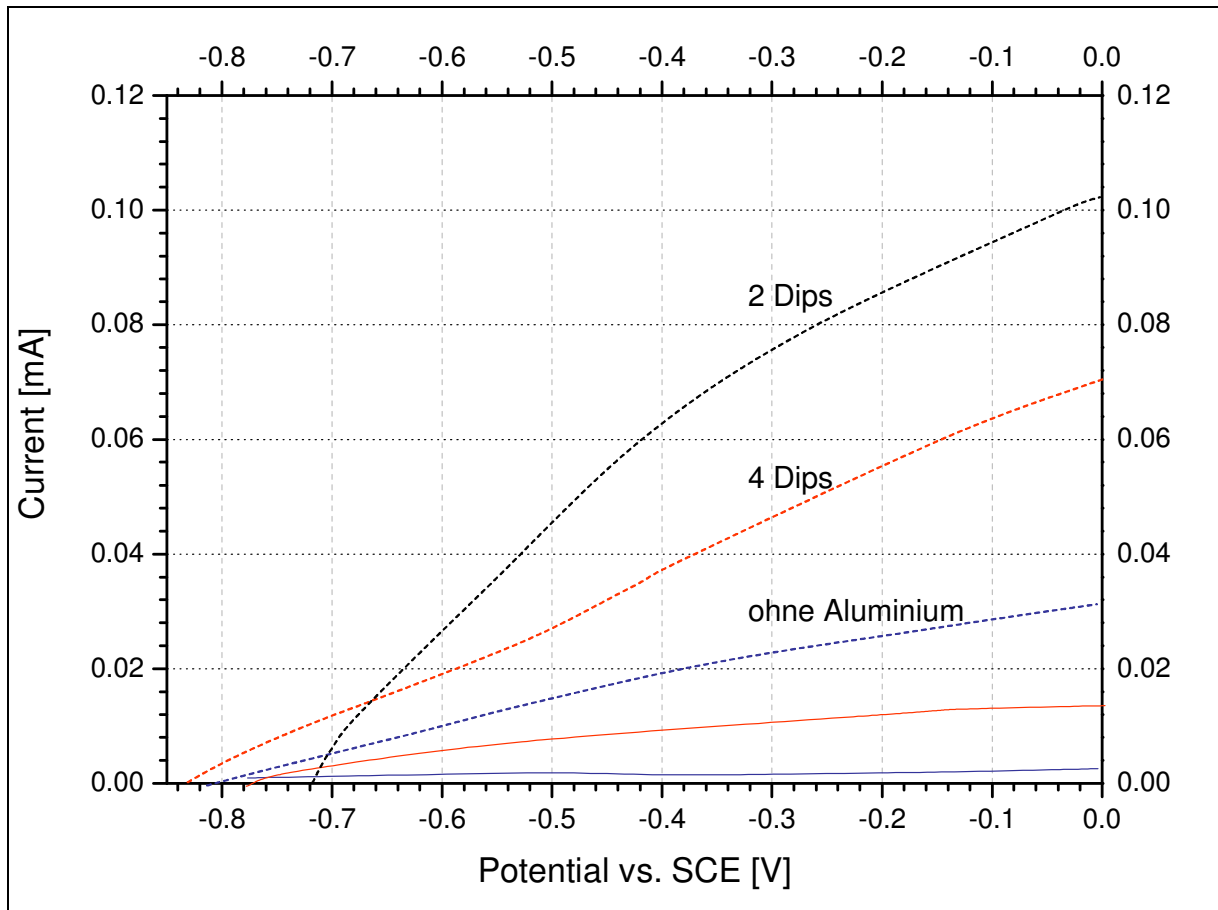


Abbildung 7.19: Beschichtung von TiO_2 mit Al_2O_3 , Kennlinien der Photo- und Dunkelströme^a (gestrichelt – Photoströme, durchgehend – Dunkelströme)

Die Photostromdichte der unbehandelten Probe liegt bei ca. 0.03 mA/cm^2 . Nach der zweifachen Behandlung mit Al_2O_3 steigt der Photostrom auf mehr als das dreifache. Nach der vierfachen Behandlung mit Al_2O_3 sinkt er um ca. 20%, bleibt aber trotzdem etwa doppelt so hoch wie bei der ursprünglichen Probe. Es ist eine große relative Steigerung des Photostroms zu verzeichnen. Absolut gesehen waren die Photoströme nicht die höchsten, was aber an den niedrigen Ausgangsphotoströme gelegen hatte.

^a Der Dunkelstrom der mit 2 Dips behandelten Probe wurde der Übersichtlichkeit wegen nicht gezeigt, weil er vernachlässigbar klein ist, in etwa wie die unterste blaue Kurve.

Der Dunkelstrom ist für die Blindprobe und die 2-mal behandelte Probe in etwa gleich. Erst bei der 4-mal behandelten Probe steigt der Dunkelstrom bemerkbar an.

Mit Hilfe dieser Behandlung ließ sich der Photostrom im günstigsten Fall um fast das Dreifache steigern. Die Al_2O_3 -Schicht hat sich auch günstig auf das Dioden-Verhalten der Probe ausgewirkt. Es ist deutlich der verbesserte Füllfaktor bei der Elektrode zu erkennen.

7.3.a.5 Behandlung von TiO_2 mit TiCl_4

In Abbildung 7.20 sind die Ergebnisse der Photostrommessung der mit TiCl_4 behandelten WS_2/TiO_2 -Elektroden.

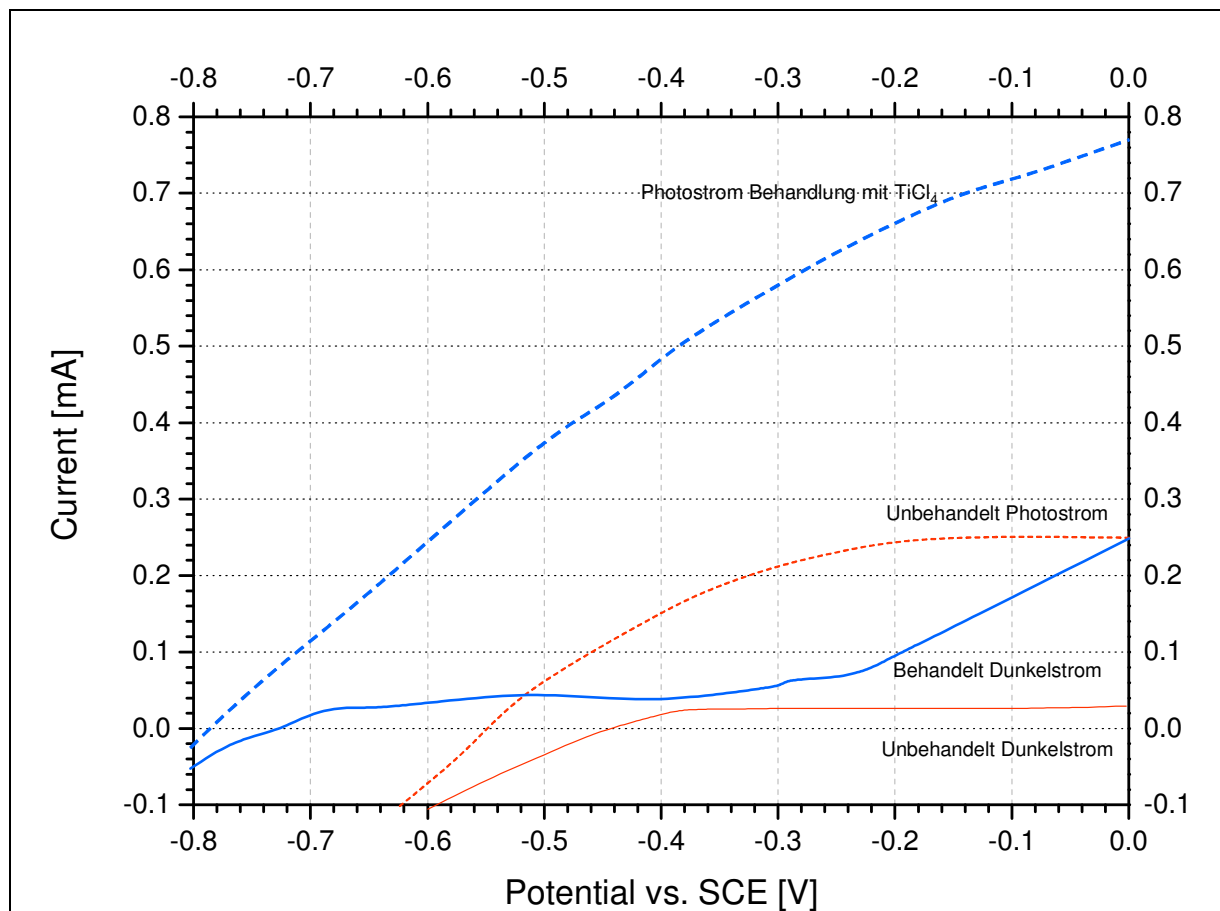


Abbildung 7.20: Photostrommessung von unbehandelten und mit TiCl_4 behandelten Elektroden

