Ladungsträgertransport in farbstoffsensibilisierten Solarzellen auf Basis von nanoporösem TiO₂

Von der Fakultät Informatik, Elektrotechnik und Informationstechnik der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Gregor Kron

aus Würzburg

| Hauptberichter: | Prof. Dr. rer. nat. habil. J. H. Werner |
|-----------------------------|---|
| Mitberichter: | Prof. Dr. rer. nat. habil. J. Luther |
| Tag der Einreichung: | 29.01.2003 |
| Tag der mündlichen Prüfung: | 30.06.2003 |

Institut für Physikalische Elektronik Universität Stuttgart 2003

Inhaltsverzeichnis

| INF | HALTS | VERZEICHNIS | I |
|-----|-------|---|------|
| ZUS | SAMM | ENFASSUNG | V |
| ABS | STRAC | CT | VIII |
| 1 | EINL | EITUNG | 1 |
| 2 | THEO | ORETISCHE GRUNDLAGEN | 5 |
| 2.1 | Das | s Redoxpotential | 5 |
| 2.2 | Die | elektrische Doppelschicht | 7 |
| 2 | .2.1 | Die starre elektrolytische Doppelschicht nach Helmholtz | 7 |
| 2 | .2.2 | Die Doppelschicht nach Stern | 8 |
| 2.3 | Der | · Metall/Elektrolyt-Kontakt | 10 |
| 2 | .3.1 | Die Butler-Volmer-Gleichung | 10 |
| 2 | .3.2 | Die Konzentrationsüberspannung | 13 |
| 2 | .3.3 | Die Diffusionsüberspannung | 14 |
| 2.4 | Der | · Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt | 15 |
| 2.5 | Der | · Metall/Halbleiter-Kontakt | 17 |
| 2 | .5.1 | Der Schottky-Kontakt | 17 |
| 2 | .5.2 | Der Bardeen-Kontakt | 19 |
| 2 | .5.3 | Lineare Modelle | 20 |
| 2.6 | Der | · Halbleiter/Halbleiter-Kontakt | 21 |
| 2 | .6.1 | Der Halbleiter-Heteroübergang im Gleichgewicht | 21 |
| 2 | .6.2 | Der Heteroübergang unter Belastung | 23 |
| 3 | DIE F | ARBSTOFFSENSIBILISIERTE SOLARZELLE | 25 |

| ii | | |
|-----|--|----|
| 3.1 | Aufbau der farbstoffsensibilisierten Solarzelle | 25 |
| 3.2 | Funktionsweise der farbstoffsensibilisierten Solarzelle | 26 |
| 3.3 | Rekombinationsmechanismen | 28 |
| 4 | EXPERIMENTELLE GRUNDLAGEN | 32 |
| 4.1 | Probenpräparation | 32 |
| 4 | 1.1.1 Die Elektrolyt-Farbstoffsolarzelle | 32 |
| 4 | 1.1.2 Die Festkörper-Farbstoffsolarzelle | 33 |
| 4.2 | Meßtechnik | 34 |
| 4 | 4.2.1 Gleichstrommeßtechnik | 34 |
| 4 | 4.2.2 Grundlagen der Impedanzspektroskopie | 35 |
| 4 | 1.2.3 Der Meßaufbau | 36 |
| 5 | DAS BANDDIAGRAMM DER FARBSTOFFSOLARZELLE | 38 |
| 5.1 | Das Gleichgewichtsbanddiagramm | 38 |
| 5.2 | Das Banddiagramm unter Beleuchtung | 42 |
| 5.3 | Bestimmung der Referenzenergie | 45 |
| 6 | FRONTKONTAKTVARIATION | 48 |
| 6.1 | Modell zum Einfluß der eingebauten Spannung auf den Füllfaktor | 48 |
| 6.2 | Variation des Materials der Frontelektrode | 52 |
| 6.3 | Diskussion | 55 |
| 7 | WECHSELSTROMCHARAKTERISIERUNG DER FSSZ | 61 |
| 7.1 | Die Diffusionsadmittanz | 61 |
| 7.2 | Die Diffusionsadmittanz in der Farbstoffsolarzelle | 62 |
| 7 | 7.2.1 Niederfrequenzverhalten | 63 |

| | ii | i |
|-----|--|---|
| 7. | 2.2 Hochfrequenzverhalten | 3 |
| 7.3 | Impedanz der Elektrolyt-FSSZ6 | 5 |
| 7.4 | Impedanz der Festkörper-FSSZ6 | 9 |
| 7.5 | Impedanz einer Gel-Elektrolyt-FSSZ70 | 0 |
| 7.6 | Der Einfluß der Redoxpartner auf die Diffusionsadmittanz7 | 1 |
| 7.7 | Diskussion7 | 3 |
| 8 | DIE LEERLAUFSPANNUNG DER FARBSTOFFSOLARZELLE | 7 |
| 8.1 | Abhängigkeit der Leerlaufspannung von der Absorberschichtdicke7 | 7 |
| 8. | 1.1 Elektrolyt-Farbstoffsolarzelle | 7 |
| 8. | 1.2 Festkörper-Farbstoffsolarzelle | 8 |
| 8.2 | Diskussion der Elektrolyt-Farbstoffsolarzelle7 | 9 |
| 8.3 | Diskussion und Modellierung der Festkörper-Farbstoffsolarzelle8 | 1 |
| 8. | 3.1 Dember-Effekt | 1 |
| 8. | 3.2 Einfluß der Blockierschicht | 3 |
| 8. | 3.3 Demberspannung in der Festkörper-FSSZ | 4 |
| 8. | 3.4 Ursprung des zusätzlichen Spannungsanstiegs | 5 |
| 9 | DIFFUSIONSBEGRENZUNG | 2 |
| 9.1 | Grundlagen zur I ₃ ⁻ -Diffusion im porösen Medium92 | 2 |
| 9.2 | Messung diffusionsbegrenzter Ströme9 | 6 |
| 9. | 2.1 Verwendete Bauelemente | 5 |
| 9. | 2.2 Gleichstromcharakterisierung der Bauelemente | 8 |
| 9.3 | Modellierung der diffusionslimitierten J/V-Kennlinie10 | 0 |
| 9. | 3.1 Das Modell der gesamten Kennlinie |) |
| 9. | 3.2 Berechnung der limitierenden Stromdichte10 | 3 |
| 9.4 | Variation der I ₃ ⁻ -Konzentration und der TiO ₂ -Schichtdicke104 | 4 |

| 9.5 | Bestimmung der Diffusionskonstanten107 |
|-------|---|
| 9.6 | Diffusionsbegrenzung des Kurzschlußstroms in Farbstoffsolarzellen 109 |
| 9.7 | Optimierung der Triiodidkonzentration111 |
| 9.8 | Diskussion |
| 10 | AUSBLICK |
| ANHA | NG A |
| ANHA | NG B |
| ANHA | NG C |
| ANHA | NG D |
| LISTE | E DER FORMELZEICHEN 130 |
| ABKÜ | RZUNGEN |
| LITEI | RATURVERZEICHNIS |

iv

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Herstellung und der elektrischen Charakterisierung farbstoffsensibilisierter Solarzellen (FSSZ), die zum einen mit dem flüssigen Iodid/Triiodid (I⁻/I₃⁻)-Redoxelektrolyt, zum anderen mit einem organischen Festkörperlochleiter arbeiten. Entlang des Weges eines am Frontkontakt injizierten Elektrons untersuche und modelliere ich vier verschiedene funktionale Prozesse an den Grenzschichten und in den einzelnen Medien. Dabei vergleiche ich teilweise die beiden FSSZ-Typen miteinander.

Der Einfluß des Frontkontaktmaterials auf die Extraktion photogenerierter Elektronen bildet den ersten Schwerpunkt der Arbeit. Das effektive Banddiagramm der FSSZ im thermodynamischen Gleichgewicht zeigt, daß sich am Frontkontakt eine eingebaute Spannung V_{bi} aufbaut, die vom verwendeten Kontaktmaterial abhängt. Eine äußere Spannung V vermindert V_{bi} . Spannungen V im Bereich der Leerlaufspannung V_{oc} können das Vorzeichen des Spannungsabfalls V_{bi} verändern, so daß sich eine Energiebarriere bildet, die photogenerierten Elektronen beim Verlassen des Titandioxid (TiO₂) behindert. Um Elektronen über diese Barriere zu treiben, ist eine Verlustspannung ΔV_l notwendig, welche die eigentliche Photospannung am Arbeitspunkt der Solarzelle vermindert und damit den Füllfaktor der Strom/Spannungs (I/V)-Kennlinie verschlechtert. Eine im Experiment vorgenommene Variation der Frontkontaktmaterialien in der FSSZ modifiziert aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeiten E_w die eingebaute Spannung V_{bi}. Die I/V-Charakterisierung dieser Bauelemente verifiziert einen Zusammenhang zwischen V_{bi} und dem Füllfaktor. Dieses Ergebnis ist von fundamentaler Bedeutung für die Funktionsweise der FSSZ. Die Größe der eingebauten Spannung am Frontkontakt wirkt sich wenig auf die Leerlaufspannung des Bauelements aus, sondern spiegelt sich vor allem in der Form der I/V-Kurven wider. Die untere Grenze für eine noch hinnehmbare Verschlechterung des Füllfaktors ist $V_{bi} = 0,6$ eV.

Den zweiten Schwerpunkt dieser Arbeit bildet die Admittanzspektroskopie der FSSZ. Die Analyse des Niederfrequenzleitwerts G_{lf} und der Niederfrequenzkapazität C_{lf} zeigt einen exponentiellen Anstieg mit zunehmender Spannung. Entsprechend der Theorie der klassischen Diffusionsadmittanz am pn-Übergang bestimmt die Diffusion von Elektronen im TiO₂ die Admittanz der Elektrolyt-FSSZ. Aus der Integration der

Kapazität ergibt sich die Elektronendichte von ca. $8,5 \times 10^{17}$ cm⁻³ im TiO₂ unter Leerlaufbedingungen. Bei dieser Konzentration kann nur ein unbedeutender Teil der äußeren Spannung über die TiO₂/Elektrolyt-Grenzfläche abfallen. Somit fällt ein Großteil von *V* über die Frontkontakt/TiO₂-Grenzfläche ab. Im Falle der Festkörper-FSSZ zeigt die Analyse der Admittanzdaten negative Kapazitätswerte, gleichbedeutend einer Induktivität. Die Ursache dafür liegt in einer Leitfähigkeitsmodulation des Lochleiters aufgrund einer zu geringen Ladungsträgerdichte, d.h. ins TiO₂ injizierte Elektronen modulieren die Zahl der Löcher im umgebenden Lochleiter. Schließlich wird ein Zusammenhang der Diffusionsadmittanz mit der LiI-Konzentration im Elektrolyt gezeigt und dies als Anzeichen für ambipolare Diffusion von Elektronen und Ionen gewertet.

Die Auswertung von *I/V*-Kennlinien der beiden verwendeten FSSZ-Typen zeigt, daß die Leerlaufspannung V_{oc} der Festkörper-FSSZ parallel zur TiO₂-Schichtdicke *d* zunimmt. Die Elektrolyt-FSSZ verhält sich konträr dazu und damit im Sinne konventioneller Solarzellen normal. Um die besondere V_{oc} -Abhängigkeit für den Fall des organischen Lochleiters zu erklären, wird ein quantitatives Modell entwickelt. Dieses Modell geht zum einen auf den Dember-Effekt, zum anderen auf eine zusätzliche Spannung zurück, die aus dem ortsabhängigen Spannungsabfall über die TiO₂/Lochleiter-Grenzfläche resultiert. Die Demberspannung kann im Bereich der vorgenommenen Dickenvariation nur einen Spannungsabfall von 40 mV und somit nicht die experimentell gefundene Variation von 110 mV erklären. Erst die Addition des zusätzlichen Spannungsabfalls von 60 mV über die TiO/Lochleiter-Grenzfläche erklärt das experimentelle Resultat.

Einen weiteren Schwerpunkt dieser Arbeit bildet die Untersuchung und Modellierung des Ionentransports in der Elektrolyt-FSSZ. Mit Hilfe eines der realen Solarzelle ähnlichen Bauelements, bei dem sich die poröse TiO₂-Struktur direkt auf einer Platin (Pt)-Frontelektrode befindet, werden die limitierenden Diffusionsstromdichten bestimmt. Der Ladungsträgertransport in solch einem Bauelement verläuft zunächst über die katalytische Reaktion am Pt/Elektrolyt-Kontakt, bis Diffusionsbegrenzung der I₃⁻-Moleküle im Elektrolyt und damit ein Plateau in der *I/V*-Kennlinie einsetzt. Erst bei noch höheren Spannungen beginnen die Elektronen über die TiO₂/Elektrolyt-Grenzfläche zu fließen, worauf der Strom erneut ansteigt. In den angesprochenen Bauelementen werden Schichtdicke und Triiodidkonzentration variiert

und anschließend die jeweils begrenzende Stromdichte J_{lim} bestimmt. Parallel dazu wird ein detailliertes Modell erstellt, welches die seriell verknüpften Diffusionsprozesse im porösen Medium und im Elektrolytvolumen berücksichtigt. Durch Anpassung der experimentellen, um Parallelströme über das Li⁺/I⁻ Redoxsystem korrigierten Daten, an Theorie, erhält man schließlich die I_3 -Diffusionskonstante im Volumen die $(D_T = 1,24 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1})$ und eine effektive Diffusionskonstante im nanoporösen Medium, die aufgrund von Porösität, Tortuosität und Verengung mit einem Wert D_T^{eff} = 0,45×10⁻⁵ cm²s⁻¹ um etwa einen Faktor drei unter dem Volumenwert liegt. Durch Modifikation der Randbedingung am Frontkontakt, d.h. äußerst geringer Ladungsträgertransport über den Frontkontakt direkt in den Elektrolyt, und Einführung einer konstanten Generationsrate, ergibt sich das auf die Diffusionsbegrenzung der FSSZ unter Beleuchtung erweiterte Modell. Die damit modellierten Kennlinien zeigen, daß sich eine Begrenzung durch I₃-Diffusion im Elektrolyt primär auf den maximal möglichen Kurzschlußstrom und nur sekundär auf die Form bzw. den Füllfaktor der I/V-Kurven auswirkt. Zusätzlich läßt sich ein auf die jeweilige FSSZ angepaßtes, optimales Verhältnis zwischen der Dicke der TiO₂-Schicht und der des Elektrolytvolumens, sowie eine optimale Triiodidkonzentration im Elektrolyt berechnen.

Abstract

This thesis describes preparation and electrical characterization of dye-sensitized solar cells (DSSC), that use either liquid electrolyte on basis of the iodide/triiodide- (Γ /I₃⁻) redox-couple or an organic solid-state hole conductor. Four functional electronic or ionic transport processes in DSSCs across interfaces or inside different media of the DSSC are investigated. Where possible, the two types of DSSC are compared.

The first part of the thesis concentrates on the influence of the front-contact material on electron extraction from the titanium dioxide (TiO_2) into the front-contact. The band-diagram of the DSSC in thermodynamic equilibrium exhibits a built-in voltage V_{bi} at the front-contact. This voltage depends on the work function of the frontelectrode material. An external voltage at the device reduces V_{bi} and, after complete compensation of V_{bi} , could even result in an energy barrier that hinders the flow of photogenerated electrons from the TiO₂ into the front-electrode. Under working conditions of the solar cell, a loss-voltage ΔV_l reduces then the photovoltage available at the outer electrodes. Therefore, the fill factor of the current/voltage (I/V)-characteristic decreases. Front-contact materials of different work functions E_w lead to a modification of the built-in voltage V_{bi} . The experiment verifies the dependence of the fill factor on V_{bi} . This result has fundamental significance for the function of the DSSC. While the built-in voltage almost does not effect the open circuit voltage of the device, its influence can clearly be observed in the shape of the *I/V*-characteristic and therefore in the fill factor of the device. The lower limit of the built-in voltage for an acceptable fill factor is 0.6 eV.

The second part of the present work focusses on the complex admittance of the electrolyte based DSSC. Analysis of the low frequency conductance and the low frequency capacitance unveils an exponential increase in both quantities with increasing voltage. Analogous to what is observed in forward biased pn-junctions, the diffusion of electrons inside the TiO₂ determines the admittance of the electrolyte-DSSC. Integrating the low frequency capacitance from the voltage V = 0 to the open circuit voltage V_{oc} yields the concentration of injected electrons in the TiO₂ $n = 8.5 \times 10^{17}$ cm⁻³ under open circuit conditions. At this electron concentration, only a small fraction of V drops over the TiO₂/electrolyte-interface. Therefore, the main capacitive element that builts up the

external voltage is the front-contact/TiO₂-interface. The admittance of the solid-state DSSC exhibits a negative reactance, i.e. an inductance. This observation is attributed to conductivity modulation in the hole conductor chased by injected electrons in the TiO₂. Because of the hole conductor's low charge carrier density, electrons injected into the TiO₂ modulate the number charge of carries in the surrounding hole conducting medium. Admittance spectroscopy on devices, using electrolyte with different concentrations of Lithium Iodide (LiI), shows correlation between the diffusion capacitance and the LiI-concentration. Reduction of the amount of LiI added to the electrolyte reduces the value of the diffusion capacitance and can even result in an inductive behaviour. This effect is rated as indicator for ambipolar diffusion of electrons and ions.

The third part of this thesis deals with the dependence of V_{oc} on the thickness d of the TiO₂-layer in both types of devices, the electrolyte-DSSC and the DSSC with hole conductor. The first type of device exhibits a decrease of V_{oc} with increasing d. Such a behaviour is normal for most types of solar cells, because a reduction of thickness implies a reduction of recombination. In the electrolyte-DSSC a decrease in d reduces the effective interface area between the TiO₂ and the electrolyte. In contrast, the behaviour of the solid-state DSSC is anomalous because an increase in the TiO₂thickness from approximately 1.5 μ m to 4.5 μ m leads to an increase of V_{oc} by 110 mV. The occurrence of a Dember-voltage due to different mobilities of electrons in the TiO₂ and holes in the hole conductor can only account for 40 mV of excess- V_{oc} . An extended model explains the additional 70 mV of excess- V_{oc} by the voltage drop between the TiO₂ and the hole conductor that builds up along the TiO₂-network.

The fourth part of this thesis concentrates on the transport of I_3 -ions in the electrolyte-DSSC. Using a device with a porous TiO₂-structure sintered directly onto a Platinum- (Pt) front-electrode, the limiting diffusion-current densities are determined. In this device, charge carrier transport occurs via the catalytic reaction at the Pt/electrolyte-contact up to the limit that results from I_3 -diffusion through the TiO₂-network. At this limiting current density, a plateau is observed in the *I/V*-characteristic. Further increase of the external voltage enforces electron-flow over the TiO₂/electrolyte-interface, leading to a subsequent increase of the current density. The described experiment is performed on devices using different TiO₂-layer thicknesses and triiodide concentrations in order to determine the respective limiting current densities *j_{lim}*. An analytical model is developed that combines diffusion within in the nanoporous medium and

diffusion in the bulk of the electrolyte. A fit to the experimental data yields the I_3 ⁻diffusion constant in the bulk ($D_T = 1.24 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$) as well as an effective diffusion constant in the nanoporous medium ($D_T^{eff} = 0.45 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$). Because of porosity, tortuosity and constriction, the value of the effective diffusion constant is reduced by approximately a factor of three with respect to the bulk value. The diffusion model is further extended for the simulation of DSSCs under working conditions. In its extended form, the model allows to calculate an optimized I_3 ⁻-concentration and cell geometry for a given set of material parameters.

1 Einleitung

Der weltweit steigende Energieverbrauch ist eines der größten globalen Probleme der Gegenwart. Nach einer von der IEA (International Energy Agency) veröffentlichten Prognose [1] wird der Primärenergieverbrauch bis zum Jahr 2020 um etwa 30 % auf 20×10^9 t SKE (Steinkohleeinheiten) weiterhin zunehmen, wobei in den Industrieländern nur ein geringer Anstieg im Vergleich zu den Entwicklungs- und Schwellenländern zu erwarten ist. Die heutige Energiewirtschaft basiert vor allem auf Verbrennung fossiler Brennstoffe. Die damit verbundenen Probleme sind weitgehend bekannt. Bei der Verbrennung entsteht Kohlendioxid (CO₂), das zum Treibhauseffekt beiträgt und eine weltweite Klimaveränderung zur Folge hat [2]. Möchte man die Kernenergie aufgrund der damit verbundenen Probleme nicht weiter ausbauen, so stellen alternative Energieträger die einzige Lösung des CO₂-Problems dar. Abgesehen von der Wasserkraft besitzen erneuerbare Energieträger wie Windenergie und Solarenergie zur Zeit noch keinen nennenswerten Anteil an der Energieproduktion [3]. Nach Einschätzung der Shell AG [3] 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 Solarenergie sogar in der Lage, den heutigen gesamten Energieverbrauch alleine zu decken [4].

Bei der Solarzellenproduktion stellt kristallines Silizium den Löwenanteil aller Produkte [5], andere Materialien holen allerdings spürbar auf. Im Jahr 1991 präsentierten O'Regan und Grätzel einen neuartigen Typ von Solarzelle [6], die farbstoffsensibilisierte Solarzelle (FSSZ), die oft auch einfach Grätzel-Zelle genannt wird. Die FSSZ fand weltweit großes Interesse und konnte mittlerweile auf einen Wirkungsgrad von 10,4 % [7] gesteigert werden. Auch wenn dieser Wirkungsgrad noch deutlich unter dem einer Solarzelle aus kristallinem Silizium liegt, befindet sich die FSSZ aufgrund einiger entscheidender Vorteile kurz vor der industriellen Produktion [8]. Die FSSZ hat das Potential für eine kostengünstige Solarzelle, da sie umweltverträgliche Materialien geringer Kosten wie Titandioxid (TiO₂) und Glas verwendet [9]. Ihre Herstellung benötigt zudem nur relativ einfache Technologien wie z.B. das Siebdruckverfahren. Da die Produktion der FSSZ aufgrund dieser Vorteile überall auf der Welt stattfinden könnte, wäre die FSSZ möglicherweise der geeignete Solarzellentyp für Entwicklungsländer. Demgegenüber steht ein großer Nachteil der FSSZ: Der verwendete Iodid/Triiodid (Γ/I_3)-Redoxelektrolyt. Aufgrund der hohen Flüchtigkeit der Redoxpartner muß das Bauelement gut versiegelt werden, was sich als durchaus aufwendiger Schritt herausstellt [10]. Ein anderes Problem liegt in der Langzeitstabilität der Solarzelle, denn gerade die organischen Materialien wie der Farbstoff können degradieren. Um das Problem des flüssigen Elektrolyten zu umgehen, wurde schon mehrfach der Versuch unternommen, den Elektrolyt sowohl durch einen organischen [11,12,13,14] als auch durch einen anorganischen [15,16] Festkörper zu ersetzen. Die damit erreichten Wirkungsgrade η liegen mit $\eta < 1$ % deutlich unter der Elektrolyt-FSSZ, allerdings wurde kürzlich eine Festkörper-FSSZ mit $\eta = 2,5$ % vorgestellt [17]. Ein etwas vielversprechenderer Ansatz zur Verwirklichung einer Quasi-Festkörperzelle stellt die Verwendung eines Gel-Elektrolyts dar [18,19,20,21]. Hierbei benutzt man meistens das Γ/I_3 -Redoxsystem in einer Polymer-Gel-Matrix und konnte bereits Wirkungsgrade $\eta = 7,3$ % [21] erzielen.

Im Rahmen dieser Arbeit charakterisiere ich, teilweise vergleichend, sowohl die Elektrolyt- als auch die Festkörper-FSSZ. Dabei gehe ich entlang des Weges eines Elektrons vor, das über den Frontkontakt ins TiO₂ injiziert wird. Danach erfolgt als nächster Schritt die Diffusion durch das poröse TiO₂-Netzwerk. Die anschließende Rekombination bildet die Basis für die auftretende Leerlaufspannung. Schließlich erfolgt die Diffusion der reduzierten Redoxspezies im Elektrolyt zur Rückelektrode. Diese vier funktionellen Prozesse an den Grenzschichten und in den einzelnen Medien bilden die zentralen Punkte meiner Untersuchungen und Modellierungen. Als übergeordnetes Ziel der Arbeit steht dabei ein besseres Verständnis der FSSZ, so daß der Wirkungsgrad in Zukunft weiterhin gesteigert werden kann. Die Arbeit gliedert sich in folgende Kapitel:

Kapitel 2 befaßt sich zunächst mit dem für das Verständnis dieser Arbeit relevanten theoretischen Hintergrund. Neben einigen elektrochemischen Grundlagen stehen darin vor allem die verschiedenen Kontakte zwischen Metall, Halbleiter und Elektrolyt im Mittelpunkt.

Kapitel 3 stellt neben dem Aufbau und der Funktionsweise der FSSZ auch die grundlegenden Rekombinationsmechanismen in diesem Bauelement dar.

In **Kapitel 4** beschreibe ich die Technologie zur Herstellung der Farbstoffsolarzellen sowie die Meßtechnik der Impedanzspektroskopie.

Kapitel 5 stellt das Banddiagramm der FSSZ im Gleichgewicht und unter Beleuchtung vor. Dabei gehe ich insbesondere auf die beiden am Frontkontakt/TiO₂- und am TiO₂/Elektrolyt-Übergang auftretenden eingebauten Spannungen ein. Die Literatur wird dazu aufgearbeitet und bezüglich des Einflusses der Photospannung auf die beiden eingebauten Spannungsabfälle ergänzt.

In **Kapitel 6** befasse ich mich mit dem Frontkontakt und untersuche insbesondere den Einfluß der Austrittsarbeit des verwendeten Oxids. Im Einklang von Experiment und Modell zeige ich, daß sich zunehmende Austrittsarbeit des Materials der Frontelektrode nur sehr gering auf die Leerlaufspannung, aber deutlich negativ auf den Füllfaktor auswirkt.

Kapitel 7 beschäftigt sich mit der Admittanz der FSSZ. Im Fall der Elektrolyt-FSSZ tritt eine Diffusionsadmittanz auf, während die Festkörper-FSSZ einen induktiven Effekt aufgrund von Leitfähigkeitsmodulation offenbart. Zusätzliche Untersuchungen an Zellen mit unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen der Redoxspezies geben Anzeichen für ambipolare Diffusion von Elektronen im TiO₂ und den Ionen des Elektrolyts.

In **Kapitel 8** untersuche ich eine Besonderheit der Festkörper-FSSZ: Die mit zunehmender Dicke der Absorberschicht ansteigende Leerlaufspannung. Die Elektrolyt-FSSZ verhält sich dazu genau gegensätzlich und befindet sich damit im Einklang zu herkömmlichen anorganischen Solarzellen. Der Dember-Effekt zusammen mit einer zusätzlich auftretenden Spannung bieten eine quantitative Erklärung für diese Eigenschaft des Festkörper-Bauelements.

Kapitel 9 schließlich stellt ein mit der FSSZ verwandtes Bauelement vor, an dem diffusionslimitierte Ströme im nanoporösen Medium direkt gemessen werden können. Mit Hilfe eines quantitativen Modells bestimme ich sowohl die effektive Diffusionskonstante von Triiodid im porösen Medium als auch die im Elektrolyt-volumen. In einem weiteren Modell entwickle ich einen Ausdruck für die kritische Stromdichte in der FSSZ. Anhand modellierter Strom/Spannungs-Kennlinien untersuche ich die Auswirkung auf den Füllfaktor für Stromdichten nahe der Diffusions-

begrenzung. Darüber hinaus zeige ich, inwiefern man auf diese Weise die Triiodidkonzentration und dadurch die Leerlaufspannung des Bauelements optimieren kann.

2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel stellt die für das Verständnis der Arbeit relevanten theoretischen Grundlagen vor. Hier stehen vor allem die verschiedenen Kontakte zwischen Metall, Halbleiter und Elektrolyt im Mittelpunkt.

2.1 Das Redoxpotential

Die Fermienergie E_F ist eine in der Festkörperphysik bekannte und elementar wichtige Größe. Sie bestimmt diejenige Energie, bis zu der am absoluten Nullpunkt T = 0 K die Elektronenzustände eines Festkörpers gefüllt sind. Für Temperaturen T > 0 K weicht die zunächst scharfe Fermiverteilung auf, und man bezeichnet dann mit E_F die Energie, bei der die Besetzungswahrscheinlichkeit des elektronischen Zustandes auf die Hälfte abgeklungen ist.

Das elektrochemische Pendant zur Fermienergie eines Redoxelektrolyten bildet das Redoxpotential [22]. Wir betrachten einen Elektrolyten, der umladbare Spezies entsprechend der Reaktionsgleichung

$$X^{z+} + ne^{-} \leftrightarrow X^{(z-n)+}$$
(2.1)

enthält. Die oxidierten (Elektronen wurden entzogen, d.h. positive Ladung) Spezies X^{z+} bzw. reduzierten (Elektronen wurden zugeführt, d.h. negative Ladung) Spezies $X^{(z-n)+}$ liegen in solvatisierter Form vor, d.h. Lösungsmitteldipole umgeben das Ion entsprechend ihrer Ladung in einer Hülle, der sog. Solvathülle. Aufgrund der unterschiedlich ausgebildeten Solvathülle um ein oxidiertes oder reduziertes Ion verschieben sich die Energieniveaus der Elektronen wie in Abbildung 2.1 dargestellt. Darüber hinaus führen thermische Fluktuationen der Solvathülle zu einer energetischen Verbreiterung der einzelnen Niveaus [23]. Die thermischen Verteilungsfunktionen W_{ox} und W_{red} für elektronische Zustände im Redoxelektrolyten werden durch jeweils eine Gaußverteilung gemäß [24,25]

$$W_{ox}(E) = (4\pi kT\lambda_{ox})^{-1/2} \exp\left(-\frac{(E - E_{ox}^{0})^{2}}{4\pi kT\lambda_{ox}}\right)$$
(2.2)

$$W_{red}(E) = (4\pi kT\lambda_{red})^{-1/2} \exp\left(-\frac{(E - E_{red}^0)^2}{4\pi kT\lambda_{red}}\right)$$
(2.3)

beschrieben. Hierbei bezeichnen E_{ox}^{0} und E_{red}^{0} die beiden Maxima der Verteilungsfunktionen W_{ox} und W_{red} , λ_{ox} und λ_{red} die Reorganisationsenergien. Die beiden Indizes ox und red stehen jeweils für den oxidierten bzw. reduzierten Fall. Das Redoxstandardpotential E_{redox}^{0} eines bestimmten Redoxpaares liegt im Schnittpunkt der beiden Zustandsdichten $D_{ox}(E) = c_{ox}W_{ox}(E)$ und $D_{red}(E) = c_{red}W_{red}(E)$ zwischen den gefüllten Elektronenniveaus der reduzierten und den leeren Zuständen der oxidierten Spezies des Redoxsystems (c_{ox} und c_{red} sind darin die Konzentrationen der oxidierten und reduzierten Spezies). Die Reorganisationsenergien λ_{ox} und λ_{red} ergeben sich aus dem Abstand E_{ox}^{0} und E_{red}^{0} vom Standardpotential und weichen im allgemeinen aufgrund der Radien des Solvatkäfigs im reduzierten und oxidierten Fall voneinander ab.



Abbildung 2.1: Die Zustandsdichte D_{ox} bzw. D_{red} eines durch Fluktuation verbreiterten Energieniveaus eines gelösten Ions im oxidierten und reduzierten Fall, dargestellt über die Energie E. Die energetische Lage des Schnittpunkts der Zustandsdichten wird mit dem Redoxstandardpotential E^{0}_{redox} bezeichnet.

Die allgemeine Form des Redoxpotentials, auch Fermienergie der Lösung genannt, lautet nach Nernst [22]

$$E_{redox} = E_{redox}^0 + kT \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}} .$$
(2.4)

Demnach hängt das Redoxpotential vom Standardpotential E_{redox}^0 eines bestimmten Redoxpaares in einem spezifischen Lösungsmittel ab. Darüber hinaus tritt das Konzentrationsverhältnis c_{ox}/c_{red} von oxidierter zu reduzierter Spezies logarithmisch auf.

2.2 Die elektrische Doppelschicht

Befindet sich ein Halbleiter oder ein Festkörper in einem Elektrolyten, so spricht man allgemein von einer Elektrode. Ähnlich wie beim Halbleiter/Metall- oder Halbleiter/Halbleiter-Kontakt muß sich im thermodynamischen Gleichgewicht ein einheitliches Ferminiveau zwischen den zunächst unterschiedlichen Fermienergien einstellen. Anstelle der Fermienergie im Redoxelektrolyt tritt wieder das Redoxpotential. Während des Eintauchens stellt sich das Gleichgewicht durch Ladungsaustausch ein, d.h. die Elektrode wird an Elektronen verarmen oder mit Elektronen angereichert. Je nach Art des Ladungstransfers bildet sich folglich eine geladene Elektrolyt/Elektroden-Grenzfläche aus, welche aus elektrostatischen Gründen einen weiteren Reaktionsablauf verhindert. Den im elektrochemischen Gleichgewicht vorliegenden Potentialabfall bezeichnet man als Kontaktspannung $\Delta \varphi_{bi}$ oder auch Galvanispannung. Die ausgetauschten Ladungen stehen sich im kurzen Abstand gegenüber und bilden eine sogenannte Doppelschicht. Im folgenden werden zwei Modelle dafür genauer beschrieben [26,27].

2.2.1 Die starre elektrolytische Doppelschicht nach Helmholtz

Das einfachste Modell einer elektrolytischen Doppelschicht wird nach Helmholtz [28] als starre Doppelschicht bezeichnet und ist in Abbildung 2.2 (a) dargestellt. In diesem Fall befinden sich die solvatisierten Ionen des Elektrolyts im Abstand a/2, dem halben Durchmesser ihrer Solvathülle, gegenüber der geladenen Elektrodenoberfläche. Diese Geometrie ist vergleichbar mit einem geladenen Plattenkondensator mit Plattenabstand a/2. Um den Potentialabfall $\Delta \varphi_{starr}$ über die Doppelschicht zu berechnen, geht man von der Poisson-Gleichung aus. Es gilt

$$\operatorname{div}\nabla\varphi = \frac{4\pi\rho}{\varepsilon\varepsilon_0} , \qquad (2.5)$$

wobei ρ für die Ladungsverteilung, ε_0 für die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und ε für die relative Dielektrizitätskonstante steht. Betrachtet man nun wie in Abbildung 2.2 (a) die solvatisierten Ionen auf einer Ebene und den Raum zwischen ihnen und der Elektrodenoberfläche als ladungsfrei, so liefert die Integration von Gleichung (2.5) einen linearen Potentialabfall $d\rho/dx =$ konst. zwischen Elektrode und Helmholtzfläche.



Abbildung 2.2: (a) Struktur der starren Helmholtzschicht mit dem dazugehörigen linearen Potentialverlauf. (b) Die Doppelschicht nach Stern besteht aus einer starren Helmholtzschicht und einer anschließenden diffusen Doppelschicht. Das Potential fällt exponentiell über die diffuse Schicht ab.