Es ist klar zu erkennen, dass durch die Behandlung von den TiO_2 -Substraten mit TiCl_4 die Photostromdichten stark erhöht wurden, von den mit Hilfe der Multistep-Abscheidung anfänglich erreichten 0.25 mA/cm^2 auf 0.8 mA/cm^2 . Auch der Einsatzpunkt des Photostroms hat sich merklich zu negativeren Potentialen verschoben, von den anfänglichen -0.5 V vs. SCE zu -0.8 V vs. SCE . Anscheinend werden durch diese Behandlung zwei Eigenschaften der Elektrode beeinflusst: Zum einen hat sich die Rekombination stark verkleinert. Dies ist deutlich anhand der stark gestiegenen Einsatzpotentials zu sehen (-0.55 V vs. SCE zu Beginn, -0.8 V vs. SCE nach der Behandlung). Da die Behandlung mit dem TiCl_4 vor der eigentlichen Abscheidung des Absorbers (in diesem Fall WS_2) stattfindet, muss die Grenzfläche TiO_2/WS_2 und $\text{TiO}_2/\text{Elektrolyt}$ so beeinflusst worden sein, dass die ins Leitungsband des TiO_2 injizierten Elektronen nicht mit den im WS_2 gebliebenen Löchern rekombinieren können. Des Weiteren muss die Rekombination mit der oxidierten Spezies des Elektrolyten wirksam unterbunden werden. In der Literatur wird die Rekombination mit dem Elektrolyten als vernachlässigbar eingestuft (siehe Kapitel 1.1), da die injizierten Elektronen im Leitungsband des TiO_2 wirksam von Kationen abgeschirmt werden und weil die Reduktion des I_3^- sehr träge verläuft. Aus diesen Gründen wird die Senkung der Rekombination nach der TiCl_4 Behandlung eher der Verhinderung der Rekombination der Elektronen mit den Löchern zugeschrieben.

Die zweite Wirkung dieser Behandlung ist der starke Anstieg der Photostromdichte. Diese erhöht sich von ca. 0.2 mA/cm^2 vor, auf 0.7 mA/cm^2 nach der Behandlung. Dieser starke Anstieg kann verschiedene Ursachen haben. Einmal können durch die Veränderung der TiO_2 -Oberfläche die Bänder leicht nach unten verbogen werden (auch wenn diese Verbiegung bei Nanopartikeln ganz klein sein muss). Dadurch verändert sich die relative Lage der Leitungsbander von TiO_2 und WS_2 zueinander und es kommt zum günstigen Fall, wo das Leitungsband des TiO_2 tiefer als das des WS_2 liegt. Zum anderen könnte sich die TiO_2 -Oberfläche Vergrößerung haben. Durch die Behandlung mit TiCl_4 und die anschließende Temperung entstehen an der Oberfläche der ca. $30 \text{ nm} - 50 \text{ nm}$ großen Kristallite neue, kleine Kristalle. Dadurch wird die an sich schon große Oberfläche der porösen Schicht noch mal vergrößert. Dies hat eine stärkere Absorption zu Folge, da das Licht nun mehr Absorberschichten auf dem Weg durch die Elektrode passieren muss.

7.3.a.6 Kurzzusammenfassung Metalloxidbehandlung

Zusammenfassend kann der Einfluss der eingesetzten Oxide in Tabelle 18 betrachtet werden:

Tabelle 18: Einfluss der eingesetzten Oxide, Photoströme und Einsatzpunkte der Photoströme

Eingesetztes Oxid	Einsatzpunkt des Photostroms [V vs. SCE]	Photostromdichte [mA/cm ²]
Yt ₂ O ₃	-0.8	0.02
Sc ₂ O ₃	-0.84	0.015
MgO	-0.34	0.12
Al ₂ O ₃	-0.72	0.1
TiO ₂ (aus TiCl ₄)	-0.8	0.78

Darin ist deutlich zu sehen, dass die Metalloxide Yt₂O₃ und Sc₂O₃ die Photoströme stark erniedrigt haben. Der Unterschied zwischen den beiden liegt darin, dass der Einsatzpunkt des Photostroms sich bei Scandiumoxid deutlich zu kathodischeren Potentialen verschiebt, was auf eine verminderte Rekombination deutet.

Bei MgO und Al₂O₃ sind die Ströme im Vergleich zu unbehandelten besser geworden. Besonders bei Al₂O₃ wurde eine große, relative Photostromverbesserung gemessen.

Der Einsatzpunkt des Photostroms hat sich nur bei Aluminiumoxid stark zu kathodischeren Potentialen verschoben, was wieder auf eine verkleinerte Rekombination bei diesem Material deutet.

Bei der Behandlung mit TiCl₄ wurden die besten Erfolge erzielt. Sowohl der Einsatzpunkt des Photostroms hat sich zu kathodischeren Potentialen verschoben, als auch die Photostromdichte hat sich auf ca. 0.8 mA/cm² erhöht.

7.4 Chemische Behandlung von Substrat und Absorber

7.4.a Behandlung der TiO_2/WS_2 -Elektrode mit Tween 80

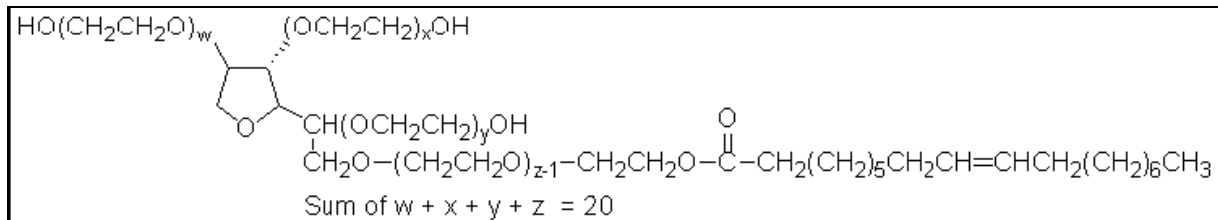


Abbildung 7.21: TWEEN 80

In der Dissertation von T. Moehl und A. Barkschat wurden Schichtgitterhalbleiter mit TWEEN 80 behandelt, durch die Behandlung der als Einkristall vorliegenden Schichtgitter konnten die Korrosionsströme verkleinert und die Photoströme um bis zu 35% gesteigert werden.⁴⁵⁹ Mit Hilfe der XRD konnte festgestellt werden, dass die aliphatischen Ketten der Verbindung sich zwischen die van der Waals Flächen setzen. Dadurch werden die Gitterkonstanten entlang der c-Achse aufgeweitet, was zu einer Verschiebung der Peaks zu höheren 2 Theta Werten führt. Die Polyoxo-gruppen wechselwirken mit den ungesättigten Bindungen („dangling bonds“) an den Kanten und Stufen des Kristalls.

Aus diesem Grunde wurde in der vorliegenden Arbeit die Behandlung der Absorber mit verschiedenen Chemikalien untersucht. Als Elektroden dienten WS_2/TiO_2 -Schichten (Carbonylmethode) auf leitendem Glas. Sie wurden wahlweise in eine 5% und eine 1% wässrige TWEEN 80 Lösung getaucht. Die Verweildauer betrug 1 h, 17 h und 24 h. In Abbildung 7.22 sind die Photoströme für die Behandlung mit der 1% TWEEN 80 Lösung dargestellt.