2.2.2 Die Doppelschicht nach Stern

Das Helmholtzsche Modell einer starren Doppelschicht muß jedoch als unzureichend betrachtet werden. In Wirklichkeit bewegen sich die Ionen im Elektrolyt entsprechend ihrer Temperatur und weichen demzufolge die starre Struktur der angenommenen Doppelschicht auf. Gouy [29] und Chapman [30] berücksichtigten als erste dieses Problem und führten eine diffuse Doppelschicht ein, bei der, wie in Abbildung 2.2 (b) dargestellt, mit zunehmendem Abstand von der Elektrodenoberfläche die ionale Raumladung abnimmt. Stern [31] erweiterte dieses Modell, indem er den an die Elektrode anliegenden Teil der Doppelschicht wieder als starr betrachtet. Für die Verteilung der Raumladung innerhalb der diffusen Doppelschicht wird die Maxwell-Boltzmannsche Verteilung angesetzt

$$n_i(x) = n_i^0 \exp\left(-\frac{z_i q \varphi(x)}{kT}\right),$$
(2.6)

 n_i ist hierin die Zahl der *i*-ten Ionensorte mit der Ladung $z_i q$ und n_i^0 die ungestörte Konzentration im Inneren des Elektrolyts. Die Poisson-Gleichung für diesen Fall lautet nun

$$-\varepsilon_0 \varepsilon \frac{d^2 \varphi}{dx^2} = \sum_i n_i(x) z_i q \quad , \tag{2.7}$$

wobei die Summe über alle Ionensorten i im Elektrolyten läuft. Eine Kombination von Gleichung (2.6) und (2.7) führt zu dem in Abbildung 2.2 (b) dargestellten exponentiell abfallenden Potentialverlauf. Den Potentialabfall $\Delta \varphi_{diffus} = \varphi_H - \varphi_L$ vom Potential des Randes der starren Doppelschicht φ_H über die diffuse Doppelschicht zum Potential im Inneren der Lösung φ_L bezeichnet man auch als Zeta-Potential ζ . Die Dicke der diffusen Doppelschicht χ gibt an, nach welcher Entfernung von der Helmholtzfläche $\Delta \varphi_{diffus}$ auf 1/e seines Gesamtbetrages abgesunken ist. Während χ im Fall von verdünnten Elektrolyten einige 10 nm betragen kann, ist es schon bei einer Konzentration von 0,1 M auf die Größenordnung der Dicke der starren Schicht abgefallen. Bei hinreichend hohen Ionenkonzentrationen kann man folglich in Näherung die gesamte Doppelschicht als starr betrachten und ζ gegenüber $\Delta \varphi_{starr}$ vernachlässigen.

2.3 Der Metall/Elektrolyt-Kontakt

2.3.1 Die Butler-Volmer-Gleichung

Der Ladungstransfer zwischen einem Metall und einem Elektrolyten basiert auf dem Franck-Condon-Prinzip [32]. Der Elektronenaustausch findet sehr schnell statt (Zeit $t < 10^{-14}$ s), so daß die Moleküle während dessen als quasi eingefroren betrachtet werden können. Einen solchen Prozeß nennt man isoenergetisch, d.h. im Energie-Ort-Diagramm wäre er als Horizontale dargestellt. Für den kathodischen Strom J_k , den Übertritt eines Elektrons aus dem Metall in den Elektrolyten, muß das gelöste Ion ein leeres Energieniveau auf gleicher Höhe mit dem zu übertragenen Elektron besitzen. Analog benötigt man für den anodischen Strom J_a ein leeres Energieniveau im Metall auf gleicher energetischer Höhe mit dem Elektron im Orbital des Elektrolyt-Ions. Gleichung (2.8) und (2.9) beschreiben den kathodischen bzw. anodischen Strom einer Metallelektrode im Elektrolyt [33]:

$$J_{k} = qn_{s}c_{ox}k_{k}\exp\left(-\frac{E_{A,k}}{kT}\right),$$
(2.8)

$$J_a = qp_s c_{red} k_a \exp\left(-\frac{E_{A,a}}{kT}\right),$$
(2.9)

wobei c_{ox} und c_{red} die Konzentrationen der oxidierten bzw. reduzierten Spezies im Elektrolyt bezeichnen, n_s und p_s die Dichte der Elektronen bzw. Löcher an der Metalloberfläche und k_k und k_a Ratenkonstanten für den kathodischen bzw. anodischen Ladungstransfer. Sowohl der anodische als auch der kathodische Strom J_a und J_k werden kontrolliert von einem Aktivierungsprozeß mit einer zugehörigen Aktivierungsenergie $E_{A,k}$ und $E_{A,a}$. Als Aktivierungsenergie E_A wird diejenige Energie bezeichnet, die man benötigt, um das Energieniveau eines Ions durch Fluktuation in der Solvathülle auf die entsprechende Energie des Metalls anzuheben, ohne dabei die Ladung des Ions zu verändern.

Um E_A zu berechnen, gehen wir vom allgemeinen Fall eines Elektrontransfers vom Metall in den Elektrolyt aus, bei dem das Franck-Condon-Prinzip zunächst nicht gelten soll. Dabei wird das Gleichgewichtsenergieniveau E_{GG} im Molekül in einem ersten Schritt auf einen Zwischenwert E' angehoben, wofür man die Energie $\gamma^2 \lambda$ benötigt, um eine Konfiguration entsprechend einer fiktiven Ladung $(Z + \gamma)q$ zu erzeugen [34]. Das Elektron benötigt anschließend die Energie $E' - E_F$, um von seiner Position am Ferminiveau des Metalls E_F in das leere Energieniveau des Ions zu gelangen. Daraufhin relaxiert des solvatisierte Ion von der Konfiguration $(Z + \gamma)q$ in die Endkonfiguration (Z + 1)q, wobei die der Differenz entsprechende Energie $(1 - \gamma)^2 \lambda$ frei wird. Die gesamte Energieänderung des besprochenen Übergangs ist demnach [34]

$$\Delta E = \gamma^2 \lambda - (1 - \gamma)^2 \lambda + E' - E_F , \qquad (2.10)$$

dabei muß ΔE unabhängig vom Zwischenzustand E' sein. Aus dem Spezialfall $E_{GG} = E'$ und somit $\gamma = 0$ läßt sich ΔE bestimmen zu $\Delta E = -\lambda + E_{GG} - E_F$. Eingesetzt in (2.10) erhält man schließlich den Wert für $\gamma = (E_{GG} - E')/2\lambda$. Das jetzt angewendete Franck-Condon-Prinzip besagt, daß $E' = E_F$ gelten muß, und somit ergibt sich eine Energiedifferenz [34]

$$\Delta E = \gamma^2 \lambda = \frac{(E_{GG} - E_F)^2}{4\lambda} . \qquad (2.11)$$

Mit ΔE wurde ein Ausdruck für die Aktivierungsenergie $E_{A,k}$ hergeleitet, die ein Elektron beim Transfer von der Metallelektrode in den Elektrolyten überwinden muß. Eine analoge Berechnung läßt sich auch für $E_{A,a}$ durchführen.

Abbildung 2.3 stellt die energetischen Verhältnisse des Elektronentransfers vom Metall in den Elektrolyt dar. Darin ist die Energie aufgetragen über eine Reaktionskoordinate, wie z.B. der räumliche Abstand zwischen Elektrode und solvatisiertem Ion. Kurve (a) und (b) zeigen die Energie des Systems, wenn sich das Elektron im Metall bzw. im Elektrolyt befindet. Im Fall von Kurve (c) wurde das Potential der Metallelektrode um $\Delta\phi$ geändert, was zu einer Verschiebung der Kurve (a) entlang der Energieachse führt. Soll ein Elektron vom Metall in den Elektrolyt bzw. umgekehrt übertragen werden, so muß es die Energiebarriere $E_{A,k}$ bzw. $E_{A,a}$ überwinden. Abbildung 2.3 verdeutlicht, daß sich bei der um $q\Delta\phi$ verschobenen Kurve (c) die Aktivierungsenergien entsprechend der Potentialverschiebung zu den Werten $E'_{A,k}$ und $E'_{A,a}$ entweder erhöhen oder erniedrigen. Nähert man im Überschneidungsbereich die Kurven (c) und (b) linear an, so berechnet sich aus grundlegender Trigonometrie die Differenz der Aktivierungsenergien zu [33]

$$\Delta E_{A,a} = E'_{A,a} - E_{A,a} = zq\Delta\phi\alpha \tag{2.12}$$

und

$$\Delta E_{A,k} = E'_{A,k} - E_{A,k} = zq\Delta\phi(1-\alpha) . \qquad (2.13)$$

In Gleichung (2.12) und (2.13) bezeichnet z die Anzahl der pro Redoxreaktion übertragenen Elektronen und α den Austauschkoeffizienten.



Reaktionskoordinate

Abbildung 2.3: Energie des Elektroden/Elektrolyt-Systems als Funktion einer Reaktionskoordinate wie z.B. dem Ort des Elektrons. Auf Kurve a befindet sich das Elektron im Metall, auf Kurve b im Ion. Kurve c stellt Kurve a nach Anlegen eines Potentials $\Delta\phi$ dar.

Die Elektrode befindet sich im Gleichgewicht bei der dazugehörigen Gleichgewichtsspannung $\Delta \phi_{GG}$, wenn kathodischer und anodischer Strom sich gegenseitig aufheben. Dementsprechend definiert man eine Austauschstromdichte J_0 [33]

$$J_0 = qk_k c_{ox} \exp[(-E_{A,k} - (1-\alpha)zq\Delta\phi_{GG})/kT] =$$

$$= qk_a c_{red} \exp[(-E_{A,a} - \alpha z q \varDelta \phi_{GG}) / kT].$$
(2.14)

Führt man nun zusätzlich die Überspannung η_g als Differenz zwischen angelegter und Gleichgewichtsspannung $\eta_g = \Delta \phi - \Delta \phi_{GG}$ ein, so erhält man den Gesamtstrom durch die Elektrode [33]

$$J = J_a - J_k = J_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha z q \eta_g}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)z q \eta_g}{kT}\right) \right).$$
(2.15)

Gleichung (2.15) ist die in der Elektrochemie ganz fundamentale Durchtritts-Strom-Spannungs-Beziehung eines Metalls in elektrolytischer Lösung, man nennt sie auch die "Butler-Volmer-Gleichung". Für wachsende positive wie negative Spannungen erhält man einen exponentiellen Stromanstieg. Der Austauschkoeffizient α liegt im Bereich 0 $\leq \alpha \leq 1$ und bestimmt die Symmetrie der Kurve, im Fall $\alpha = 0.5$ sind positiver und negativer Ast identisch.

2.3.2 Die Konzentrationsüberspannung

Die Butler-Volmer-Gleichung (2.15) besitzt in dieser Form nur Gültigkeit, wenn die Transportvorgänge und chemischen Reaktionen rasch gegenüber dem Ladungsdurchtritt ablaufen. Im allgemeinen Fall werden aber die Konzentrationen der Reaktanden an der Elektrodenoberfläche c_{ox}^{S} und c_{red}^{S} von ihrem Betrag c_{ox}^{0} und c_{red}^{0} im Lösungsinneren abweichen. Dies hat dann eine Änderung der für eine bestimmte Stromdichte nötigen Überspannung zur Folge

$$\eta_g = \eta_D + \eta_C \quad . \tag{2.16}$$

Die Gesamtüberspannung η_g setzt sich demnach aus der Durchtrittsüberspannung η_D und der Konzentrationsüberspannung η_C zusammen. Der anodische Strom in Gleichung (2.15) wird mit c_{red}^s zu

$$J_{a} = J_{0} \frac{c_{red}^{S}}{c_{red}^{0}} \exp\left(\frac{\alpha z q \eta_{g}}{kT}\right).$$
(2.17)

Aufgelöst nach η_g ergibt sich ein Ausdruck für die Gesamtüberspannung [35]

$$\eta_g = \frac{kT}{\alpha q} \left(\ln \frac{J_a}{J_0} + \ln \frac{c_{red}^0}{c_{red}^s} \right).$$
(2.18)

Für $c_{red}^{s} \neq c_{red}^{0}$ kann man daraus die zusätzlich auftretende Konzentrationsüberspannung

$$\eta_c = \frac{kT}{\alpha q} \ln \frac{c_{red}^0}{c_{red}^s}$$
(2.19)

bestimmen.

2.3.3 Die Diffusionsüberspannung

Wir betrachten nun den Fall, bei dem der Ladungsdurchtritt an einer Redoxelektrode schnell gegenüber dem anschließenden Diffusionsprozeß stattfindet. Als Folge stellt sich ein Konzentrationsgradient in der Lösung ein. Die Konzentrationen der Reaktanden an der Elektrodenoberfläche c_{ox}^{s} und c_{red}^{s} weichen wiederum von ihrem Betrag c_{ox}^{0} und c_{red}^{0} im Lösungsinneren ab und verändern damit das Gleichgewichtspotential der Elektrode. Die mathematische Beschreibung dieser Situation basiert auf der Nernstschen Gleichung (2.20) für die Gleichgewichtsspannung einer Elektrode in elektrolytischer Lösung [36]

$$\Delta\phi_{GG} = \phi_0 + \frac{kT}{zq} \sum_i v_i \ln a_i \quad , \tag{2.20}$$

worin ϕ_0 das für jede Redoxelektrode charakteristische Normalpotential darstellt, und a_i die vorkommenden Reaktionsspezies mit den entsprechenden stöchiometrischen Faktoren v_i sind. Für den Fall nur einer reduzierten und einer oxidierten Spezies ergibt sich die Gleichgewichtsspannung

$$\Delta \phi_{GG}(c^{0}) = \phi_{0} + \frac{kT}{q} \ln \frac{c_{ox}^{0}}{c_{red}^{0}}$$
(2.21)

für den Ruhezustand und

$$\Delta \phi_{GG}(c^{S}) = \phi_0 + \frac{kT}{q} \ln \frac{c_{ox}^{S}}{c_{red}^{S}}$$
(2.22)

bei Stromfluß. Die Diffusionsüberspannung ist als Differenz aus den beiden Gleichgewichtsspannungen $\Delta\phi_{GG}(c^S)$ und $\Delta\phi_{GG}(c^0)$ definiert [36]

$$\eta_{Diff} = \Delta \phi_{GG}(c^{S}) - \Delta \phi_{GG}(c^{0}) = \frac{kT}{q} \ln \frac{c_{ox}^{S} c_{red}^{0}}{c_{red}^{S} c_{ox}^{0}} .$$
(2.23)

Ein Vergleich mit Gleichung (2.19) liefert, daß Diffusionsüberspannung und Konzentrationsüberspannung nicht identisch sind.

2.4 Der Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt

Der Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt ähnelt dem Metall/Halbleiter-Kontakt, wenn man das Metall durch den Elektrolyt ersetzt. Auch hier bildet sich bei elektrischem Kontakt ein einheitliches Gleichgewichts-Ferminiveau $E_{F,GG}$ aus, im Fall von Abbildung 2.4 fließen Elektronen vom energetisch höheren Ferminiveau des n-Typ Halbleiters in den Elektrolyt. Da die Ladungsdichte im Elektrolyt im allgemeinen sehr viel höher als die im Halbleiter ist, befindet sich die Raumladungszone fast ausschließlich auf der Seite des Halbleiters. Die nur einige Angström dicke elektrolytische Doppelschicht läßt sich wie die räumliche Ausdehnung der metallischen Oberflächenladung dagegen vernachlässigen.

Der entscheidende Unterschied zwischen Halbleiter/Elektrolyt- und Metall/Elektrolyt-Kontakt liegt im Prinzip des jeweiligen Ladungsträgertransfers. Eine an den Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt angelegte Spannung *V* fällt aufgrund der räumlichen Ausdehnung über die Raumladungszone im Festkörper ab, der Spannungsabfall in der Doppelschicht ist vernachlässigbar klein. Dies hat zur Folge, daß die Positionen der Energieniveaus an der Halbleiteroberfläche und in der Lösung relativ zueinander unverändert bleiben. Abbildung 2.4 zeigt die entsprechende Bandstruktur. Die angelegte Spannung beeinflußt dementsprechend nicht die zum Ladungsübertritt nötige Aktivierungsenergie E_A , sondern der bestimmende Faktor beim Halbleiter ist die Ladungsträgerdichte p_s bzw. n_s an der Oberfläche.

Für den Ladungsträgeraustausch zwischen Halbleiterelektrode und Elektrolyt entwickelte Gerischer das im folgenden dargelegte Modell [37,38,39]. Die kathodische und anodische Elektronenstromdichte J_k und J_a im Gleichgewicht ist gegeben durch

$$J_{k} = q \int_{-\infty}^{\infty} v(E) Z(E) f(E) D_{ox}(E) dE$$
(2.24)

und

$$J_{a} = q \int_{-\infty}^{\infty} v^{+}(E) Z(E) (1 - f(E)) D_{red} dE \quad .$$
 (2.25)

In Gleichung (2.24) und (2.25) bedeutet Z(E) die Zustandsdichte im Leitungsband des Halbleiters, f(E) die Fermifunktion und D_{ox} und D_{red} die Dichte der leeren bzw. besetzten Elektronenzustände im Elektrolyt. Die beiden v⁻ und v⁺ sind Frequenzfaktoren für den jeweiligen Elektronentransfer einschließlich einiger anderer Faktoren wie dem Transmissionskoeffizient.

Setzt man nun den entsprechenden Ausdruck für D_{ox} , D_{red} und f(E) ein, so erhält man unter der Annahme $\lambda_{ox} = \lambda_{red} = \lambda$ und $(1 - f(E)) \approx 1$

$$J_{k} = \frac{qc_{ox}}{\sqrt{4\pi kT\lambda}} \int_{-\infty}^{\infty} V^{-}(E)Z(E)f(E) \exp\left(-\frac{(E-E^{0}-\lambda)^{2}}{4kT\lambda}\right) dE$$
(2.26)

bzw.

$$J_{a} = \frac{qc_{red}}{\sqrt{4\pi kT\lambda}} \int_{-\infty}^{\infty} v^{+}(E)Z(E) \exp\left(-\frac{(E-E^{0}+\lambda)^{2}}{4kT\lambda}\right) dE \quad .$$
(2.27)

Da nur der Strom ins und aus dem Leitungsband betrachtet wird, kann man die untere Integrationsgrenze auf E_C setzen. Die dominierende Größe im Integrationsbereich stellt

die rasch abfallende Elektronendichte dar, weshalb man als obere Integrationsgrenze $E_C + 2kT$ annehmen darf, da ein Beitrag darüber hinaus vernachlässigbar wäre. Die anderen Faktoren fallen dagegen nur langsam ab und können durch ihren Maximalwert an der Leitungsbandkante E_C ersetzt werden. Führt man die Integration mit den oben gemachten Annahmen durch, so erhält man Gerischers Näherung für kathodischen und anodischen Strom [40]

$$J_{k} = qc_{ox} \left(\frac{kT}{4\pi\lambda}\right)^{1/2} v^{-}(E_{C}) n_{0} \exp\left(-\frac{\left(E_{C} - E^{0} - \lambda\right)^{2}}{4kT\lambda}\right)$$
(2.28)



Abbildung 2.4: Bandstruktur am Halbleiter-Elektrolyt Kontakt, dargestellt im Gleichgewicht mit dem zugehörigen Gleichgewichtsferminiveau $E_{F,GG}$ und unter angelegter Spannung V.

2.5 Der Metall/Halbleiter-Kontakt

2.5.1 Der Schottky-Kontakt

Beim Kontakt eines Metalls mit einem Halbleiter beschreibt man ganz allgemein die Ausbildung einer Barriere nach der Schottky-Mott Theorie [41], veranschaulicht in Abbildung 2.5 anhand des Beispiels eines n-Typ Halbleiters und eines Metalls. Die Fermienergie des Metalls liegt in diesem Fall tiefer als die des Halbleiters (s. Abbildung 2.5 (a)). Bei der Kontaktbildung (Abbildung 2.5 (b)) gleichen sich die Ferminiveaus in ein gemeinsames Niveau an, d.h. es fließen Elektronen vom Halbleiter ins Metall und lassen eine positive Raumladung zurück, die Rümpfe der Donatoratome. Die Raumladung führt zu einer Bandverbiegung wie in Abbildung 2.5 (b) und bestimmt die eingebaute Spannung $V_{bi} = E_{F,HL} - E_{F,M}$ des Kontakts. Der positiven Ladung im Halbleiter muß eine negative Ladung im Metall gegenüberstehen, welche sich jedoch aufgrund der sehr viel höheren Ladungsträgerdichte auf eine Oberflächenladung beschränkt. Die eingebaute Spannung V_{bi} fällt demzufolge ausschließlich auf der Halbleiterseite ab.

Der Schottky-Kontakt ist ein gleichrichtender Kontakt, der in Richtung Metall-Halbleiter entsprechend der Barrierenhöhe Φ_b sperrt. Diese Energie benötigt ein Elektron, um vom Metall in das Leitungsband des Halbleiters zu gelangen. Es gilt

$$\Phi_b = \phi_M - \chi_{HL} = qV_{bi} + (E_C - E_F), \qquad (2.30)$$

wobei χ_{HL} die Elektronenaffinität im Halbleiter darstellt.



Abbildung 2.5: Ausbildung eines Schottky-Kontakts zwischen einem n-Typ Halbleiter und einem Metall. (a) Situation vor der Kontaktbildung, das Ferminiveau im Metall liegt tiefer als das des Halbleiters. (b) Nach Kontaktbildung entsteht eine Energiebarriere qV_{bi} für Elektronen in Durchlaßrichtung und eine Barriere Φ_b in Sperrichtung.

Im Gleichgewicht fließt kein Nettostrom über den Schottky-Kontakt, d.h. die beiden Teilströme I_{M-HL} vom Metall in den Halbleiter und I_{HL-M} vom Halbleiter ins Metall sind von Betrag gleich groß. Polt man nun den Halbleiter negativ und damit den

Kontakt in Vorwärtsrichtung, so verringert sich die eingebaute Spannung auf der Halbleiterseite von qV_{bi} auf $q(V_{bi} - V)$, wenn V für die angelegte Spannung steht. Die Barrierenhöhe Φ_b in Rückwärtsrichtung erfährt keine Änderung mit V, weshalb sich der dazugehörige Teilstrom ebenfalls nicht ändert. Damit heben sich I_{M-HL} und I_{HL-M} nicht mehr gegenseitig auf und es fließt ein Nettostrom in Durchlaßrichtung der Diode.

Es gibt vier verschiedene Arten von Stromtransport aus dem Halbleiter ins Metall [42]. Zunächst die thermionische Emission, bei der ein Elektron mit einer Energie höher als $q(V_{bi} - V)$ über die Energiebarriere ins Metall emittiert wird. Besonders bei hoch dotierten Halbleitern mit einer sehr dünnen Raumladungszone treten als zweiter Transportmechanismus Tunnelströme durch die Barriere auf. Darüber hinaus gibt es Elektron-Loch-Rekombination in der Raumladungszone als Transporteffekt, der allerdings erst für hohe Barrieren Φ_b und leicht dotierte Halbleiter an Bedeutung gewinnt. Die vierte Art von Stromtransport über die Schottky-Barriere bildet die Injektion von Minoritätsladungsträgern in den Halbleiter mit anschließender Rekombination.

Die thermionische Emission stellt im Normalfall den dominierenden Stromtransportmechanismus dar. Ausgehend von einer Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung für Elektronen ergibt sich die Stromdichte *J* über den Schottky-Kontakt zu

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\phi_B}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1\right],$$
(2.31)

mit der Richardson Konstanten $A^* = 4\pi m_e^* qk2/h^3$ für Elektronen der effektiven Masse m_e^* .

2.5.2 Der Bardeen-Kontakt

Metall/Halbleiter-Kontakte verhalten sich in Realität nicht entsprechend der Schottky-Mott Theorie. Nach Gleichung (2.30) müßte die Barrierenhöhe Φ_b für Metall/Halbleiter-Kontakte auf einem bestimmten Halbleiter direkt proportional zur Austrittsarbeit ϕ_M des Metalls sein. Tatsächlich ist Φ_b aber, besonders bei kovalent gebundenen Halbleitern, beinahe unabhängig von ϕ_M .



Abbildung 2.6: Ausbildung eines Bardeen-Kontakts mit Oberflächenzuständen. (a) In der Flachbandsituation sind die Oberflächenzustände bis zum neutralen Niveau ϕ_0 aufgefüllt, (b) die Halbleiteroberfläche befindet sich im thermischen Gleichgewicht mit dem Volumen und (c) der Halbleiter im Kontakt zu einem Metall.

Bardeen zieht als Erklärung dafür den Einfluß der Oberflächenzustände heran [43]. Ein Halbleiter mit Oberflächenzuständen unter Flachbandbedingungen, dargestellt in Abbildung 2.6 (a), befindet sich im Nichtgleichgewicht, die Oberflächenzustände sind bis zu einem neutralen Niveau ϕ_0 gefüllt. Im Gleichgewicht stellt sich ein einheitliches Ferminiveau ein, indem Oberflächenzustände oberhalb von ϕ_0 besetzt werden. Wie in Abbildung 2.6 (b) bildet sich dann an die negativ geladene Halbleiteroberfläche anschließend eine Raumladungszone aus. Wird nun ein Metall mit dem Halbleiter in Kontakt gebracht, so findet der Elektronenaustausch hauptsächlich aus den Oberflächenzuständen statt. Dadurch bleibt die Raumladungszone weitgehend unverändert und auch Φ_b hängt nicht mehr von ϕ_M ab. Für den Grenzfall einer unendlich hohen Oberflächenzustandsdichte des Halbleiters gilt die Bardeen-Näherung [44]

$$\Phi_{b} = (E_{g} - \phi_{0}) \cong \frac{2}{3}E_{g}$$
(2.32)

für die Barrierenhöhe Φ_b eines Schottky-Kontakts am Halbleiter mit der Bandlücke E_g . Gleichung (2.32) besitzt allerdings nur Gültigkeit, falls sich die energetische Lage von ϕ_0 etwa $E_g/3$ oberhalb der Valenzbandkante befindet, wie man es für den Fall von kovalent gebundenen Halbleitern schätzt.

2.5.3 Lineare Modelle

Das Schottky-Modell auf der einen Seite und das von Bardeen auf der anderen Seite repräsentieren zwei Extremfälle. Während nach Schottky die Barriere gemäß $d\Phi_b/d\phi_M = 1$ linear von der Austrittsarbeit des Metalls abhängt, ist Φ_b nach Bardeen unabhängig vom Metall ($d\Phi_b/d\phi_M = 0$). Für die meisten Halbleiter treffen jedoch beide Modelle nicht auf das tatsächlich beobachtete Verhalten zu [45]. Trägt man die ausgebildete Schottkybarriere Φ_b über die Austrittsarbeit der verschiedenen Metalle ϕ_M auf, so findet man in der Regel einen linearen Zusammenhang, allerdings i.a. nicht mit einer Steigung $d\Phi_b/d\phi_M = 1$. Folglich stellt [45]

$$\Phi_b = c_1 \phi_M + c_2 \ , \tag{2.33}$$

mit $c_1 = d\Phi_b/d\phi_M < 1$, eine gute Näherung für die tatsächlich gemessenen experimentellen Werte dar. Das Schottky-Modell geht in Gleichung (2.33) von $c_1 = 1$ und $c_2 = \chi_{HL}$ aus, im Fall des Bardeen-Modells gilt $c_1 = 0$ und $c_2 = E_g - \phi_0$. Theorien, die nach Gleichung (2.33) eine lineare Abhängigkeit der Schottky-Barriere von der Austrittsarbeit des Metalls annehmen, nennt man lineare Modelle. Die entsprechenden Parameter c_1 und c_2 können für das jeweilige Metall/Halbleiter-System experimentell bestimmt werden.

2.6 Der Halbleiter/Halbleiter-Kontakt

2.6.1 Der Halbleiter-Heteroübergang im Gleichgewicht

Einen Übergang zwischen zwei verschiedenen Halbleitern nennt man Heteroübergang. Je nachdem ob es sich um einen pn-Übergang oder um einen nn- bzw. pp-Übergang handelt, spricht man von einem anisotypen oder einem isotypen Heteroübergang. Eine gute Übersicht über das Gebiet der Heteroübergänge geben Milnes und Feucht [46] sowie Sharma und Purohit [47]. Aufgrund der Analogie zur FSSZ, deren Frontkontakt, wie im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch aufgezeigt, ebenfalls zwei nleitende Halbleiter verbindet, wird im folgenden der Halbleiter-Heteroübergang am Beispiel eines isotypen nn-Übergang dargestellt.

Basierend auf früheren Arbeiten von Shockley [48] entwickelte Anderson [49] das einfachste Modell eines Heteroübergangs. Abbildung 2.7 (a) zeigt das Banddiagramm zweier isolierter n-Halbleiter, wobei der n-Typ Halbleiter 1 eine kleinere Bandlücke E_{g1} und eine größere Elektronenaffinität χ_1 als der Halbleiter 2 besitzt. Während der Kontaktbildung findet Ladungsträgeraustausch statt, bis sich thermodynamisches Gleichgewicht, d.h. ein einheitliches Ferminiveau einstellt. Berücksichtigt man einen stetigen Übergang der beiden Vakuumniveaus ineinander und einen dazu parallelen Verlauf der Bandkanten E_C , E_V sowie E_F , so ergibt sich das in Abbildung 2.7 (b) dargestellte Banddiagramm.



Abbildung 2.7: Formierung eines nn-Heteroübergangs. (a) Situation zweier n-Typ Halbleiter vor dem Kontakt. (b) Banddiagramm eines nn-Heteroübergangs nach Anderson [49].

Die jeweilige Dotierkonzentration bestimmt die Ausdehnung der Raumladungszone und die daraus resultierende Bandverbiegung. Die eingebaute Spannung des Übergangs V_{bi} lautet [50]

$$V_{bi} = (V_{bi1} + V_{bi2}) = \phi_1 - \phi_2, \qquad (2.34)$$

wobei die eingebauten Spannungen V_{bil} und V_{bi2} in den jeweiligen Halbleitern 1 oder 2 abfallen. Aufgrund des parallelen Verlaufs von E_C und E_V zu E_{Vak} und den unterschiedlichen Elektronenaffinitäten χ_l und χ_2 tritt eine Leitungsbanddiskontinuität ΔE_C auf, entsprechend

$$\Delta E_c = \chi_1 - \chi_2 \ . \tag{2.35}$$

Analog dazu beträgt die Valenzbanddiskontinuität ΔE_V die Differenz der Löcheraffinitäten der beiden Halbleiter

$$\Delta E_{V} = (E_{g2} - E_{g1}) - (\chi_{1} - \chi_{2}).$$
(2.36)

Das Anderson-Modell trifft in Realität nur ungenau zu. Tatsächlich sind Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Diskontinuitäten von ca. $\pm 0,15$ eV üblich, sie können aber teilweise auch mehr als $\pm 0,5$ eV betragen [51]. Die Ursache für diese Diskrepanz zwischen Theorie und experimentellen Ergebnissen liegt in der Vernachlässigung der elektronischen Grenzflächenstruktur. Abhängig von den verwendeten Halbleitern beeinflussen Grenzflächeneffekte die Volumenbanddiskontinuitäten eines Heteroübergangs bis zu einigen hundert meV. Ein derartiges Verhalten berücksichtigt das Anderson-Modell nicht, das von den Volumenparametern der Halbleiter ausgeht. Weiterführende und komplexere Beschreibungen eines Heteroübergangs unter Berücksichtigung der Grenzfläche bieten die Modelle von Frensley und Kroemer [52], Harrison [53] und Tersoff [54].

2.6.2 Der Heteroübergang unter Belastung

Liegt am Halbleiter-Heteroübergang eine externe Spannung *V* an, so teilt sie sich in V_{HL1} und V_{HL2} in den beiden Halbleitern 1 und 2 auf und vermindert die jeweiligen Barrierenhöhen entsprechend $V_{bi1} - V_{HL1}$ und $V_{bi2} - V_{HL2}$. Insgesamt muß immer $V = V_{HL1} + V_{HL2}$ gelten. Konventionell liegt *V* dann in Vorwärtsrichtung an, wenn Halbleiter 1 mit dem Pluspol der Spannungsquelle verbunden ist. Im isotypen nn-Heteroübergang aus Abbildung 2.7 (b) dominiert thermionische Emission von Elektronen über die Barriere den Stromtransport. Die dazugehörige *I/V*-Charakteristik hat die Form [55]

$$J = J_0 \left(1 - \frac{V}{V_{bi}} \right) \left(\exp \frac{qV}{kT} - 1 \right)$$
(2.37)

mit $J_0 = qA * TV_{bi} / kexp(-qV_{bi} / kT)$, wobei A * die effektive Richardsonkonstante repräsentiert.

Der Ausdruck (2.37) für den Strom/Spannungs-Zusammenhang eines Halbleiter-Heteroübergangs unterscheidet sich von dem eines Metall/Halbleiter-Kontakts in dem Wert J_0 und dessen Temperaturabhängigkeit. Der Strom in Rückwärtsrichtung sättigt nicht, sondern nimmt linear für große Spannungen zu. In Vorwärtsrichtung kann hingegen die *I/V*-Kurve durch eine Exponentialfunktion genähert werden.

In der Praxis stellt sich heraus, daß Gleichung (2.37) nicht wirklich in Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten steht [50], da sie einige andere Stromkomponenten vernachlässigt. Beim nn-Heteroübergang wirkt in vielen Fällen der Tunnelstrom durch die von den Banddiskontinuitäten geformten Spikes bestimmend. Grenzflächenzustände üben einen weiteren Einfluß auf die *I/V*-Charakteristik aus, indem z.B. Tunnelströme über diese Zustände fließen. Im Fall eines pn-Heteroübergangs treten zusätzlich Rekombinationsströme über Grenzflächenzustände auf. Die verschiedenen Modelle für den Stromtransport existieren natürlich auch in Verbindung miteinander, eine Zusammenfassung darüber gibt Ref. [47].
3 Die farbstoffsensibilisierte Solarzelle

Dieses Kapitel legt den Aufbau und die Funktionsweise der FSSZ dar. Darüber hinaus werden die grundlegenden im Bauelement ablaufenden Rekombinationsmechanismen vorgestellt. Dabei steht besonders der genaue Reaktionsablauf zwischen Elektronen und Triiodidmolekülen unter Berücksichtigung.

3.1 Aufbau der farbstoffsensibilisierten Solarzelle

Abbildung 3.1 stellt den prinzipiellen Aufbau einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle dar [56]. Der Frontkontakt, durch den das Licht in die Zelle gelangt, besteht aus einem mit leitfähigem Oxid (TCO, transparent conducting oxide) beschichteten Glassubstrat. Als TCO verwendet man aufgrund seiner hohen Temperaturstabilität [57] ein mit Fluor dotiertes Zinnoxid SnO₂:F. Anschließend folgt eine kompakte TiO₂-Schicht [58], die sog. Blockierschicht, welche einen zu geringen Parallelwiderstand des Bauelements verhindern soll. Im Falle einer Festkörper-FSSZ ist diese Schicht unvermeidbar [14], bei einer Elektrolyt-FSSZ kann sie jedoch weggelassen werden [59], da der Elektrolyt nur sehr langsam am nicht katalytisch wirkenden TCO-Kontakt reagiert, und somit Ladungstransfer über die TCO/Elektrolyt-Grenzfläche in einem nur äußerst geringen Maß stattfindet.