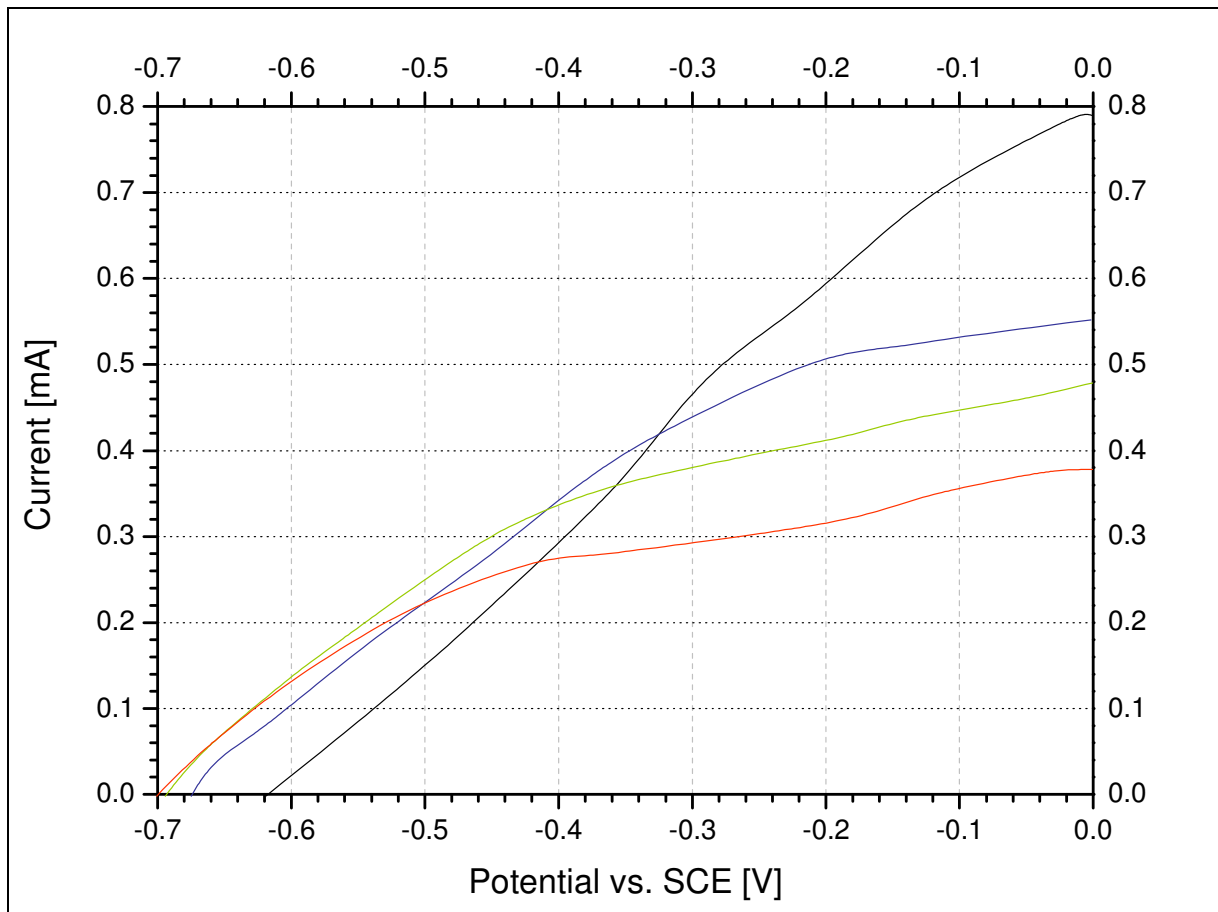


Abbildung 7.22: Behandlung mit TWEEN 80, 1% Lösung, Photoströme
(schwarz – vor der Behandlung, blau – nach 1 h, grün – nach 17 h, rot – nach 24 h Behandlung)

Es ist deutlich zu sehen, wie die Photoströme kleiner geworden sind. Bereits nach 1 h ist die Photostromdichte von ca. 0.8 mA/cm^2 auf ca. 0.6 mA/cm^2 gesunken, d.h. um 25%. Nach 24 h ist der Photostrom um über 50% gefallen.

Im nächsten Schritt wurde die Probe in eine 5% TWEEN 80 Lösung getaucht (Abbildung 7.23). Auch hier zeigt sich ein Rückgang des Photostroms. Der Verlauf der Dunkelströme, die in beiden Versuchen vernachlässigbar klein waren, hat sich mit der TWEEN 80 Behandlung nicht verändert. Deswegen wurden sie der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

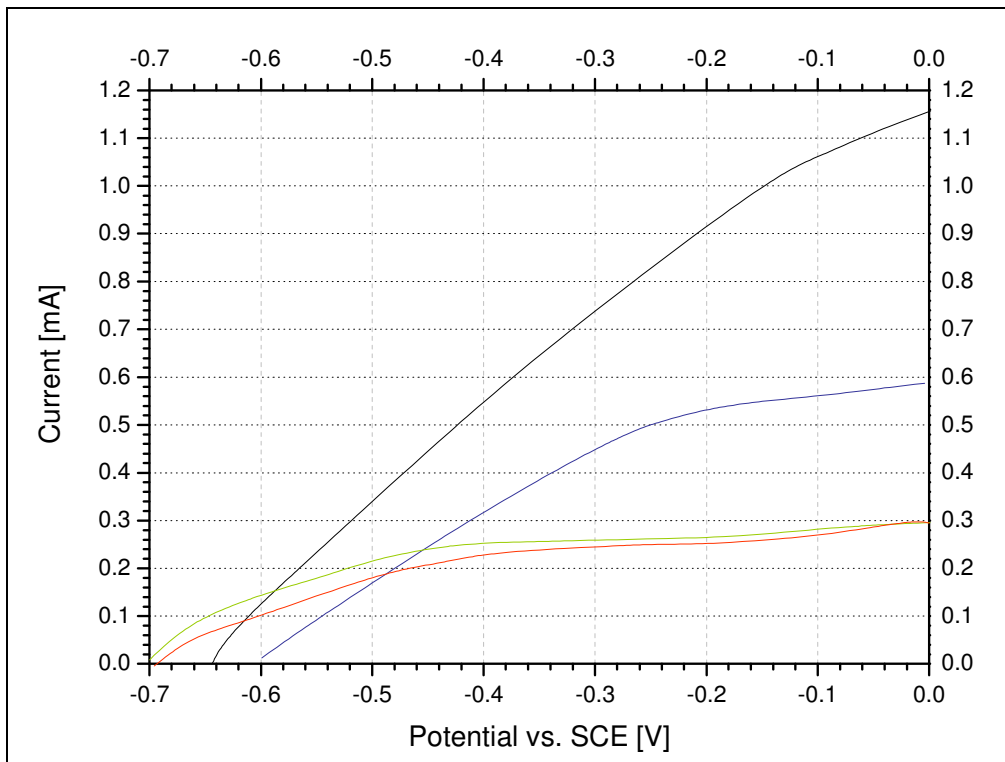


Abbildung 7.23: Behandlung mit TWEEN 80, 5% Lösung, Photoströme (schwarz – vor der Behandlung, blau – nach 1 h, grün – nach 17 h, rot – nach 24 h Behandlung)

Der zeitliche Verlauf der Photostromabnahme ist in Abbildung 7.24 zu erkennen:

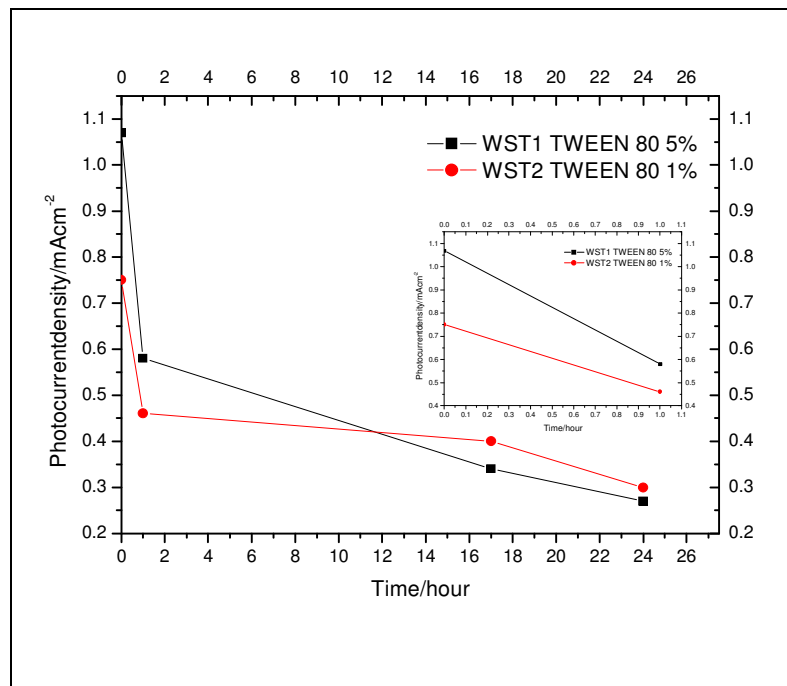


Abbildung 7.24: Zeitlicher Verlauf der Photoströme nach der TWEEN 80 Behandlung, im Innern Entwicklung der Photoströme innerhalb der ersten Stunde

Im Innern ist die Entwicklung der Photoströme innerhalb der ersten Stunde nach der Behandlung mit TWEEN 80 vergrößert dargestellt. Die Abnahme des Photostroms ist bei der mit der 5% TWEEN 80 Lösung behandelten Probe stärker ausgeprägt.

Die starke Abnahme der Photoströme bei den WS_2/TiO_2 Elektroden mit zunehmendem TWEEN 80-Kontakt und damit zunehmender TWEEN 80 Konzentration ist deutlich zu erkennen. Dieses ist ein zunächst überraschendes Ergebnis, da aus den Untersuchungen an WS_2 Einkristallen (Dissertation von T. Moehl) bekannt ist, dass die TWEEN 80 Behandlung bei Einkristallen die Photoströme verbessert und die Rekombination und den Dunkelstrom gesenkt hat.

Wenn nur die Einsatzpunkte der Photoströme betrachtet werden, ist zu erkennen, dass sich diese zu kathodischen Potentialen verschieben. Das frühere Einsetzen des Photostroms bedeutet, dass die Rekombination geringer geworden ist, was sich in Prinzip positiv auf die Photoströme auswirken sollte.