Abbildung 3.1: Prinzipieller Aufbau einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle.

Die zentrale Struktur der FSSZ bildet die nanoporöse TiO₂-Schicht. Sie besteht aus TiO₂-Kolloiden mit einem Radius von r = 5 - 10 nm, welche eine einmolekulare Lage Farbstoffmoleküle überzieht. Als Standardfarbstoff verwendet man den Rutheniumkomplex RuL₂(NCS)₂ mit den Liganden L = 2,2'Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylat [60], auch unter dem Namen N3-Farbstoff bekannt. Da sich aufgrund der elektrischen Kopplung nur eine Monolage Farbstoff auf der TiO₂-Oberfläche befinden darf, benötigt man die schwammartige TiO₂-Struktur mit einer ca. 1000-fach größeren realen Oberfläche als die vom TiO₂ bedeckte Substratfläche [61], um eine ausreichende Lichtabsorption zu erzielen. Nanoporöses TiO₂ der Anatase-Phase hat sich bei der FSSZ-Präparation gegenüber der Rutile-Phase durchgesetzt, da in dieser Modifikation mehr Farbstoffmoleküle gebunden werden und eine höhere Anzahl Verbindungen zwischen den einzelnen Kolloiden vorkommt [62]. Das nanoporöse TiO₂-Netzwerk wird von einem Jodid (Γ)/Triiodid (I_3 ⁻) Elektrolyt durchtränkt und somit gegenkontaktiert. Schließlich bildet ein mit Platin (Pt) bedampftes SnO₂:F-Glassubstrat den Rückkontakt der FSSZ.

3.2 Funktionsweise der farbstoffsensibilisierten Solarzelle

Abbildung 3.2 zeigt die Funktionsweise einer FSSZ. Der grundlegende photovoltaische Schritt findet im Farbstoff D_{Ru} statt, in dem die einfallenden Photonen Elektronen in den Zustand D_{Ru}^{*} anregen [6].



Abbildung 3.2: Prinzipielle Funktionsweise einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle. Photonen werden im Farbstoff D_{Ru} absorbiert und die angeregten Elektronen vom Zustand D_{Ru}^{*} in das TiO₂-Leitungsband injiziert. Das Iodid I reduziert das im Farbstoff verbleibende Loch und diffundiert als Triiodid I₃⁻ zur Pt-Rückelektrode.

Die angeregten Elektronen werden anschließend ins TiO₂-Leitungsband injiziert, was auf einer Zeitskala 10^{-13} s $< t < 10^{-12}$ s stattfindet [63,64,65,66] und den eigentlichen Vorgang der Ladungstrennung darstellt. Die injizierten Elektronen diffundieren durch das Leitungsband des TiO₂ [67,68], bis sie schließlich den Frontkontakt erreichen.

Auf der anderen Seite ersetzt die reduzierte Spezies des Redoxsystems I⁻ das fehlende Elektron im Grundzustand des Farbstoffs. Zeitaufgelöste Laser-Experimente zeigen, daß dieser Vorgang innerhalb 10 ns stattfindet [56,61]. Das oxidierte I_3^- diffundiert durch den Elektrolyt, bis es die Pt-Rückelektrode erreicht und dort schließlich selbst wieder reduziert wird.

Die gesamte Bruttoreaktion im Γ/I_3^- Redoxsystem lautet [69]

$$I_3^- + 2 e^- \leftrightarrow 3 I^- . \tag{3.1}$$

Der detaillierte Reaktionsmechanismus an der Platinelektrode, sehr übersichtlich dargelegt in Ref. [70], ist nach Vetter [71,72] dagegen etwas komplexer und wird in einzelne Teilreaktionen gegliedert. Vetter unterscheidet dabei nicht zwischen Ionen bzw. Molekülen in Lösung und an der Elektrodenoberfläche. Zunächst besteht ein Gleichgewicht zwischen Triiodid, I₂ und Iodid entsprechend

$$I_3 \leftrightarrow I_2 + I^{-}. \tag{3.2}$$

Die anschließende Dissoziationsreaktion

$$I_2 \leftrightarrow 2 I$$
 (3.3)

spaltet I2 in zwei Jodatome auf, worauf der eigentliche Reduktionsschritt

$$\mathbf{I} + \mathbf{e}^{-} \leftrightarrow \mathbf{I}^{-} \tag{3.4}$$

folgt. Während die beiden Teilreaktionen (3.2) und (3.3) sehr schnell ablaufen, bestimmt der Ladungstransfer (3.4) die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion.

Dané [73] erweitert das obige Reaktionsschema entsprechend

$$I_3 \leftrightarrow I_2 + I$$
 (3.5)

$$I_2 + 2P_{OF} \leftrightarrow 2I_{ad}$$
 (3.6)

$$I_2 + e^- + P_{OF} \leftrightarrow I^- + I_{ad}$$
(3.7)

$$I_{ad} + e^{-} \leftrightarrow I^{-} + P_{OF}$$
. (3.8)

Darin steht P_{OF} für einen Oberflächenplatz und I_{ad} für ein an der Pt-Oberfläche adsorbiertes Jodatom. Während die Reihenfolge der einzelnen Prozesse die gleiche wie im Vetterschen Reaktionsablauf ist, führt Dané parallel zu Gleichung (3.3) den zusätzlichen Reaktionsschritt (3.7) ein. Darüber hinaus weicht er vom Vetterschen Reaktionsschema dahingehend ab, daß er die beiden I in Gleichung (3.3) als auf der Oberfläche adsorbiert betrachtet [73]. Die eigentlich katalytische Wirkung von Pt besteht in der beschleunigten Aufspaltung von I_2 in zwei Jodatome an der Oberfläche [70].

3.3 Rekombinationsmechanismen

Die Rekombination in der FSSZ, d.h. die Rückreaktion der bereits getrennten Elektronen im TiO₂ und den positiven Ladungen im Elektrolyt, kann generell über zwei verschiedene Pfade stattfinden. Zum einen die Rekombination eines Elektrons e_{TiO2}^- im nanoporösen TiO₂ mit der oxidierten Redoxspezies X⁺ entsprechend

$$e_{TiO2}^- + X^+ \to X , \qquad (3.9)$$

zum anderen die eines Elektrons e_{SnO2}^- der SnO₂-Frontelektrode mit der oxidierten Spezies entsprechend

$$e_{s_{nO2}}^- + X^+ \to X . \tag{3.10}$$

Gregg et al. [74] führen ein Experiment zur Bestimmung des dominierenden Rekombinationspfads (3.9) oder (3.10) durch. Gemessen wurden dabei Dunkelkennlinien einer blanken SnO₂-Elektrode und einer mit 5 μ m porösem TiO₂ beschichteten SnO₂-Elektrode, jeweils mit Elektrolyt gegenkontaktiert. Der Dunkelstrom durch das Bauelement mit nanoporöser TiO₂-Schicht setzt deutlich früher ein, d.h. mit zunehmender Spannung steigt die Leitfähigkeit des TiO₂ und die große Oberfläche der porösen Struktur bedingt einen vorwiegenden Dunkelstromfluß über das TiO₂. Gleichung (3.9) stellt somit den übergeordneten Rekombinationspfad dar, weshalb ich im folgenden ausschließlich diesen Rekombinationsschritt tiefgreifender analysieren werde.

Während Rekombination in herkömmlichen pn-Solarzellen innerhalb eines Halbleiters stattfindet [75], stellt sie im Fall der FSSZ einen Mechanismus über die Grenzschicht zwischen TiO₂, Farbstoff und Elektrolyt dar [74]. Die ultraschnelle Injektion von Elektronen ins TiO₂-Leitungsband verhindert strahlende Rekombination im Farbstoff. Prinzipiell kommen für den übergeordneten Rekombinationsschritt (3.9) zwei Rekombinationsmechanismen in Frage [56].



Abbildung 3.3:Die verschiedenen Rekombinationsmechanismen in der FSSZ. ImFall (1) rekombiniert das Elektron mit dem Farbstoff, im Fall (2) mit der oxidiertenSpezies des Elektrolyten.

Der mit (1) gekennzeichnete Rekombinationspfad in Abbildung 3.3 beschreibt die Rückreaktion der Elektronen in den Grundzustand des Farbstoffs. Diesem Prozeß wird in der Regel weniger Beachtung geschenkt, da er unter Kurzschlußbedingungen im Bereich einiger Mikrosekunden bis Millisekunden liegt [56,74,76] und damit die Reduktion des Farbstoffs durch Γ (Zeitkonstante $\tau_R \approx 10$ ns) bereits stattfand. Neuere Arbeiten [77,78,79] zeigen, daß unter negativem Potential am TiO₂, d.h. unter Leerlaufbedingungen, die Reaktionszeiten für den Rekombinationsmechanismus (1) sich bis auf einige Pikosekunden verkürzen, und damit die Rekombination in den Farbstoff an Bedeutung gewinnt. Die Autoren von Ref. [77,78,79] erklären dieses Phänomen mit dem Einfluß von Fallenzuständen im TiO₂, welche mit steigendem Ferminiveau zunehmend aufgefüllt werden.

Bei dem in Abbildung 3.3 mit (2) bezeichneten Mechanismus rekombinieren die ins TiO₂ injizierten Elektronen mit den I₃⁻-Ionen des Elektrolyts. Da der Farbstoff das TiO₂ nicht einhundertprozentig bedeckt [80], passiviert er auch nicht die Grenzfläche, über welche die Rekombination (2) abläuft. Die extrem große Oberfläche der nanoporösen Struktur begünstigt Reaktion (2). Während die Elektronendiffusion durch eine ungefähr 10 μ m dicke nanoporöse TiO₂-Schicht mit einer durchschnittlichen Transitzeit von ca. 10 ms [67,68,81,82] in einem Abstand zum Rekombinationspartner von nur wenigen nm stattfindet, sollte aller Erwartung nach die Effizienz der FSSZ sehr stark durch Rekombination (2) beschränkt sein.

Die Verwendung des Γ/I_3^- -Elektrolyten erscheint als Schlüsselfunktion der FSSZ für hohe Wirkungsgrade [74], da die Reduktion von I_3^- an der TiO₂-Oberfläche sehr langsam stattfindet [83]. Die Reduktion von I_3^- an einer TiO₂-Elektrode, d.h. der eigentliche Rekombinationsschritt in der FSSZ, ist eine sehr komplexe Reaktion und noch nicht vollständig verstanden. Frank et al. [84,85] finden eine von der Triiodidkonzentration quadratische Abhängigkeit der Rekombinationsrate durch die Phasengrenze. Dieses Ergebnis führen sie auf das Verhältnis von Steigung der Leerlaufspannung über Triiodidkonzentration zu Steigung der Leerlaufspannung über Lichtintensität zurück. Den Prozeß zweiter Ordnung schreiben sie einer Dismutation von $I_2^$ in I_3^- und Γ zu und schlagen anschließend an die Gleichgewichtsgleichung (3.2) den folgenden detaillierten Reaktionsablauf vor:

$$I_2 + e^- \leftrightarrow I_2^- \tag{3.11}$$

$$2 I_2 \rightarrow I_3 + I^- . \tag{3.12}$$

Die sehr langsame Dismutation (3.12) zweier I_2^- -Ionen in Triiodid und Iodid bestimmt dabei die Reaktionsgeschwindigkeit. Darüber hinaus soll die Reduktion (3.11) nur an adsorbierten I_2 -Molekülen stattfinden, und somit verlangsamt die niedrige Konzentration von adsorbierten I_2 ebenfalls den gesamten Reaktionsablauf.

Die eben erwähnten Ergebnisse stehen im Widerspruch zu Ref. [86,87]. Fitzmaurice et al. bestimmen mit Hilfe von Absorptionsmessungen eine sehr geringe I_3^- Produktion entsprechend Gleichung (3.12) und weisen der Dismutation deswegen eine nur untergeordnete Rolle zu. Als einzigen zu (3.12) alternativen Zerfallsprozeß schlagen sie die parallel ablaufenden Reaktion

$$I_2 + e^- \leftrightarrow I^- + I_{ad}$$
 (3.13)

$$\mathbf{I}_{ad} + \mathbf{e}^{-} \leftrightarrow \mathbf{I}^{-} \tag{3.14}$$

vor. Den ratenbegrenzenden Schritt bei diesem Reaktionsablauf stellt Reaktion (3.13) dar. Referenz [87] findet aus den oben genannten Abhängigkeiten der Leerlaufspannung außerdem nur eine Reaktion erster Ordnung. Abschließend läßt sich feststellen, daß unabhängig vom Reaktionsverlauf die Rekombination an der TiO₂/Elektrolyt-Grenzfläche ingesamt zwischen negativ geladenen Elektronen und dem negativ geladenen Lochträger I₃⁻ stattfindet [88]. Allein dadurch kann die Rekombinationsrate um bis zu vier Größenordnungen verringert werden [89].

4 Experimentelle Grundlagen

Dieses Kapitel befaßt sich mit der Technologie zur Herstellung der Farbstoffsolarzellen sowie der Meßtechnik der Impedanzspektroskopie.

4.1 Probenpräparation

4.1.1 Die Elektrolyt-Farbstoffsolarzelle

Ausgangspunkt für die Präparation einer FSSZ ist ein 2,5 cm × 2,5 cm großes Glassubstrat, beschichtet mit einem transparenten leitfähigen Oxid (TCO). Standardmäßig verwendet wird hierbei Fluor dotiertes Zinnoxid (SnO₂:F) einer etwaigen Dicke von 100 nm und mit einem typischen Schichtwiderstand von 10 – 12 Ω cm². Zunächst erfolgt eine Reinigung der Substrate im Ultraschallbad unter Verwendung von Helmanex, destilliertem Wasser und Isopropanol. Der nächste Schritt bei der Herstellung einer FSSZ besteht aus der Deposition einer kompakten TiO₂-Blockierschicht einer Dicke *d*_{BS} von ungefähr 100 nm mittels Spraypyrolyse [90]. Ein schmaler Streifen TCO bleibt dabei zur späteren Kontaktierung am Rand unbedeckt. Bei der Spraypyrolyse wird mit Hilfe einer Sprühpistole eine 0,2 M Lösung Titan(IV)-bis-(Acetylacetonat)-Diisopropylat in Ethanol auf die 450°C heißen TCO-Substrate aufgesprüht. Die Standardprozedur sieht vier Sprühdurchgänge in jeweils einminütigem Abstand und schließlich einstündiges Sintern der Blockierschichten bei 500°C vor.

Die Präparation der nanoporösen TiO_2 -Schichten erfolgt mittels Siebdruckverfahren. Dazu wird eine TiO_2 -Paste (Titan-Nanoxid TSP der Firma Solaronix) durch ein Sieb der gewünschten Maschenweite und Dicke gestrichen, so daß sich im Zentrum des Substrats eine 1 cm² große TiO_2 -Schicht befindet. Der Film wird daraufhin bei 85°C ca. 30 Minuten lang getrocknet und anschließend ebensolang bei 450°C gesintert. Abbildung 4.1 (a) stellt den Status der FSSZ zu diesem Zeitpunkt dar.

Der nächste Schritt in der Probenherstellung besteht aus der Farbstoffsensibilisierung. Die porösen TiO₂-Schichten kühlen auf 100°C ab und werden bei dieser Temperatur in eine 5×10^{-4} M Lösung N3-Farbstoff in Ethanol getaucht, worin sie im Dunkeln für etwa acht Stunden bleiben. Danach werden die Substrate wieder aus der Lösung genommen, in Ethanol gewaschen und im Stickstofffluß getrocknet. Die Verkapselung der Elektrolyt-FSSZ erfolgt mit einer Polymer-Folie (Surlyn) der Firma Dupont. Wie in Abbildung 4.1 (b) dargestellt, befindet sich ein Rahmen der ca. 40 µm dicken Folie direkt um die nanoporöse TiO₂-Schicht. Unter Erwärmen auf ca. 100°C verschmilzt die aufgepreßte platinierte TCO-Gegenelektrode mit der Folie und versiegelt dadurch das Bauelement (Abbildung 4.1 (c)). Durch zwei zuvor in die Rückelektrode gebohrte Löcher wird schließlich der Elektrolyt gespritzt und die Löcher direkt im Anschluß ebenfalls mit Surlyn und Glas verschlossen. Die genaue Zusammensetzung des Elektrolyts lautet 50 mM I₂ und 500 mM LiI gelöst in Acetonitril mit 10 Vol% 4-tert-Butylpyridin.



Abbildung 4.1: Aufbau der Elektrolyt-FSSZ. (a) Auf dem TCO-Substrat befindet sich die Blockierschicht und darauf eine 1 cm² nanoporöse TiO₂-Schicht. (b) Ein Rahmen aus der Polymer-Folie (Surlyn) liegt direkt um die poröse Schicht. (c) Erhitzen und anschließendes Aufpressen der Rückelektrode versiegeln das Bauelement. Durch zwei zuvor in die Rückelektrode gebohrte Löcher kann der Elektrolyt eingespritzt werden.

4.1.2 Die Festkörper-Farbstoffsolarzelle

Die Präparation der Festkörper-FSSZ verläuft bis einschließlich der Farbstoffsensibilisierung identisch zur Elektrolyt-FSSZ. Die einzige Ausnahme dabei liegt in der Form der porösen TiO₂-Schicht, die in diesem Fall, wie in Abbildung 4.2 (a) dargestellt, einen 1 cm breiten Streifen über das gesamte Substrat einnimmt.