Da aus Untersuchungen von T. Moehl bekannt ist, dass die TWEEN 80 Moleküle bevorzugt an den ungesättigten Bindungen an Kristallfehlern adsorbieren, könnte dieses Phänomen folgendermaßen erklärt werden:

Die TWEEN 80 Moleküle setzen sich zuerst auf die ungesättigten Bindungen der WS_2 Nanoteilchen. Es ist bekannt, dass diese als Rekombinationszentren wirken können. Durch die Adsorption von TWEEN 80 wird die Rekombination verkleinert, was das frühere Einsetzen des Photostroms erklärt. Durch diese Adsorption wird aber nicht nur die Rekombination verkleinert, sondern auch der Photostrom an sich. Eine mögliche Erklärung für diese Tatsache wäre, dass die Photoströme von WS_2 Nanoteilchen zum Elektrolyten über die gleichen ungesättigten Bindungen an den Kristallfehlstellen geleitet werden. Durch die Adsorption der TWEEN 80 Verbindung an dieser Stelle wird die Übertragung der Löcher aus dem Valenzband des WS_2 zum Elektrolyten (Oxidation von Iodid) erschwert. Im Endeffekt enthält der Absorber mehr Ladungen (da weniger Rekombination), diese Ladungen können aber nicht abfließen.

Eigentlich ist aus der Literatur bekannt, dass die Photoströme bei Einkristallen der Übergangsmetalldichalkogenide in einer photoelektrochemischen Solarzelle bevorzugt über die inerten van der Waals Flächen zum Elektrolyten geleitet werden. Da dies bei unseren Elektroden nicht der Fall ist, muss über die möglichen Ursachen nachgedacht

werden, um diesen störenden Vorgang zu mindern. Eine mögliche Erklärung dafür könnte sein, dass die WS_2 Nanokristalle nicht mit den van der Waals Ebenen senkrecht zur c-Achse auf den TiO_2 Kristallen, sondern von Anfang an senkrecht aufwachsen:

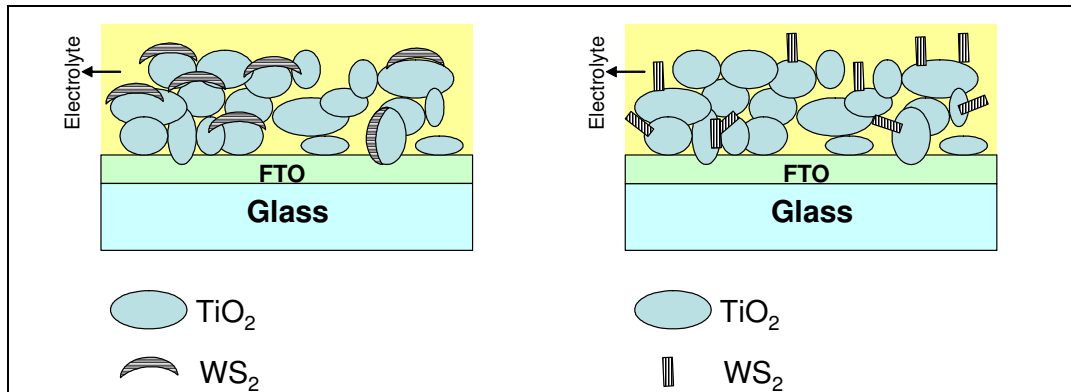


Abbildung 7.25: Aufwachsen von WS_2 auf TiO_2

Anhand der Abbildung 7.25 sind beide Alternativen des senkrechten und waagerechten Wachstums von WS_2 Nanokristallen auf TiO_2 dargestellt. Links ist der Fall gegeben, wenn die Schichten parallel zum Substrat wachsen. In diesem Fall sind die Teilchen hauptsächlich mit den van der Waals Flächen zum Elektrolyten ausgerichtet, so dass auch über diese der Strom geleitet wird. Im zweiten Fall (Abbildung 7.25, rechts) wachsen die Schichten senkrecht auf der TiO_2 -Schicht. In diesem Fall gibt es auch sehr viele Kristallkanten, die zum Elektrolyten hin ausgerichtet sind und über die dann bevorzugt der Strom geleitet wird.

Anscheinend adsorbieren die TWEEN 80 Moleküle an den Kanten dieser senkrecht wachsender Kristalle und unterbinden dann den Ladungsaustausch an der Halbleiter/Elektrolyt Grenze.

7.4.b Behandlung der TiO_2/WS_2 -Elektrode mit Cystein

Für die Behandlung von Elektroden wurde auch Cystein getestet:

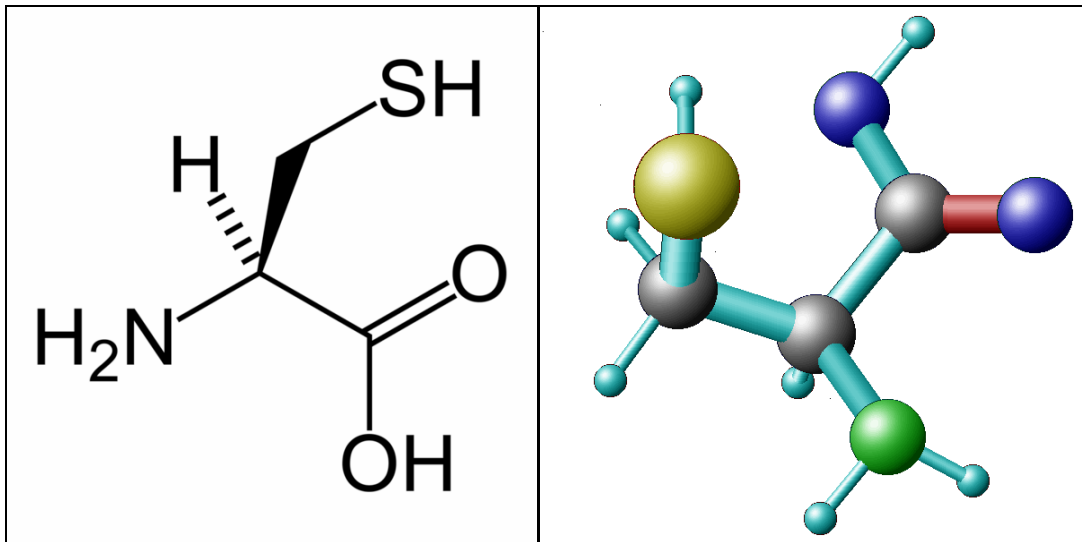


Abbildung 7.26: Cystein Strukturformel

Abbildung 7.27: Cysteine 3D (gelb-Schwefel, grün-Stickstoff, blau-Sauerstoff)

Dieses ist aus der Biologie als Ladungstransferbrücke bekannt. Mit Hilfe des Cysteins sollte der Ladungstransfer auf der Elektrode gleichgerichtet werden. Es fehlen bei dem System elektrische Felder, bekannt aus den kristallinen, konventionellen Solarzellen, die für die Ladungstrennung sorgen. Aus diesem Grunde muss die Ladungstrennung kinetisch erfolgen. Dieses wird zum einen aufgrund der Reaktionszeitenunterschiede zwischen Injektion des Elektrons ins Leitungsband des TiO_2 und der relativen Trägheit der I_3^- Reduktion erreicht. Es werden aber trotzdem Verluste aufgrund dieser Reaktion und aufgrund der Rückreaktion des injizierten Elektrons mit dem im Absorber gebliebenen Loch erwartet. Um diese Vorgänge zu unterbinden, wurde Cystein eingesetzt. Das Besondere an diesem Molekül ist, dass es Elektronen nur in einer Richtung zu leiten scheint. Eine weitere Besonderheit ist das es eine Thiol- und eine Carboxylgruppe besitzt. Die Thiolgruppe interagiert gut mit den Schwefelatomen der Wolfram- und Molybdänsulfide^{460,461}. Die Carboxylgruppe bindet dagegen bevorzugt an TiO_2 , was aus der Farbstoffsolarzellenforschung hinlänglich bekannt ist (die

Bindung der Carboxylgruppe des Ru-Farbstoffs an TiO_2 gilt als einer der Gründe für die gute Stabilität und hohe Quanteneffizienz des Farbstoffs in der Farbstoffsolarzelle).

Die Elektroden wurden in eine 5% wässrige Cystein Lösung getaucht. Es wurden jeweils die Dunkel- und die Photoströme vor der Behandlung, nach 1 h, nach 5 h und nach 24 h Behandlung gemessen (Abbildung 7.28):

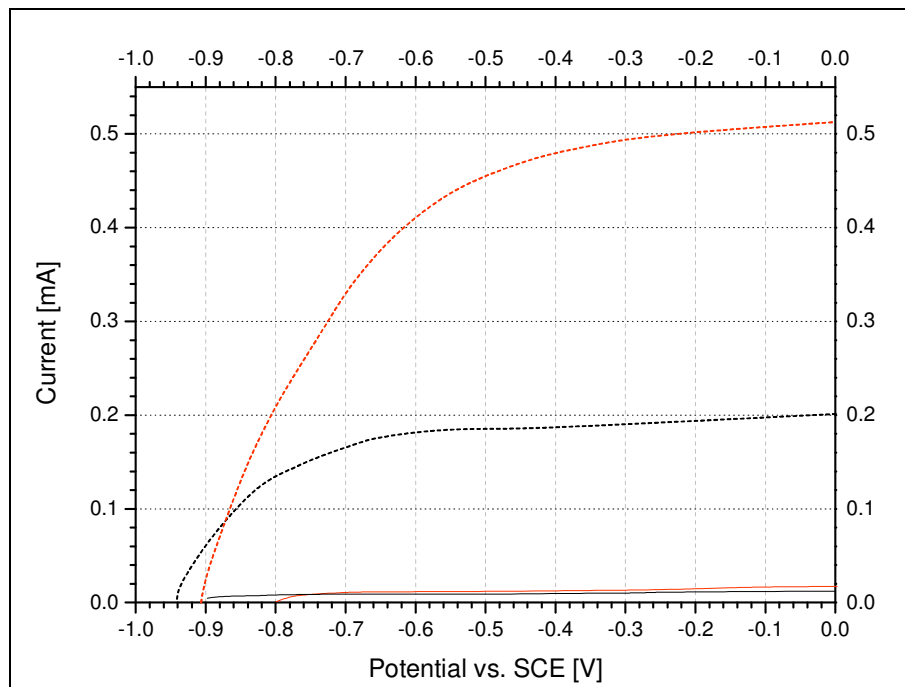


Abbildung 7.28: Vergleich der unbehandelten Probe (schwarz) und nach 1 h Cystein Behandlung (rot), gestrichelt – Photoströme, durchgehend - Dunkelströme

Der Dunkelstrom hat sich unwesentlich erhöht im Vergleich zu der unbehandelten Probe und ist niedrig. Der Photostrom hat sich bereits nach 1 h Behandlung um mehr als den Faktor 2 erhöht. Bei der unbehandelten Probe lag die Photostromdichte bei $0,23 \text{ mA/cm}^2$, mit Cysteinbehandlung bei ca. $0,5 \text{ mA/cm}^2$. Die Behandlung mit Cystein war somit erfolgreich. Dieser Effekt war auch nach 24 Stunden vorhanden. Es hat sich sogar gezeigt, dass die mit Cystein behandelten Proben stabiler sind als die unbehandelten Proben (bei denen die Photoströme leicht sinken). Der Photostrom setzt früher ein: unbehandelt bei ca. $-0,93 \text{ V vs. SCE}$, mit Cystein bei ca. $-0,87 \text{ V vs. SCE}$, das sind ca. $0,06 \text{ V}$ Unterschied.

In Abbildung 7.29 sind die Photoströme für die 5 h und 24 h Behandlung dargestellt.

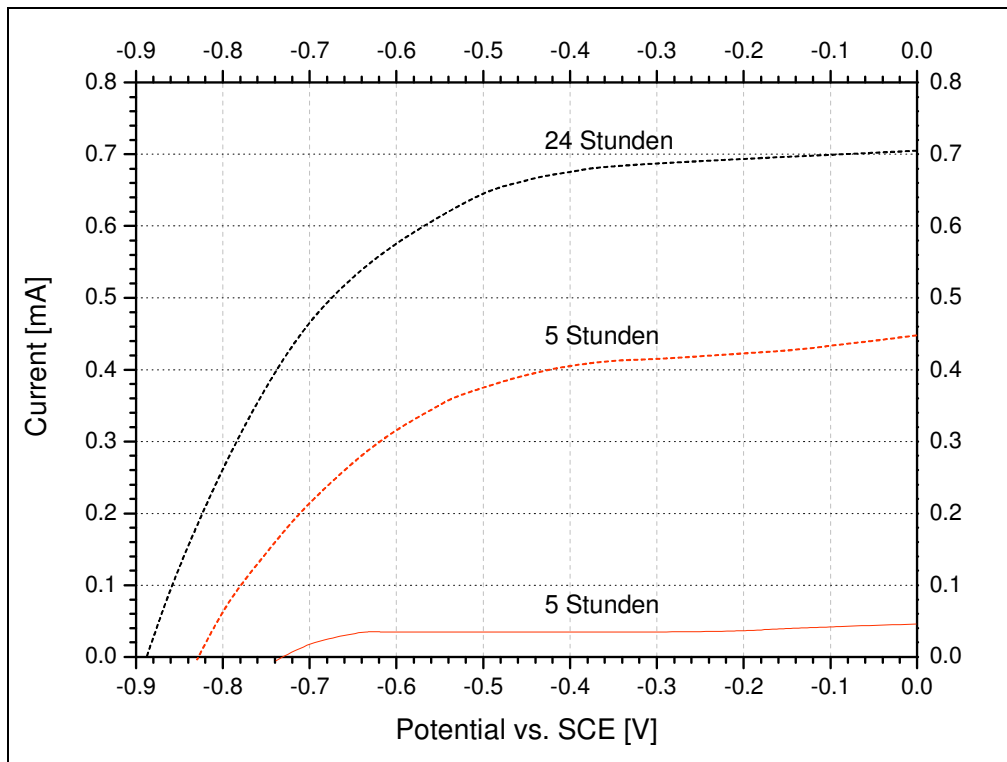


Abbildung 7.29: 5 und 24 h Cystein Behandlung (gestrichelt – Photoströme, durchgehend – Dunkelstrom)

Der Dunkelstrom bleibt annähernd konstant oder sinkt. Der Photostrom ist etwas niedriger, setzt dafür jedoch früher ein. Nach 24 h Behandlung ist die max. Photostromdichte noch mal gestiegen, und beträgt ca. 0.7 mA/cm^2 bei 0 V vs. SCE . Sie setzt bei ca. -0.85 V vs. SCE . Im Vergleich zu der nur 5 h behandelten Probe ist sie also wieder gestiegen. Der Dunkelstrom ist soweit gesunken, dass er nicht mehr in dieser Darstellung sichtbar ist.

In der Abbildung 7.30 ist die Entwicklung der Photoströme in Abhängigkeit von der Dauer der Cysteinbehandlung zusammengefasst. Auch nach 24 h ist noch keine Sättigung bei der Photostromzunahme feststellbar.

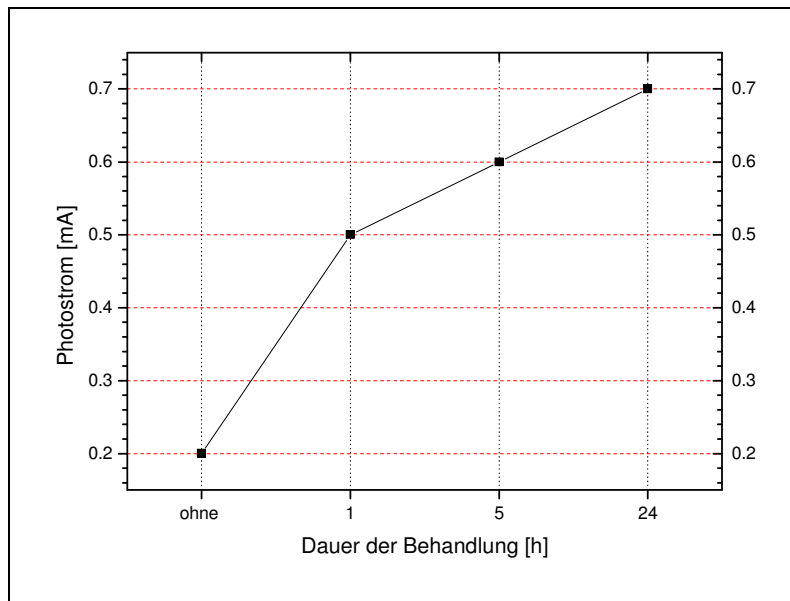


Abbildung 7.30: Zusammenfassung der Entwicklung der Photoströme nach der Behandlung mit Cystein

Die starke Verbesserung der Elektrodeneffizienz nach der Cysteinbehandlung kann unterschiedlich gedeutet werden. Aus der Literatur ist es bekannt, dass Cystein an den „dangling bonds“ des WS_2 adsorbieren kann, welche auch als Rekombinationszentren dienen. Durch die Bindung zu Cystein wären diese Rekombinationszentren abgesättigt.