Nach Ref. [14] ersetzt der organische Lochleiter 2,2',7,7'-Tetrakis(N,N-di-p-Methoxyphenyl-Amin)9,9'-Spirobifluoren (MeO-Spiro-TAD) [91,92] den flüssigen Elektrolyten. Zur Lochleiterdeposition wird eine 0,17 M Lösung MeO-Spiro-TAD in Chlorobenzol zusammen mit einer 0,33 mM Konzentration des Dotierstoffs Tribromophenylammonium Hexachloroantimonat und einer 0,015 M Konzentration Lithiumsalz Li($(CF_3SO_2)_2N$) über das TiO₂ aufgeschleudert (Abbildung 4.2 (b)).

Die Rückelektroden aus Gold werden entsprechend Abbildung 4.2 (c) über die Lochleiterschicht durch eine Maske in einer Dicke von etwa 50 nm aufgedampft. Auf jedem TCO-Substrat entstehen schließlich drei Solarzellen mit einer jeweiligen Fläche von 0,25 cm².



Abbildung 4.2: Aufbau der Festkörper-FSSZ (Draufsicht). (a) Die poröse TiO₂-Schicht befindet sich in Form eines 1 cm breiten Streifens über der Blockierschicht. (b) Der Lochleiter wird mit Hilfe einer Lackschleuder über die TiO₂-Schicht aufgetragen. (c) Durch eine Maske werden die Rückkontakte aus Gold aufgedampft, pro Substrat entstehen auf diese Weise drei Solarzellen.

4.2 Meßtechnik

4.2.1 Gleichstrommeßtechnik

Die *I/V*-Charakterisierung der Solarzellen erfolgt an drei verschiedenen Meßplätzen. Mit Hilfe einer Halogenlampe läßt sich jeweils ein auf 100 mWcm⁻² intensitätsgeeichtes AM1.5-ähnliches Lichtspektrum simulieren. Vorwiegend benutze ich eine Keithley 238 Source-Measure-Einheit. Die Steuerung des Meßplatzes verläuft über eine am Institut für Physikalische Elektronik selbst entwickelte Software.

Die temperatur- und lichtintensitätsabhängigen Kennlinienmessungen werden mit Hilfe eines Keithley 2400 Source-Meter durchgeführt. Die Probe ist dazu in einem Kryostaten auf einem Kupferblock fixiert und elektrisch kontaktiert. Die Regelung der Temperatur über ein Eurotherm-Gerät erfolgt durch Variation des Heizstroms der in den Kupferblock integrierten Heizwendeln. Die eingestellte Temperatur wird durch ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Heizstrom und zusätzlichem flüssigen Stickstofffluß erreicht. Zur Einstellung der Lichtintensität verwende ich Graufilter der Transmissionsstärke 50, 20, 10, 5, 2 und 1 %, die sich in einem festen Abstand von etwa vier Zentimetern über der jeweiligen gemessenen FSSZ befinden.

Die *I/V*-Messungen zur Diffusionslimitierung erfolgen mittels eines EG&G 273A Potentiostaten und einem Solartron 1250 Frequency Response Analyser (FRA). Dieser Meßplatz verwendet die von EG&G entwickelte Software "Echem". Diese Software erlaubt es, sehr langsame, zur Untersuchung der Diffusionslimitierung notwendige Scanraten von wenigen mV pro Sekunde einzustellen.

4.2.2 Grundlagen der Impedanzspektroskopie

Bei der Impedanzspektroskopie überlagert man einer an der Probe anliegenden Spannung V ein kleines Wechselspannungssignal $\delta V(\omega,t) = \hat{V}\sin(\varpi t)$ und mißt die dadurch hervorgerufene Strommodulation $\delta I(\omega,t) = \hat{I}\sin(\varpi t + \theta)$. Spannung δV und Strom δI sind gegeneinander um den Winkel θ phasenverschoben und über die Impedanz $Z(\omega)$ miteinander verknüpft

$$\delta V(\omega) = Z(\omega) \delta I(\omega) \quad . \tag{4.1}$$

Die Impedanz $Z(\omega)$ ist eine komplexe Größe, deren Realteil Z' sich mit δV in Phase, und deren Imaginärteil Z'' sich um $\pi/2$ phasenverschoben dazu befindet. Eine Serienschaltung aus einem i.a. frequenzabhängigen Widerstand $R(\omega)$ und einer Kapazität $C(\omega)$ repräsentiert die natürliche Darstellung von $Z(\omega)$, so daß gilt

$$\delta V(\omega) = Z(\omega)\delta I(\omega) = \left(R(\omega) + \frac{1}{i\omega C(\omega)}\right)\delta I(\omega).$$
(4.2)

Der Kehrwert der Impedanz definiert die Admittanz $Y(\omega) = 1/Z(\omega)$. Die natürliche Darstellung im Admittanzbild ist eine Parallelschaltung aus einem Leitwert *G* und einer Kapazität *C*. Der Zusammenhang zwischen δI und δV über *Y* ist gegeben durch

$$\delta I(\omega) = Y(\omega)\delta V(\omega) = (G(\omega) + i\omega C(\omega))V(\omega)$$
(4.3)

mit dem Leitwert $G(\omega)$.

Abbildung 4.3 zeigt die Darstellung der Impedanz in der komplexen Z-Ebene, mit Z' als Realteil und Z'' als Imaginärteil von Z. Im Fall der Serienschaltung erhält man entsprechend Gleichung (4.2) eine Gerade. Für den Fall der Parallelschaltung resultiert die Impedanz aus der inversen Admittanz als Halbkreis mit dem Durchmesser R_0 entsprechend

$$Z(\omega) = R_0 \frac{1 - i\omega R_0 C_0}{1 + \omega^2 R_0^2 C_0^2}.$$
(4.4)

Abbildung 4.3 verdeutlicht, daß sich die "falsche" Darstellung sehr viel komplizierter als die natürliche gestaltet, weshalb für jede Situation die jeweils geeignetste gefunden werden sollte.



Abbildung 4.3: Darstellung der Impedanz in der komplexen Z-Ebene, Z' repräsentiert den Realteil, Z'' den Imaginärteil von Z. Die Impedanz der Serienschaltung resultiert in einer Geraden, die der Parallelschaltung in einem Halbkreis.

4.2.3 Der Meßaufbau

Die Impedanzmessungen führe ich an einem EG&G 273A Potentiostaten und einem Solartron 1250 Frequency Response Analyser (FRA) durch. Die Aufgabe des Potentiostaten besteht darin, die vorgegebene Spannung V an das zu messende Bauelement anzulegen und über den Meßzeitraum konstant zu halten. Der FRA übernimmt die Anregung des Systems und die Auswertung der Systemantwort. Dafür erzeugt der FRA ein Anregungssignal $P(t) = P_0 \sin(\omega t)$ und wandelt die Systemantwort R(t) in eine komplexe Größe um, d.h. in einen Real- und einen Imaginärteil. Die Systemantwort besteht aus dem eigentlichen Nutzsignal, höheren harmonischen Antwortkomponenten für nichtlineare Systeme und dem unvermeidbaren Rauschen. Während das Rauschsignal bei hinreichend langen Integrationszeiten verschwindet, lassen sich auch die harmonischen Verzerrungen durch geeignete Wahl der Integrationszeit eliminieren. Auf diese Weise kann der FRA wirkungsvoll Rauschen und harmonische Seitenbänder vom Nutzsignal trennen.

Die oben gezeigten Grundlagen der Impedanzspektroskopie gelten nur für lineare Systeme, d.h. kleine Anregung für eine lineare Systemantwort. Im Fall der Impedanzspektroskopie bedeutet dies, daß die Spannung des Anregungssignals vergleichbar mit der thermischen Spannung V_{th} sein muß. Bei allen Messungen wurde mit einer Anregungsamplitude $\hat{V} = 50$ mV gearbeitet.

5 Das Banddiagramm der Farbstoffsolarzelle

Dieses Kapitel stellt ein effektives Banddiagramm der FSSZ im Gleichgewicht und unter Beleuchtung vor. Die Literatur wird dazu aufgearbeitet und teilweise mit neuen Erkenntnissen ergänzt. Schließlich erfolgt die experimentelle Bestimmung einer grundlegenden Größe des Banddiagramms, der Referenzenergie für den Rekombinationsprozeß.

Die FSSZ stellt aufgrund der dreidimensionalen nanoporösen TiO₂-Struktur zusammen mit den übrigen verschiedenen Schichten und dem alles durchdringenden Elektrolyt ein komplexes Bauelement dar. Um solch ein Bauelement verstehen und modellieren zu können, ist ein grundlegendes Verständnis des Banddiagramms unbedingt erforderlich, besonders in Hinsicht auf die vorkommende Dreidimensionalität. Grundsätzlich kann nur eine dreidimensionale Darstellung das Banddiagramm richtig beschreiben. Die zusätzlich erforderliche Energieachse macht eine damit insgesamt vierdimensionale Darstellung unmöglich.

Ferber [93] simuliert sehr detailliert den Potentialverlauf in der FSSZ zweidimensional, wobei die eine Dimension rotationssymetrisch ist. Darauf aufbauend vereinfache ich in diesem Kapitel die Dreidimensionalität, indem ich entlang bestimmter Linien quasi-eindimensionale effektive Banddiagramme zeichne.

5.1 Das Gleichgewichtsbanddiagramm

Zum besseren Verständnis des Banddiagramms unter Gleichgewichtsbedingungen ist es sinnvoll, die folgende Vereinfachung vorzunehmen. Zunächst idealisiert man die nanoporöse TiO₂-Struktur als Säulen mit einem Durchmesser von ungefähr 10 – 20 nm, bestehend aus den einzelnen TiO₂-Kolloiden [94]. Diese Säulen ragen in den Elektrolyt hinein, wie in Abbildung 5.1 (a) und (b) dargestellt.



Abbildung 5.1: (a) Schematischer Querschnitt einer FSSZ. (b) Der Ausgleich der Ferminiveaus resultiert in einer positiven Oberflächenladung im SnO₂:F, während die negative Ladung (Anionen) des Elektrolyts sich am Fuß einer TiO₂-Säule der positiven Ladung möglichst nahe anhäuft.

Das Banddiagramm soll entlang der gestrichelten Linien (i) und (ii) in Abbildung 5.1 (a) quer bzw. längs einer TiO₂-Säule entwickelt werden. Am TiO₂/Elektrolyt-Kontakt bestimmt das Redoxniveau des Elektrolyten das gemeinsame Ferminiveau [88]. Da das TiO₂ nur über eine sehr schwache bzw. überhaupt keine Dotierung verfügt und der Radius der einzelnen Kolloide nur r = 5 - 10 nm beträgt, kann sich keine signifikante Raumladung und damit Bandverbiegung im TiO₂-Partikel ausbilden [76,95]. Der maximale Spannungsabfall zwischen Mitte und Oberfläche eines TiO₂-Kolloids lautet [96]

$$V_{Koll} = \frac{kT}{6q} \left(\frac{r}{L_{Deb}}\right)^2.$$
(5.1)

In diesem Ausdruck steht $L_{Deb} = (\varepsilon_0 \varepsilon k T/2q^2 N_D)^{1/2}$ für die entsprechende Debye Länge. Selbst bei einer sehr hoch angenommenen Dotierkonzentration $N_D = 10^{17}$ cm⁻³ berechnet sich der Spannungsabfall in einem TiO₂-Partikel mit dem Radius r = 8 nm nur auf 0,3 mV [76]. Darüber hinaus wird die ohnehin sehr kleine Raumladung zusätzlich durch die elektrolytische Doppelschicht abgeschirmt, so daß sich sowohl entlang einer TiO₂-Säule als auch quer dazu kein bemerkenswertes elektrisches Feld ausbilden kann. Diese Situation verdeutlicht Abbildung 5.2 (a) mit einer senkrecht zur TiO₂-Säulenachse nur äußerst gering eingezeichneten Bandverbiegung. Die Richtung dieser Bandverbiegung wird durch die energetische Lage des TiO₂-Ferminiveaus relativ zum Redoxniveau des Elektrolyts vor der Kontaktbildung bestimmt. Für den in Abbildung 5.2 (a) gegebenen Fall gilt die Annahme, daß E_F im undotierten TiO₂ genau in der Mitte zwischen Leitungs- und Valenzband und damit energetisch tiefer als das I/I₃⁻Redoxniveau liegt [61]. Dagegen existiert an der TiO₂-Oberfläche ein Dipol [97,98,99], der aus der elektrolytischen Doppelschicht, der Polarität der adsorbierten Farbstoffmoleküle und den Li⁺ und H⁺ Kationen resultiert, die einfach aufgrund ihrer Größe der Oberfläche näher als die entsprechenden Anionen (Γ , I₃⁻) kommen. Diese Dipolschicht bildet die Ursache für den in Abbildung 5.2 (a) und (b) mit V_{if} gekennzeichneten Potentialabfall entlang der nanoporösen Oberfläche und schiebt die TiO₂-Leitungsbandkante E_C relativ zum Redoxpotential E_{redox} in positive Richtung.



Abbildung 5.2: Bändermodell der FSSZ im Dunkeln. (a) Banddiagramm entlang Linie (i) in Abbildung 5.1 (a). Die Bandverbiegung senkrecht zur TiO₂-Säulenachse ist aufgrund der niedrigen Ladungsdichte nur sehr gering. (b) Banddiagramm entlang Linie (ii) in Abbildung 5.1 (a). Die Bandverbiegung am SnO₂:F/TiO₂-Kontakt basiert auf Ladungen im Elektrolyt, die sich am Fuß einer TiO₂-Säule anhäufen. V_{if}^{0} kennzeichnet den auf die Helmholtzschicht zurückzuführenden Potentialabfall an der TiO₂/Elektrolyt-Grenzfläche, V_{bi}^{0} den Potentialabfall am Frontkontakt. Die Elektronenaffinitäten im TCO bzw. TiO₂ werden mit $\chi_{SnO2:F}$ und χ_{TiO2} bezeichnet, ΔE_{C} steht für die Leitungsbanddiskontinuität am SnO₂/TiO₂-Kontakt. Alle eingezeichneten Energien beziehen sich auf das Vakuumniveau E_{Vak} .

Am SnO₂:F/TiO₂-Kontakt stellt sich ebenfalls das im thermischen Gleichgewicht durch das gesamte Bauelement einheitliche und durch E_{redox} bestimmte Ferminiveau ein. Zur Ausbildung dieses Gleichgewichts fließen Elektronen vom energetisch höher gelegenen Ferminiveau des SnO₂:F [100] in den Γ/I_3 -Elektrolyt, wozu kein direkter Kontakt (betrachtet man das TiO₂ und besonders die Blockierschicht als Isolator), sondern nur eine elektrische Verbindung über einen Widerstand oder ein Kabel notwendig ist [101]. Die Anionen in Lösung nähern sich so weit wie möglich der positiven Raumladung der Frontelektrode, indem sie sich am Boden des TiO₂-Netzwerks ansammeln (s. Abbildung 5.1 (b)). Diese Situation entspricht dem in Abbildung 5.2 (b) eingezeichneten eingebauten Spannungsabfall V_{bi} am SnO₂:F/TiO₂-Kontakt, der sich berechnet zu

$$qV_{bi} = E_{Vak} - E_{redox} - \chi_{SnO2} - qV_{if} , \qquad (5.2)$$

worin χ_{SnO2} die Elektronenaffinität des TCO bezeichnet. Wegen der sehr geringen Ladungsdichte im TiO₂ geht keine entsprechende Größe des TiO₂ in Gleichung (5.2) ein. Das zum Spannungsabfall V_{bi} gehörende elektrische Feld E_{bi} , in Ref. [102] experimentell bestätigt, reicht nur über wenige nm in das TiO₂ [88,95,94,103] und betrifft somit nur das erste oder maximal noch das zweite Kolloid innerhalb einer idealisiert gedachten Kolloidsäule (Abbildung 5.1 (b)). In der Literatur finden sich zwei quantitative Angaben bezüglich der Größe von V_{bi} . Während Cahen et al. [88] die eingebaute Spannung einer Standard-FSSZ auf $V_{bi} \approx 0.3$ V bestimmen, geben Schwarzburg und Willig [94] eine Abschätzung $V_{bi} \approx 0.7$ V. Der Einfluß von V_{bi} wird gegenwärtig noch kontrovers diskutiert [88,94,103,104], worauf ich im anschließenden Kapitel näher eingehen werde.

Das Gleichgewichtsbanddiagramm ist für das Verständnis der FSSZ von fundamentaler Bedeutung. Aufgrund der besonderen Struktur der FSSZ zeigt Abbildung 5.3 zusätzlich eine vereinfachte zweidimensionale Darstellung des Banddiagramms. Die jeweiligen Spannungsabfälle und Energiewerte sind völlig analog zu denen in Abbildung 5.2 (a) und (b) definiert.



Abbildung 5.3: Zweidimensionale Darstellung des Gleichgewichtsbanddiagramms. Die jeweiligen Spannungsabfälle und Energien sind völlig analog zu denen in Abbildung 5.2 (a) und (b).

Sowohl das Bändermodell im Gleichgewicht als auch das des folgenden Abschnitts unter Beleuchtung gilt nicht nur für die Flüssig-Elektrolyt-FSSZ, sondern kann auch auf die Festkörper-FSSZ übertragen werden. Dafür tritt anstelle des Redoxniveaus das Ferminiveau des Lochleiters, die entsprechenden Energiewerte weichen allerdings voneinander ab (s. unten). Ein weiterer großer Unterschied liegt in der niedrigeren Ladungsträgerdichte des Lochleiters im Vergleich zur Ionendichte im Elektrolyt. Deswegen ersetzt eine sehr viel breitere Raumladungszone im Lochleiter die äußerst dünne elektrolytische Doppelschicht des Elektrolyts.

5.2 Das Banddiagramm unter Beleuchtung

In der FSSZ unter Beleuchtung wächst die Anzahl der Elektronen im TiO_2 aufgrund von Photoinjektion aus dem Farbstoff an, was eine Aufspaltung des Ferminiveaus in das für Elektronen E_{Fn} im TiO_2 und das des Elektrolyts zur Folge hat. Diese grundlegende Situation veranschaulicht Abbildung 5.4 (a).



Abbildung 5.4: (a) Banddiagramm der FSSZ unter Beleuchtung. Die eingebaute Spannung V_{bi} wird um die Photospannung V reduziert zu $V_{bi} = V_{bi}^{0} - V$. (b) Banddiagramm unter Beleuchtung für den Fall, daß die Photospannung V_{bi} überschreitet. Es baut sich eine Barriere $V - V_{bi}^{0}$ am SnO₂:F/TiO₂-Kontakt auf, die externe Spannung V_{ext} wird um die Verlustspannung ΔV_{l} reduziert.

Wird zusätzlich E_{Fn} an die Front- und E_{redox} an die Rückelektrode elektronisch gekoppelt, so daß keine Spannung über den Pt/Elektrolyt- und den SnO₂/TiO₂-Kontakt abfällt, mißt man eine externe Spannung V. Unter Leerlaufbedingungen gleicht der photogenerierte Strom j_{ph} dem Rekombinationsstrom j_r . Die Leerlaufspannung V_{oc} wird im Fall $j_r = j_{ph}$ als Unterschied der chemischen Potentiale $\Delta \mu$ der Elektronen im TiO₂ unter Beleuchtung und im Gleichgewicht identifiziert [88].

Basierend auf Gerischers Theorie zum Halbleiter-Elektrolyt Ladungstransfer (s. theoretische Grundlagen) kann ein allgemeiner Ausdruck für die Leerlaufspannung V_{oc} einer FSSZ gewonnen werden [105,106]. Setzt man dazu den für $E_F = E_{redox}$, d.h. ohne extern angelegte Spannung V, hergeleiteten Ausdruck (2.28) des kathodischen Stroms am Halbleiter/Elektrolyt-Übergang als Sperrsättigungsstrom J_0 in den Ausdruck $V_{oc} = (kT/q) \ln(j_{ph}/J_0)$ [105] mit dem Photostrom j_{ph} ein, so erhält man

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{j_{ph}}{q \nu(E_C) N_C c_{ox}} \left(\frac{kT}{4\pi \lambda} \right)^{-1/2} \right) + \frac{E_C - E_{redox}}{q} + \frac{(E_C - E^0 - \lambda)^2}{4q\lambda}.$$
 (5.3)

Als Voraussetzung für Gleichung (5.3) gilt, daß die extern angelegte Spannung V die Zahl der Überschußladungsträger (Elektronen) am TiO_2 /Elektrolyt-Übergang

kontrolliert, egal ob die Spannung über eine Raumladungszone im Ti O_2 oder über den Sn O_2 :F/Ti O_2 -Kontakt abfällt.

Unter derselben Voraussetzung gilt für den Fall der Festkörper-FSSZ eine ähnliche Gleichung, die man durch Umformung des Ausdrucks für die Grenzflächenrekombination [107] erhält

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{j_{ph}}{qSN_C} \right) + \frac{E_C - E_F}{q} , \qquad (5.4)$$

S steht darin für die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit. Sowohl aus den beiden Gleichungen (5.3) und (5.4), als auch aus Abbildung 5.2 wird deutlich, daß für V_{oc} ein theoretisches Limit existiert. Es gilt $V_{oc} < V_{bi}^{0} + \Delta E_{C}$ mit der Leitungsbanddiskontinuität $\Delta E_{C} = \chi_{SnO2} - \chi_{TiO2}$ als Differenz der Elektronenaffinitäten im SnO₂:F und TiO₂.

Abbildung 5.4 (a) stellt das durch eine an die FSSZ angelegte Spannung Vmodifizierte Gleichgewichtsbanddiagramm dar. Die extern gemessene oder extern angelegte Spannung V verringert eine oder beide Potentialbarrieren V_{if} und V_{bi} entsprechend

$$V_{bi} + V_{if} = V_{bi}^{0} - V_1 + V_{if}^{0} - V_2 = V_{bi}^{0} + V_{if}^{0} - V \quad .$$
(5.5)

In Gleichung (5.5) bedeuten $V_{bi}^{\ 0} = V_{bi}(V = 0)$ und $V_{if}^{\ 0} = V_{if}^{\ 0}(V = 0)$, V_I und V_2 sind die jeweiligen Anteile von V, die an den beiden Barrieren abfallen, wobei immer $V = V_I + V_2$ gelten muß.

Wie in Ref. [98,99] erwähnt, würde ein Abfall der angelegten Spannung nur über die TiO₂/Elektrolyt-Grenzfläche, d.h. $V_2 = V$, zu einer inneren Barriere führen, die Elektroneninjektion ins TiO₂ oder die Regenerierung des Farbstoffs beeinträchtigt. Abbildung 5.4 (b) hingegen veranschaulicht den Fall, in dem die angelegte Spannung V ausschließlich an der SnO₂:F/TiO₂-Grenzschicht abfällt und zusätzlich V_{bi} deutlich überschreitet. Man findet dann eine Situation vor, in der Elektronen aus dem TiO₂ eine nicht vernachlässigbare Potentialbarriere $q(V-V_{bi}^{0})$ zu überwinden haben, um zum äußeren Strom der Solarzelle beizutragen. Eine Verlustspannung ΔV_l ist folglich nötig, um die Elektronen über die Potentialbarriere zu treiben, die extern gemessene Spannung V_{ext} verringert sich um diesen Betrag zu $V_{ext} = V - \Delta V_l$. Die Spannung V repräsentiert hier die interne Spannung, die durch die Aufspaltung der Ferminiveaus im Inneren der TiO₂-Säule vorliegt. Da nur unter Stromfluß Elektronen die Potentialbarriere überwinden müssen, tritt die Verlustspannung ΔV_l auch nur unter Arbeitsbedingung der Solarzelle auf. Folglich sollte sich ΔV_l nicht auf V_{oc} , sondern ausschließlich auf den Füllfaktor *FF* der *I/V*-Kennlinie auswirken. Auf diesen Effekt gehe ich im anschließenden Kapitel im Detail ein.

5.3 Bestimmung der Referenzenergie

Die Referenzenergie E_r für den Rekombinationsprozeß, eingezeichnet in Abbildung 5.2 als Differenz zwischen der TiO₂ Leitungsbandenergie E_C und dem Gleichgewichtsferminiveau E_F , stellt eine wichtige Größe der FSSZ dar. Sie ist mitbestimmend für die Leerlaufspannung V_{oc} der Solarzelle und gibt nach Division mit der Elementarladung q einen hypothetischen Maximalwert $V_{oc,max}$ bei einer Temperatur am absoluten Nullpunkt T = 0 K. Im folgenden bestimme ich experimentell die Referenzenergie der Elektrolyt-FSSZ E_r^{El} und die der Festkörper-FSSZ E_r^{Fk} . Die Werte dafür extrahiere ich, wie in Abbildung 5.5 gezeigt, aus temperaturabhängigen I/V-Kennlinien unter Beleuchtung der Intensität 100 mWcm⁻².

Die *I/V*-Messungen sind auf einen Temperaturbereich 280 K < T < 350 K begrenzt. Für Temperaturen *T* größer als 350 K beginnt der Elektrolyt zu kochen und verflüchtigt sich dementsprechend stark. Da das Experiment an Luft stattfinden muß, verhindert die sich auf den Zellen ausbildende Eisschicht das Einstellen von Temperaturen *T* < 280 K. Atmosphärische Bedingungen sind notwendig, da zum einen im Vakuum die Elektrolyt-FSSZ aufplatzen würde, zum anderen wirkt der Sauerstoff als zusätzlicher Dotierstoff im Lochleiter.

Gleichung (5.3) beschreibt die näherungsweise lineare Abhängigkeit von V_{oc} über *T* für den Fall der Elektrolytzelle. Der y-Achsenabschnitt ergibt

$$y(T = 0K) = \frac{E_C - E_{redox}}{q} + \frac{(E_C - E^0 - \lambda)^2}{4q\lambda}.$$
 (5.6)

Der Wert für λ liegt allgemein im Bereich 0,5 eV $< \lambda < 2$ eV, abhängig von der Wechselwirkung des Redoxmoleküls mit dem Lösungsmittel [22]. Der zweite Term in Gleichung (5.6) ist daher mit Werten $0 \le (E_C - E^0 - \lambda)^2 / 4q\lambda \le 0,125$ vernachlässigbar für y(T = 0 K).

Der y-Achsenabschnitt in Gleichung (5.4) erfordert eine Modifizierung entsprechend der Temperaturabhängigkeit der Fermienergie $E_F = E_{HOMO} + kT \ln(N_V / N_A)$ [108] mit der effektiven Zustandsdichte im Valenzband N_V und führt zu

$$y(T=0K) = \frac{E_C - E_{HOMO}}{q}$$
 (5.7)

In Gleichung (5.7) drückt E_{HOMO} das der Valenzbandkante entsprechende Energieniveau des höchsten besetzten Molekülorbitals (highest occupied molecular orbital) aus.

Folglich definiere ich $E_C - E_{redox}$ in Gleichung (5.6) und $E_C - E_{HOMO}$ in Gleichung (5.7) als Referenzenergien der entsprechenden Rekombinationsprozesse. Für das Redoxniveau des I⁻/I₃⁻-Redoxsystem existiert der Literaturwert $E_{redox} = -4,95$ eV [61] gegenüber Vakuum. Die Energie E_{HOMO} für den Lochleiter MeO-Spiro-TAD in Lösung wurde in selbst durchgeführten Messungen mit Hilfe von Cyclovoltammetrie auf - 4,8 eV gegenüber Vakuum bestimmt. Obwohl die Position des HOMO im Festkörper davon leicht abweichen könnte, schätze ich den theoretischen Unterschied zwischen E_{HOMO} in der Festkörper-FSSZ und E_{redox} in der Elektrolyt-FSSZ auf ca. 0,2 eV ab.

Abbildung 5.5 zeigt die experimentellen Daten der temperaturabhängigen V_{oc} -Messungen. Die ebenfalls eingezeichnete Extrapolation von V_{oc} zum Maximalwert bei T = 0 K ergibt $V_{oc,max}^{Fk} \approx 1,0$ V für die Festkörperzelle und $V_{oc,max}^{El} \approx 1,2$ V für den Fall der Elektrolytzelle. Durch Multiplikation mit q resultieren daraus die Referenzenergien $E_r^{Fk} \approx 1,0$ eV und $E_r^{El} \approx 1,2$ eV, die um etwa $\Delta E_r \approx 0,2$ eV voneinander abweichen.

Die experimentelle Bestimmung der Referenzenergie erfordert Extrapolation über einen weiten Temperaturbereich. Zusätzlich erweist sich E_{redox} nach der Nernstschen Gleichung (2.4) als temperaturabhängig, was sich in einem Unterschied in E_{redox} von ungefähr 0,06 eV über den extrapolierten Temperaturbereich widerspiegelt. Der geschätzte, aus diesen beiden Ursachen resultierende Fehler beträgt $\pm 0,1$ eV. Trotz dieses Fehlers läßt sich aus Abbildung 5.5 klar erkennen, daß die zu der Elektrolyt- und Festkörperzelle gehörenden Geraden auf unterschiedliche Werte extrapolieren. Die Übereinstimmung von $\Delta E_r \approx 0,2$ eV aus Experiment und den einzelnen Werten für $E_{redox} = -4,95$ eV und $E_{HOMO} = -4,8$ eV ist darüber hinaus gegeben und bestätigt die Meßwerte.



Abbildung 5.5: Leerlaufspannung V_{oc} aufgetragen über die Temperatur T für Elektrolyt- und Festkörper-FSSZ. Der y-Achsenabschnitt ergibt die Referenzenergie E_r . Die größere Steigung der zur Festkörper-FSSZ gehörenden Geraden deutet eine höhere Rekombinationswahrscheinlichkeit in diesem Bauelement an.

6 Frontkontaktvariation

Dieses Kapitel geht auf die grundsätzliche Bedeutung der eingebauten Spannung für die Funktionsweise der FSSZ ein. Ziel dabei ist es, durch Variation des Frontkontakts eine Variation der eingebauten Spannung herbeizuführen. Im Einklang von Experiment und Modell zeige ich, inwiefern sich das Material und damit die Austrittsarbeit der Frontelektrode auf die Leerlaufspannung und den Füllfaktor auswirkt.

6.1 Modell zum Einfluß der eingebauten Spannung auf den Füllfaktor

Entsprechend des Banddiagramms der FSSZ kann eine bei höheren Spannungen V mögliche Potentialbarriere für Elektronen aus dem TiO₂ in Richtung Frontelektrode zu einer Verschlechterung des Füllfaktors der I/V-Kennlinie führen. Die Höhe der Barriere $q(V-V_{bi}^{0})$ sollte zumindest teilweise von der eingebauten Spannung V_{bi}^{0} im Gleichgewicht abhängen, die sich nach Gleichung (5.2) aus Elektronenaffinität bzw. Austrittsarbeit des Materials der Frontelektrode E_w (in Gleichung (5.2) für den Spezialfall einer SnO₂:F-Elektrode mit χ_{SnO2} bezeichnet) bestimmt. Unter der Annahme, daß sich eine Variation des Frontkontaktmaterials nicht auf den Spannungsabfall V_{if} über die TiO₂/Elektrolyt-Grenzfläche auswirken sollte, erhöht sich demnach V_{bi}^{0} linear mit abnehmenden E_w . Parallel zur Zunahme von V_{bi}^{0} erwarte ich für einen bestimmten Spannungswert V eine geringer ausgebildete Elektronenbarriere $q(V-V_{bi}^{0})$.

Im folgenden soll ein einfaches Modell erstellt werden, welches quantitativ den Einfluß der Austrittsarbeit E_w der Frontelektrode auf die Kennlinie und speziell auf den Füllfaktor *FF* der FSSZ darstellt. Der dafür relevante Teil der FSSZ wird in einem vereinfachten Ersatzschaltbild bestehend aus zwei gegeneinander geschalteten Dioden wie in Abbildung 6.1 dargestellt. Parallel zum TiO₂/Farbstoff/Elektrolyt-Kontakt befindet sich die Stromquelle, da einfallende Photonen im Farbstoff den eigentlichen Photostrom generieren.



Abbildung 6.1: Ersatzschaltbild der FSSZ, das für die Modellierung des Einflusses des Frontkontaktmaterials auf den Füllfaktor der I/V-Kennlinie herangezogen wird. Eine Schottkydiode in Sperrichtung symbolisiert den TCO/TiO₂-Kontakt. Der Photostrom entsteht im Farbstoff, weshalb sich die eingezeichnete Stromquelle der Solarzelle parallel zum TiO₂/Farbstoff/Elektrolyt-Kontakt befindet.

Ein in Sperrichtung geschalteter Schottky-Kontakt repräsentiert den Übergang Frontelektrode/TiO₂. Charakteristisch für den Kontakt ist die Schottkybarrierenhöhe Φ_b . Unter der Annahme von thermionischer Emission als dominierender Transportmechanismus für Elektronen über den Kontakt [109] berechnet sich die entsprechende Stromdichte *J* aus

$$J = J_{0S} \left[1 - \exp\left(\frac{q\Delta V_l}{kT}\right) \right], \tag{6.1}$$

wobei $J_{0S} = A * T^2 \exp(-\Phi_b/kT)$ die Sperrsättigungsstromdichte mit der Richardson Konstanten A^* ausdrückt, und sich der Spannungsabfall ΔV_l am SnO₂:F/TiO₂-Kontakt gemäß Abbildung 6.2 definiert. Bei Stromfluß in Durchlaßrichtung der Schottkydiode (Abbildung 6.2 (A)) muß demnach ΔV_l positiv, in Sperrichtung (Abbildung 6.2 (C)) negativ sein.

Um Kontinuität des Stromflusses zu gewährleisten, fließt der gleiche Strom J auch durch die photovoltaisch aktive Diode der FSSZ, dem TiO₂/Farbstoff/Elektrolyt-Kontakt

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - J_{sc} \quad .$$
(6.2)

Hierbei drückt J_0 die Sperrsättigungsstromdichte, *n* die Idealität der Diode und J_{sc} die Kurzschlußstromdichte aus. Löst man nun Gleichung (6.1) und (6.2) nach ΔV_l bzw. *V* auf, so berechnet sich die an den äußeren Kontakten gemessene Spannung $V_{ext} = V - \Delta V_l$ für alle Stromdichten *J* mit $J_{0S} > J > -J_{sc} - J_0$ aus den beiden Einzelspannungen zu

$$V_{ext} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J}{J_0} + \frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right) - \frac{kT}{q} \ln \left(-\frac{J}{J_{0s}} + 1 \right).$$
(6.3)



Abbildung 6.2: Stromfluß im Fall des Modells zweier gegeneinander geschalteter Dioden. (A) J fließt in Durchlaßrichtung der Schottkydiode, hier ist die Größe ΔV_l positiv definiert. (B) Unter Leerlaufbedingung fließt kein Strom. (C) J fließt in Sperrichtung der Schottkydiode, ΔV_l ist negativ definiert.