Eine zweite mögliche Erklärung für die Erhöhung der Effizienz ist die verbesserte Elektronenleitung in eine Richtung. Dieses könnte dadurch geschehen, dass zunächst Cystein an den Oberflächen des WS_2 Nanoteilchen mit der Thiolgruppe adsorbiert. Danach könnten über die Thiolgruppen Elektronen aus dem Elektrolyten in die Nanoteilchen nachgeliefert werden, wenn durch die Belichtung angeregte Elektronen ins Leitungsband des TiO_2 injiziert wurden. Diese Nanoteilchen besitzen nach der Injizierung ein Defektelektron (Loch), welches zur Gegenelektrode transportiert werden muss. Anscheinend übernimmt das Cystein die Aufgabe der Elektronenübertragung viel effizienter, als die Regeneration der Nanoteilchen alleine durch den Elektrolyten.

7.4.c Diskussion Cystein- und TWEEN 80 Behandlung

Ein zunächst überraschendes Ergebnis war die Abnahme der Photoströme nach der TWEEN 80 Behandlung. Währenddessen wurden die Photoströme nach der Cysteinbehandlung deutlich gesteigert. Diese Vorgänge beruhen vermutlich auf der ungünstigen Wachstumsrichtung der WS_2 -Nanopartikel auf dem Substrat (TiO_2), was in Abbildung 7.31 erläutert wird. Rechts ist ein vergrößerter Ausschnitt einer mit WS_2 sensibilisierten TiO_2 Oberfläche, auf der jeweils senkrecht (Fall a und Fall b) und parallel (Fall c) WS_2 Nanokristalle wachsen, die ihrerseits mit Cystein oder TWEEN 80 behandelt sind.

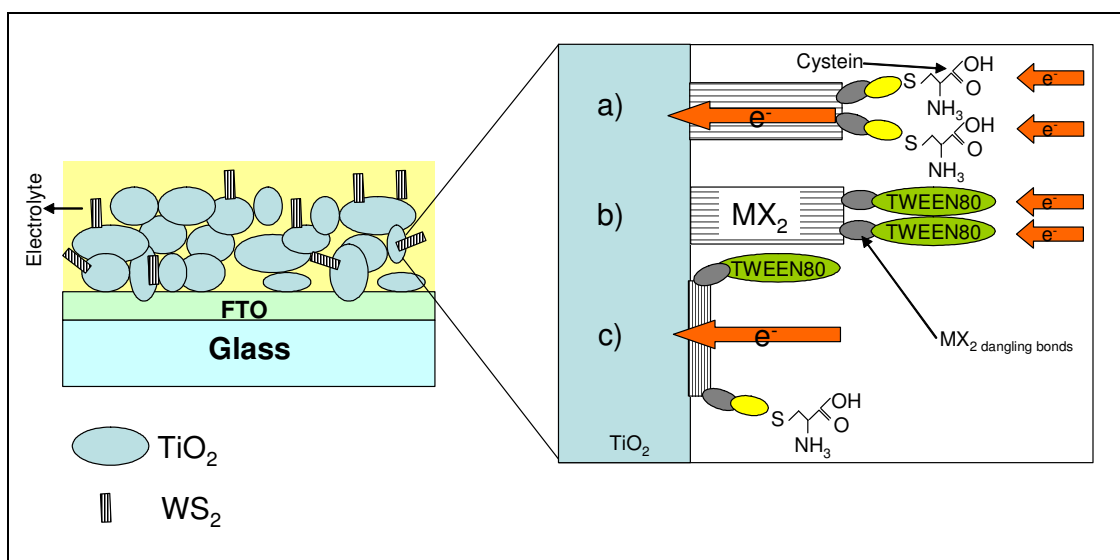


Abbildung 7.31: Verhalten von TWEEN 80 und Cystein an WS_2

Wenn die WS_2 Kristalle senkrecht auf der TiO_2 Oberfläche wachsen (Fall a und b), fließt der Strom über die ungesättigten Bindungen vom Elektrolyten in den WS_2 Kristall zum TiO_2 . Die TWEEN 80 Moleküle setzen sich an die „dangling bonds“ des WS_2 . Auch das Cystein bindet über den Schwefel an den gleichen Stellen. In beiden Fällen kann damit die Rekombination gesenkt werden, da dadurch diese Bindungsstellen am Kristall passiviert werden. Im Gegensatz zu Cystein kann aber TWEEN 80 (grün, Fall b) keine Elektronen leiten, so dass es wie ein Isolator an der Oberfläche des Absorbers wirkt. Insgesamt kommt es zu einer Steigerung der Effizienz nur im Falle der Cysteinbehandlung, nicht aber im Falle der TWEEN 80 Behandlung. Ein weiterer Grund für die Erhöhung des Photostroms ist, dass das Cysteinmolekül mit den die

Valenzbandoberkante bildenden $4d_{z^2}$ Orbitalen wechselwirkt, und somit auch über die inerten van der Waals Ebenen Löcher extrahieren kann (der Übersichtlichkeit wegen in Abbildung 7.31 ausgelassen).

Im Fall c) wächst der WS_2 Kristall parallel zum Substrat. Der Photostrom fließt senkrecht zu den Schichten in den WS_2 Kristall und später ins TiO_2 . Auch in diesem Fall können die Cystein bzw. TWEEN 80 Moleküle an die gleichen Stellen adsorbieren, so dass die Rekombination gesenkt werden kann. Das TWEEN 80 Molekül stört aber in diesem Fall nicht den Stromfluss, da der Strom nun an einer anderen Stelle fließt. Insgesamt kommt es zu einer Steigerung der Effizienz in beiden Fällen (Behandlung mit Cystein und Behandlung mit TWEEN 80).

7.5 Einfluss von Wasser auf die Effizienz der Zelle

Ein ungewöhnlicher Effekt wurde entdeckt, als die Elektroden ins Wasser eingetaucht wurden, und dann wie gewohnt im organischen Elektrolyten (0.2 M LiI in Propylen-carbonat) vermessen wurden (Abbildung 7.32):

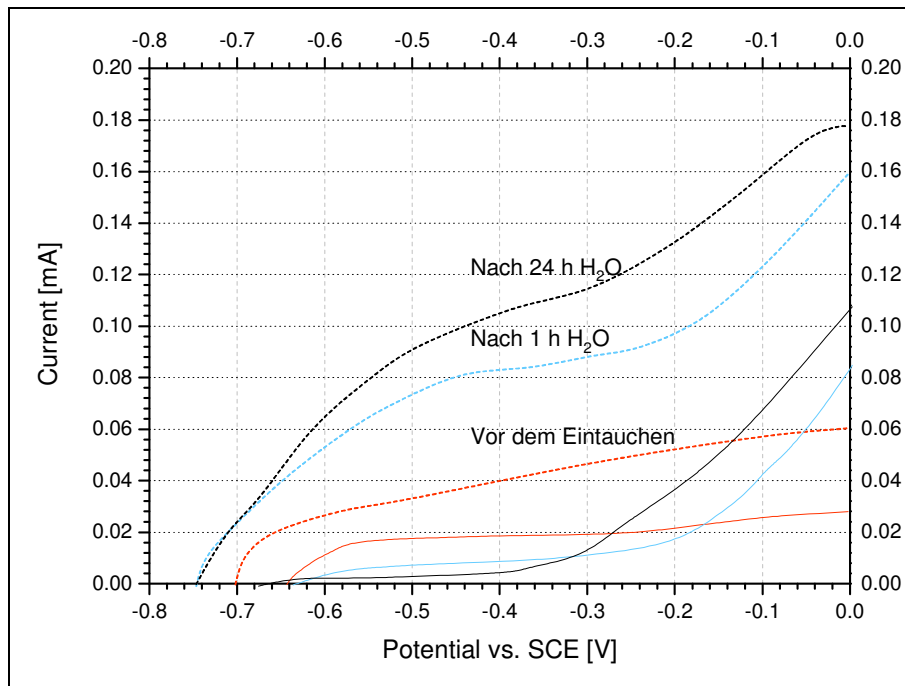


Abbildung 7.32: Strom-Spannungskennlinie einer mit WS₂ sensibilisierten TiO₂ Elektrode und ins Wasser eingetauchten Elektrode (gestrichelt – Photoströme, durchgehend – Dunkelströme)

Sowohl die Dunkelströme als auch die Photoströme haben sich stark erhöht. Es ist zu erkennen, dass der Dunkelstrom nach 18 h bis auf das Vierfache ansteigt. Der Photostrom steigt um das Dreifache an. Der Photostrom setzt ca. 0.05 V früher ein, der Dunkelstrom setzt beim gleichen Potential von etwa -0.65 V ein.

Vermutlich handelt es sich dabei um zwei unterschiedliche Effekte. Das frühere Einsetzen des Photostroms deutet auf eine kleinere Rekombination hin. Anscheinend wird sie durch die Anwesenheit von Wasser erniedrigt. Eine mögliche Erklärung wäre, dass das Wasser an Oberflächendefekten des TiO₂ adsorbiert und dadurch diese möglichen Rekombinationszentren für die Rekombination nicht mehr bereit stehen. Dadurch wird nicht nur die Rekombination verkleinert, auch die Leitfähigkeit der porösen Schicht erhöht sich. Dieses kann mit dem gängigen Transportmodell für die Farbstoffsolarzelle anschaulich erklärt werden. Danach werden die Elektronen in der porösen Schicht durch das sog. „Trapping and Hopping“ geleitet.^{462,463,464,465,466} Dabei

fallen die Elektronen auf dem Weg zum Kontakt kurzzeitig in Traps, die sich dicht unter der Bandlücke befinden. Von dort können sie dann durch thermische Anregung wieder ins Leitungsband gelangen und sich weiter zum Frontkontakt bewegen. Mit Hilfe dieses Modells wird die geringe Beweglichkeit der Elektronen in porösem TiO₂ erklärt.

In unserem Fall wirkt sich die Anwesenheit von Wasser positiv auf die Beweglichkeit der injizierten Elektronen im TiO₂ aus, außerdem verkleinert es die Rekombination. Dadurch wird der Photostrom insgesamt erhöht.

Der zweite Effekt, der beobachtet werden kann, ist die Erhöhung des Dunkelstroms bei positiven Potentialen. Dieses kann unterschiedliche Ursachen haben. Die gängige Erklärung für früh einsetzenden anodischen Strom bei n-leitenden Halbleitern ist entweder das Einsetzen eines Inversionsstroms oder das Vorhandensein von Defekten innerhalb der Bandlücke. Beide Effekte müssten durch das Behandeln mit Wasser verstärkt werden. Das Einsetzen eines Inversionsstroms und Durchtunneln der durch Bandverbiegung entstehenden Barriere ist bei diesen Potentialen eher unwahrscheinlich, dazu müsste ein stärker positives Potential angelegt, und damit die Bandverbiegung stärker erhöht werden.

Die zweite Möglichkeit ist das Erzeugen von neuen Oberflächenzuständen innerhalb der Bandlücke des WS₂. Aus der Literatur ist es bekannt, dass die defektfreie Oberfläche von Übergangsmetalldichalkogeniden inert ist, so dass kein Wasser an der Oberfläche bei Raumtemperatur haftet. Jedoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass das Wasser an den Stufen und Kanten des WS₂ adsorbiert.

Eine letzte Möglichkeit ist, dass es sich bei dem erhöhten Photo- und Dunkelstrom um Korrosionsstrom handelt. Solche Korrosionsströme wurden schon beobachtet, jedoch in Abwesenheit von Redoxelektrolyten. In diesem Fall kommt es zu einem Stau von Ladungen an der Oberfläche des Absorbers, die nicht abgeführt werden können. In unserem Fall wurde aber die Messung in I^- / I_3^- durchgeführt, was einen Ladungsstau eigentlich ausschließen sollte.

Aus diesem Grund ist es am wahrscheinlichsten, dass der zusätzliche Dunkelstrom durch eine Erhöhung der Anzahl der Zustände an der Oberfläche des WS₂ zustande gekommen ist.

7.6 Einfluss des pH-Wertes auf die Effizienz der Zelle

Es ist bekannt,^{467,468} dass das Flachbandpotential von TiO₂ pH-Wert abhängig ist. Die Abhängigkeit des Flachbandpotentials vom pH-Wert beim TiO₂ beruht auf der starken Wechselwirkung der Oxidoberfläche mit Wasser.

Durch Kapazitätsmessungen an Einkristallen aus Anatas konnte das Flachbandpotential bestimmt werden:

$$U_{fb} = U_0 - 0.06 \text{pH} [\text{V, vs. SCE}]$$

Formel 7.6.1

U₀ konnte mit Hilfe des Mott-Schottky Plots zu -0.4 V (vs. SCE, bei pH 0, 1 M H₂SO₄) bestimmt werden, umgerechnet also -0.16 V vs. NHE. Da die Werte des Flachbandpotentials bei TiO₂ in der Literatur streuen, wurde zur Vereinfachung ein Flachbandpotential von 0 V vs. NHE angenommen (Abbildung 7.33):

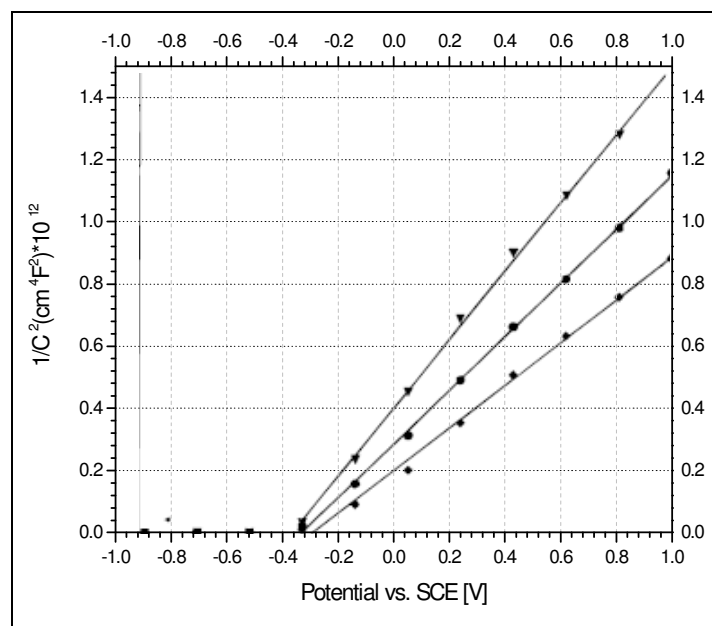


Abbildung 7.33: Mott-Schottky Plot von einem Einkristall des Anatas⁴⁶⁷

Für Schichtgitterhalbleiter aus der Gruppe W, Mo (S, Se) ist es bekannt, dass gut ausgebildete Schichten ohne Störungen und Stufen keine pH Abhängigkeit des Flachbandpotentials aufweisen.^{469,470} Erst durch manuelles Zerkratzen der Oberfläche konnte eine Veränderung des Flachbandpotentials beim Verändern des pH-Wertes festgestellt werden. Anscheinend sind die van der Waals Flächen an sich sehr inert und bieten keine Adsorptionsmöglichkeit fürs Wasser. Erst beim Abkühlen mit flüssigem Stickstoff konnte eine Wasseradsorption festgestellt werden. Beim Erhitzen auf Raumtemperatur desorbiert das Wasser wieder.⁴⁷¹ Bei fehlerhaften Oberflächen könnte es zu einer Wechselwirkung zwischen den „dangling bonds“ des Metalls und den OH Gruppen des Wassers geben, somit auch eine pH-Wert Abhängigkeit des Flachbandpotentials. Diese Abhängigkeit sollte aber auf jeden Fall viel kleiner sein als die des TiO₂, bei dem die gesamte Oberfläche mit dem Wasser wechselwirkt.

Mit Formel 7.6.1 lässt sich folgende Abhängigkeit des Flachbandpotentials vom pH-Wert beim TiO₂ errechnen (dargestellt auf der elektrochemischen Skala, die Werte sind positiv unterhalb von 0 V vs. NHE):

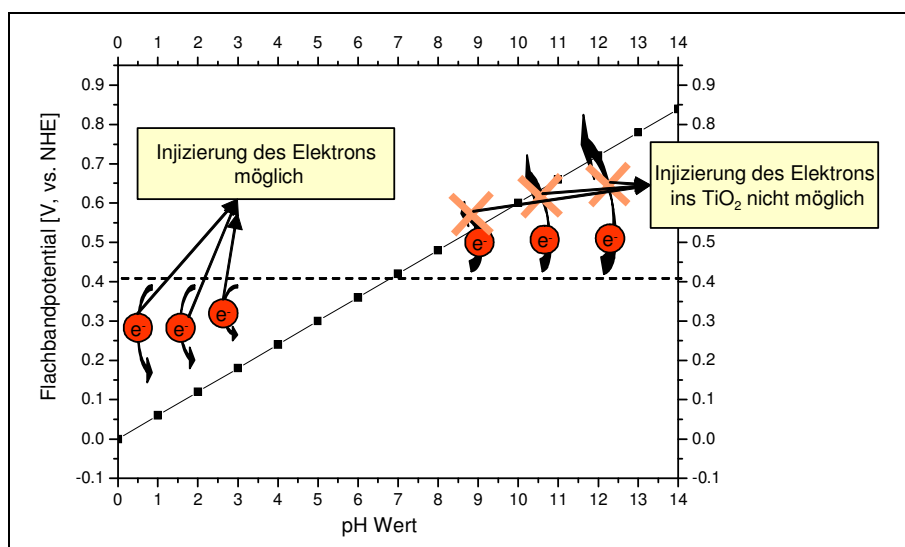


Abbildung 7.34: pH Abhängigkeit von Flachbandpotential bei TiO₂, gestrichelt wurde das Niveau der unteren Kante des Leitungsbandes vom WS₂ eingezeichnet

Um eine Injektion von Elektronen aus dem Leitungsband des WS₂ ins Leitungsband des TiO₂ zu ermöglichen, sollte die unterste Kante des Leitungsbandes von TiO₂ unter der von WS₂ liegen. Wie aus Abbildung 7.34 zu entnehmen ist, ist das theoretisch nur für pH-Werte unter 5 gegeben. Bei höheren pH-Werten (pH 5 - 14) befindet sich das

Leitungsband des TiO_2 energetisch über dem Leitungsband des WS_2 , und eine Injizierung des Elektrons ist aus energetischen Gründen nicht möglich.

Um diesen Sachverhalt zu untersuchen, wurden die Photoströme bei 4 verschiedenen pH-Werten gemessen.

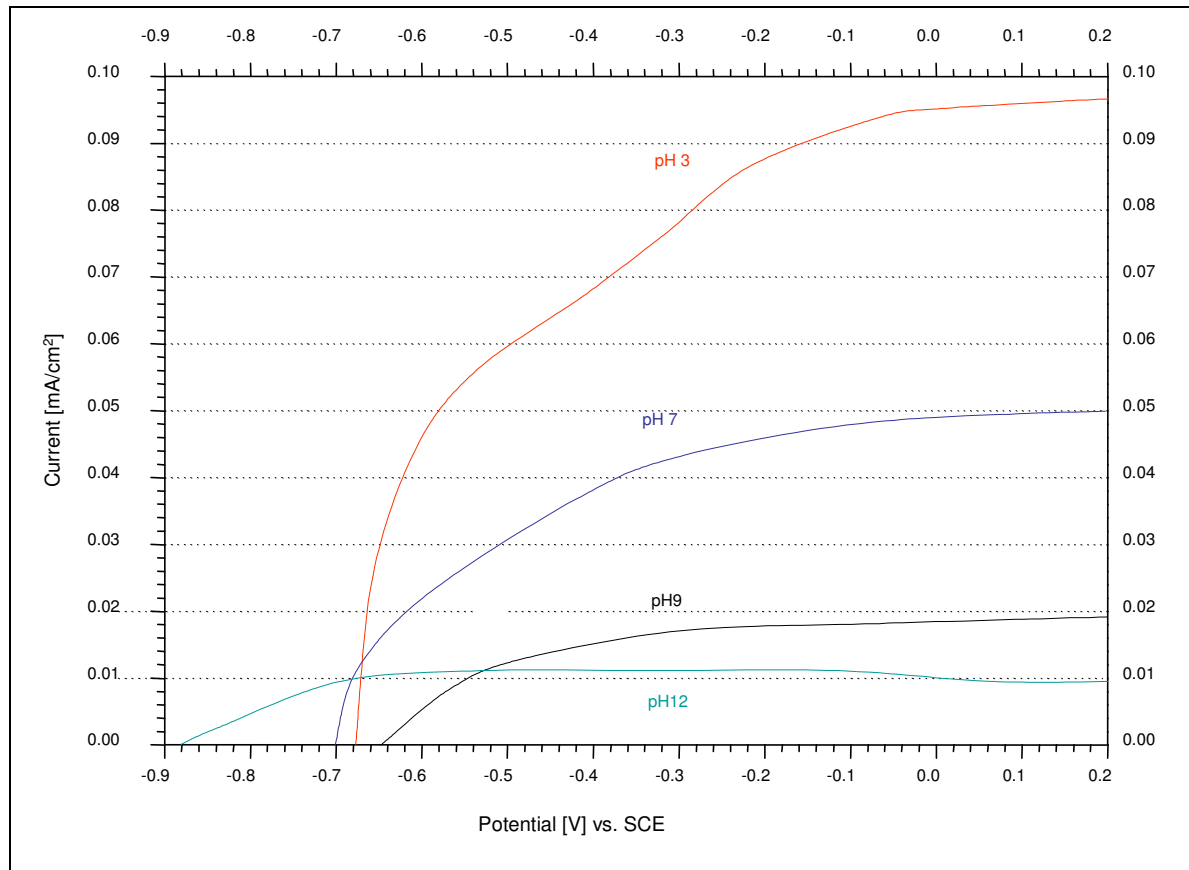


Abbildung 7.35: Photoströme bei unterschiedlichen pH-Werten, wässrige Iodidlösung

Nur bei den pH-Werten von 7 und 3 fließt ein nennenswerter Photostrom. Bei Erhöhung des pH-Wertes auf 9 fließt nur noch sehr wenig Strom, für pH 12 geht der Strom noch weiter zurück. Je höher der pH-Wert, desto langsamer steigt der Photostrom an. Bei dem pH-Wert von 12 scheint der Photostrom überhaupt nicht mehr potentialabhängig zu sein. Dieses spricht dafür, dass das Leitungsband von TiO_2 nicht unter dem des WS_2 liegt. Die Elektronen müssten somit über Defekte und Traps, die energetisch unterhalb des Leitungsbandes liegen, vom WS_2 zum TiO_2 übergehen. Da der Einsatzpunkt des Photostroms sich nicht verändert (bis auf den Extremfall pH 12), scheint der pH-Wert keinen Einfluss auf die Rekombination in der Elektrode zu haben.

Wenn die Anzahl der Defekte im WS_2 hoch ist, wäre das Flachbandpotential doch leicht potentialabhängig. Damit würde sich der Verlauf des Flachbandpotentials von WS_2 aus Abbildung 7.34 verändern:

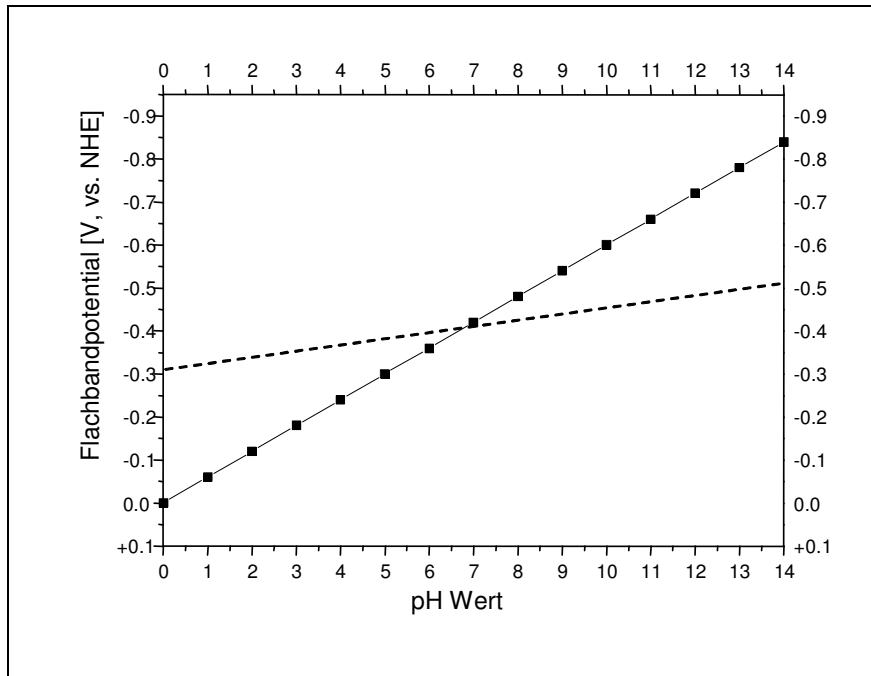


Abbildung 7.36: pH-Wert Abhängigkeit des Flachbands von TiO_2 und defektreichem WS_2 (gestrichelt)

Das Flachbandpotential von WS_2 steigt bei höheren pH-Werten, jedoch nicht so stark wie das von TiO_2 . Dadurch können die Elektronen aus dem Leitungsband des WS_2 auch bei pH 7 ins Leitungsband des TiO_2 injiziert werden.

Ein weiterer Grund für den geringen Anstieg des Photostroms mit abnehmendem pH-Wert könnte sein, dass der effektive pH-Wert an der Oberfläche des TiO_2 kleiner ist als der in der Lösung. Die Ursache dafür ist die komplizierte, nanoporöse Struktur der Schicht, die ein Hindernis für die Diffusion der Protonen darstellt.

Ein großer Unterschied zwischen dem aus der Literatur bekannten Verhalten und unserer Schicht ist die Beschaffenheit der Grenzschicht an sich. Im Gegensatz zur gängigen Literatur besteht unsere Schicht aus TiO_2 Nanokristallen, die mit einer dünnen WS_2 -Schicht bedeckt ist. Deswegen ist nicht die ganze Oberfläche des TiO_2 für die Protonisierung zugänglich, sondern nur ein Teil.

All diese Gründe führen dazu, dass die TiO_2/WS_2 -Sandwich-Elektrode zum Teil abweichendes elektrochemisches Verhalten vom ebenen Halbleiterelektroden im Elektrolyten zeigt. Die komplexe Struktur dieser porösen, nanostrukturierten Elektrode erfordert eine praktische Untersuchung und einen Vergleich mit den schon bekannten elektrochemischen Abläufen an ebenen, makroskopischen Elektroden.