Mit Hilfe von Gleichung (6.3) berechne ich die in Abbildung 6.3 (a) dargestellten *I/V*-Kurven für drei verschieden hohe Schottkybarrieren $\Phi_b = 0.5$ eV, 0.6 eV und 0.65 eV. Im Fall der zweiten Diode (TiO₂/Elektrolyt-Kontakt) werden dazu die Werte $J_0 = 1.6 \times 10^{-7} \text{ mAcm}^{-2}$, $J_{sc} = 40 \text{ mAcm}^{-2}$ und n = 1.5 verwendet, für die Schottkydiode ergibt sich eine Richardson Konstante von $A^* = 670 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$ entsprechend der effektiven Elektronenmasse m_e^* eines Elektrons im TiO₂ von $m_e^* = 5.6 m_e$ [110,111]. Die Annahme der beiden Stromdichten J_{sc} und J_0 beruht dabei auf ca. vier mal höheren Werten als die typisch gemessenen, da sich der Elektronenstrom auf die Kontaktfläche des SnO₂:F/TiO₂-Übergangs beschränkt.

Abbildung 6.3 (a) zeigt, daß sich die zunehmende Barriere Φ_b tatsächlich auf den Füllfaktor *FF* auswirkt. Je höher Φ_b ist, desto eher knickt die Kennlinie ab und desto eingewölbter erscheint ihre Form. Die Punkte A, B und C sind Spannungswerten zugeordnet, die den Situationen in Abbildung 6.2 (A), (B) und (C) entsprechen. Die Leerlaufspannung V_{oc} hingegen liegt unabhängig von Φ_b für alle drei Kurven bei demselben Wert. Folglich wirkt sich die Austrittsarbeit der Frontelektrode nicht auf V_{oc} aus. Der aus den Kennlinien bestimmte Füllfaktor *FF* ist in Abbildung 6.3 (b) über Φ_b aufgetragen, wozu ich noch weitere Kennlinien als die in Abbildung 6.3 (a) dargestellten berechnete. Darin erkennt man, daß sich für Schottkybarrieren $\Phi_b > 0,6$ eV der Füllfaktor sehr schnell verschlechtert, unterhalb einer Barrierenhöhe von ungefähr 0,6 eV bleibt er dagegen nahezu konstant. Für eine FSSZ mit einem Füllfaktor *FF* von mindestens 70 % gilt demnach eine Barrierenhöhe Φ_b von ca. 0,6 eV als kritische Grenze. Eine genauere Diskussion der Auswirkung von E_w auf *FF* und V_{oc} erfolgt im Diskussionsteil dieses Kapitels. Zunächst möchte ich das entwickelte Modell im Experiment verifizieren.



Abbildung 6.3: (a) I/V-Kennlinien modelliert mit Gleichung (6.3) für Schottkybarrieren $\Phi_b = 0,5, 0,6$ und 0,65 eV. Die Leerlaufspannung V_{oc} hängt dabei nicht von Φ_b ab, der Füllfaktor hingegen verschlechtert sich mit zunehmender Barriere. Am Punkt A fließen photogenerierte Elektronen aus dem TiO₂ in den Frontkontakt, am Punkt B ist die Flußrichtung genau umgekehrt. Punkt B repräsentiert Leerlaufbedingungen, d.h. kein Stromfluß über den Frontkontakt. (b) Abhängigkeit des Füllfaktors FF mit zunehmender Barrierenhöhe Φ_b . Für Werte $\Phi_b < 0,6$ eV bleibt FF nahezu konstant.

6.2 Variation des Materials der Frontelektrode

Der Einfluß der eingebauten Spannung V_{bi}^{0} im Gleichgewicht wird in der Literatur meines Wissens nach ausschließlich in Hinsicht auf die Leerlaufspannung V_{oc} der FSSZ diskutiert [94,104]. Pichot et al. [104] zeigen in einem Experiment, daß sich V_{oc} in Farbstoffsolarzellen mit Frontkontakten aus verschiedenen Materialien nur unwesentlich verändert. In ihren Untersuchungen gehen sie von einer Abhängigkeit der eingebauten Spannung V_{bi}^{0} von der Austrittsarbeit der Frontelektrode aus. Im folgenden Experiment möchte ich auf die Bedeutung von V_{bi}^{0} für die komplette Solarzelle eingehen und mich nicht ausschließlich auf V_{oc} beschränken.

Um die generell ungeklärte Rolle der eingebauten Spannung in Solarzellen zu analysieren, ist es mein Ziel, entsprechend der linearen Modelle (Gleichung (2.30)) durch Änderung der Austrittsarbeit E_w , die Schottkybarrierenhöhe Φ_b und schließlich $V_{bi}^{\ 0}$ zu manipulieren. Dazu stelle ich FSSZs mit verschiedenen Frontelektroden her, wie in Abbildung 6.4 dargestellt. Zur Verfügung stehen Aluminium (Al), Gold (Au), Aluminium dotiertes Zinkoxid (ZnO:Al) und das standardmäßig verwendete Fluor dotierte Zinnoxid (SnO₂:F).



Abbildung 6.4: Aufbau der FSSZ unter Verwendung der verschiedenen Frontkontaktmaterialien Al, Au, ZnO und SnO₂. Die Beleuchtung in diesem Bauelement findet durch die semitransparente Rückelektrode und das Elektrolytvolumen statt.

Der Literaturwert der Austrittsarbeit von SnO₂:F beträgt $E_w \approx 4.8$ eV [112]. Im Vergleich dazu liegt der Wert für Au mit $E_w \approx 5.1$ eV [113] leicht darüber und der für Al mit $E_w \approx 4.3$ eV [113] deutlich darunter. Der Wert der Austrittsarbeit für ZnO:Al kann nicht einfach aus der Literatur übernommen werden, da es sich um ein spezielles, bei Temperaturen *T* oberhalb 450°C gesputtertes Substrat handelt. Aus selbst durchgeführter UV-Photonen Spektroskopie (s. Abbildung A.1 in Anhang A) und zusätzlichen Transmissionsmessungen zur Bestimmung der Bandlücke, ergibt sich eine um ca. 0,9 eV höhere Austrittsarbeit für das ZnO:Al als für das SnO₂:F. Damit liegt der experimentelle Rahmen in der Gesamtvariation von E_w bei ca. 1,4 eV.

Eine Beleuchtung der Solarzellen durch den Frontkontakt scheidet aufgrund der zum Teil nicht transparenten Materialien aus. Während Ref. [104] eine rechtwinklige Anordnung von sensibilisierter TiO₂-Schicht und Pt-Rückelektrode verwendet, beleuchte ich die auf herkömmliche Weise sandwichartig aufgebaute FSSZ durch eine mit nur 5 nm Pt bedampfte TCO-Rückelektrode.



Abbildung 6.5: Experimentell bestimmte I/V-Kennlinien (offene Kreise) von FSSZs mit den unterschiedlichen Frontkontaktmaterialien Al, Au, ZnO:Al und SnO₂:F. Der Füllfaktor verschlechtert sich mit steigender Austrittsarbeit E_w . Zur Bestimmung der Schottkybarriere werden die experimentellen Kennlinien dem im vorherigen Abschnitt erarbeiteten Modell angepaßt (durchgezogene Linien).

Abbildung 6.5 zeigt die I/V-Kennlinien der Bauelemente unter Verwendung der vier verschiedenen Frontkontakte (offene Kreise). Die Ursache des relativ geringen Kurzschlußstroms J_{sc} liegt in der semitransparenten Rückelektrode, die einen großen Anteil der einfallenden Photonen absorbiert. Der aus dem Modell vorhergesagte Einfluß auf den Füllfaktor bestätigt sich. Es ist deutlich zu erkennen, daß mit ansteigender Austrittsarbeit E_w der Füllfaktor sinkt, und sich eine eingewölbte Kennlinie entwickelt. Der Al-Kontakt fällt dabei etwas aus der Reihe, da der dazugehörige Füllfaktor der Theorie nach eigentlich einen Maximalwert besitzen sollte, in Realität allerdings unterhalb des SnO₂:F-Bauelements liegt. In der Kennlinienform der Al-FSSZ kann man ebenso wie beim SnO₂:F keine Einwirkung einer Schottkybarriere entdecken. Der schlechtere Füllfaktor des Al-Bauelements ist ausschließlich auf einen Serienwiderstand R_s zurückzuführen. Der große Wert für R_s entsteht während der FSSZ-Präparation, da hier Temperaturen *T* bis zu 500°C auftreten, und sich auf dem unedlen Aluminium eine Oxidschicht ausbildet, die den entsprechend hohen Serienwiderstand verursacht.

Ein mit der Austrittsarbeit konsistentes Verhalten läßt sich auch in der Leerlaufspannung beobachten. Mit abnehmendem E_w der Elektrode steigt V_{oc} von einem Wert $V_{oc} \approx 0,66$ V für ZnO:Al über $V_{oc} \approx 0,70$ für Au und $V_{oc} \approx 0,72$ V für SnO₂:F auf $V_{oc} \approx 0,75$ V für Al an, die einzelnen Werte sind in Tabelle 6.1 noch einmal zusammenfassend dargestellt. Insgesamt liegt ein Spannungsanstieg von 0,09 V über die Differenz der Austrittsarbeiten ΔE_w vor.

Tabelle 6.1: Gegenüberstellung aller Werte für die Austrittsarbeit E_w , die Leerlaufspannung V_{oc} und die aus den Anpassungen in Abbildung 6.5 gewonnene Schottkybarriere Φ_b der Bauelemente mit den verschiedenen Frontkontaktmaterialien.

| Kontaktmaterial | E_w (eV) | V_{oc} (V) | $\Phi_b(\mathrm{eV})$ |
|---------------------|------------|--------------|-----------------------|
| Al | 4,3 | 0,75 | ≤0,5 |
| SnO ₂ :F | 4,8 | 0,72 | ≤0,6 |
| Au | 5,1 | 0,7 | 0,7 |
| ZnO:Al | 5,7 | 0,66 | 1,1 |

Die zu den unterschiedlichen Frontkontakten gehörigen Kennlinien aus Abbildung 6.5 passe ich mit dem Zwei-Diodenmodell an. Dazu löse ich Gleichung (6.1) nach ΔV_l und Gleichung (6.2) nach V auf und addiere die beiden Teilspannungen zu einer Gesamtspannung, die sich in Abhängigkeit der durch das Bauelement fließenden Stromdichte J berechnen läßt. Aus den jeweiligen Anpassungen an die experimentellen Daten bestimme ich die entsprechenden Energiebarrieren. Für eine gute Anpassung müssen dabei die auftretenden Serien- und Parallelwiderstände R_s und R_p Berücksichtigung finden. Im Falle der zum Al-Frontkontakt gehörigen Kennlinie liegt ein sehr

hoher Serienwiderstand $R_s \approx 30 \ \Omega \text{cm}^2$ vor, bei den übrigen Bauelementen befindet er sich im Bereich $R_s \approx 10 \ \Omega \text{cm}^2$. Der Wert für den Parallelwiderstand beträgt für alle Zellen $R_p \approx 5 \times 10^4 \ \Omega \text{cm}^2$. Abbildung 6.5 stellt die erhaltenen Anpassungen als durchgezogene Linien dar. Allgemein liegt gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment vor, im Fall von Au steigt die Stromdichte im Bereich $V > V_{oc}$ jedoch weiterhin experimentell an, obwohl die Schottkydiode hier sperren müßte. Als Ursache dafür kann man sicherlich Tunnelströme durch die Barriere anführen, die in der Theorie nicht berücksichtigt wurden, und auf die ich in der Diskussion des Dunkelstroms am Ende des Kapitels genauer eingehen werde. Aus den Anpassungen läßt sich sowohl für den Standard-SnO₂:F-Kontakt mit einer Schottkybarriere $\Phi_b \leq 0,6$ eV als auch für die zur Al-Elektrode gehörige Barriere mit $\Phi_b \leq 0.5$ eV nur eine obere Grenze festlegen, ein noch kleineres Φ_b resultiert in keiner weiteren Verbesserung des Füllfaktors. Die Barrieren für den Au- und den ZnO:Al-Frontkontakt liegen mit Werten von $\Phi_b \approx 0.7 \text{ eV}$ (Au) und $\Phi_b \approx 1,1$ eV (ZnO:Al) entsprechend der Erwartung über dem der Standardelektrode. Einer Gesamtdifferenz der Austrittsarbeiten $\Delta E_w \approx 1.4$ eV steht folglich eine Differenz in den Schottkybarrieren $\Delta \Phi_b \approx 0.6$ eV gegenüber. Zur besseren Übersicht gibt Tabelle 6.1 eine Gegenüberstellung aller Werte für die Austrittsarbeiten E_w , die Leerlaufspannungen V_{oc} und die Schottkybarrieren Φ_b der Bauelemente mit den jeweiligen Frontkontaktmaterialien.

6.3 Diskussion

Wie bereits im vorherigen Kapitel angesprochen, existiert eine kontroverse Diskussion bezüglich des Einflusses der eingebauten Spannung V_{bi} und damit der Austrittsarbeit der Frontelektrode. Schwarzburg und Willig [94] sehen in V_{bi} eine für die Funktion der FSSZ elementare, für die Ladungstrennung im Bauelement verantwortliche Größe und geben damit die Grundlage des sog. "Junction Models". Während Elektronen im feldfreien TiO₂ immer zusammen mit ihrer Bildladung im Elektrolyt diffundieren, können die beiden Ladungen nur im elektrischen Feld am SnO₂:F-Kontakt getrennt werden, der Gradient im chemischen Potential reicht dafür nicht aus. Die eingebaute Spannung V_{bi} setzt dementsprechend ein oberes Limit für die erreichbare Leerlaufspannung V_{oc} . Diesem Ansatz gegenüber steht das sog. "kinetische Modell", das von mehreren Gruppen [68,104,114,115,116,117] entwickelt wurde und eigentlich eher ein gemeinsames Verständnis der FSSZ als ein ausgearbeitetes Modell darstellt. Der Antrieb der Elektronen liegt darin in einem Gradienten im Ferminiveau, der aufgrund der höheren Elektronendichte im TiO₂ verglichen zur Frontelektrode auftritt. Dieser Gradient im Ferminiveau besteht wegen der elektrostatischen Abschirmung des Elektrolyten beinahe ausschließlich aus einem Gradienten im chemischen Potential. Das theoretische Limit für V_{oc} stellt in diesem Fall die Differenz der Leitungsbandkante im TiO₂ und des Redoxniveaus im Elektrolyt dar.

Die schwache experimentelle V_{oc} -Abhängigkeit von E_w in Abbildung 6.5 (a) steht in Einklang mit Ref. [104], worin kein Einfluß der verschiedenen Frontelektroden aus ITO, SnO₂, Au und Pt auf Voc festgestellt wird. Einem Unterschied in den Austrittsarbeiten ΔE_w von ungefähr 1,4 eV in meinen Messungen steht lediglich der geringe Unterschied $\Delta V_{oc} = 0,09$ V gegenüber. Damit bleibt definitiv auszuschließen, daß V_{bi} die Leerlaufspannung V_{oc} bestimmt. Bei $\Delta V_{oc} \approx 0,09$ V könnte es sich um zufällige Schwankungen und Ungenauigkeiten handeln, wie sie auch in Ref. [104] auftreten ($\Delta V_{oc} \approx 0.05-0.06$ V, einschließlich der Pt-FSSZ wären es sogar bis zu 0.18 V). Da die Zunahme von V_{oc} allerdings konform mit abnehmendem E_w geht, scheint ein gewisser Zusammenhang zwischen der eingebauten Spannung Vbi am SnO2:F/TiO2-Kontakt und der Leerlaufspannung der FSSZ zu bestehen, wenn auch nur von geringer Bedeutung. In einer zweidimensionalen numerischen Simulation einer FSSZ zeigen Ferber und Luther [103], daß schon $V_{bi} = 0,48$ V für eine Leerlaufspannung $V_{oc} = 0,78$ V ausreicht. Dies steht nicht im Widerspruch zu den vorliegenden Ergebnissen, da auch ich V_{bi} nicht als V_{oc}-limitierend betrachte, sondern wie bereits oben erwähnt die Energiedifferenz zwischen TiO₂-Leitungsbandkante und Redoxenergie des Elektrolyts, d.h. $V_{oc} < V_{bi}^{0} + \Delta E_C$.

In Abbildung 6.5 (a) wirkt sich die Barrierenhöhe Φ_b signifikant auf den Füllfaktor *FF* und damit auf die Form der *I/V*-Kennlinie aus. Elektroden mit kleinen Austrittsarbeiten führen zu einer großen eingebauten Spannung V_{bi} und kleineren Schottkybarrieren Φ_b , so daß sich erst bei hohen Spannungen *V* eine Energiebarriere für Elektronen aufbaut und *FF* kaum merklich beeinträchtigt wird. Referenz [103] und [118] bestätigen einen ähnlichen Trend. Für eine sinkende eingebaute Spannung von $V_{bi} = 0,66$ V nach $V_{bi} = 0,48$ V beginnt der Füllfaktor ebenfalls zu sinken. Weitere Untersuchungen zur Auswirkung der eingebauten Spannung V_{bi} auf den Füllfaktor liegen meines Wissens in der einschlägigen Literatur nicht vor. Die in Abbildung 6.3 (a) und (b) dargestellte Simulation weist darauf hin, daß eine maximale Schottkybarrierenhöhe von $\Phi_b \approx 0.6$ eV bei der Wahl des TCO als Frontelektrode nicht überschritten werden sollte. Zieht man den im Gleichgewichtsbanddiagramm anschaulichen Zusammenhang

$$\Delta E_C + qV_{bi}^0 = E_C - E_{redox} \tag{6.4}$$

mit der Leitungsbanddiskontinuität ΔE_C in Betracht, so schätze ich die für einen guten Füllfaktor notwendige untere Grenze der eingebauten Spannung V_{bi}^{0} auf ca. 0,6 V, wobei ich ΔE_C mit Φ_b identifiziere. Die aus der Anpassung (Abbildung 6.5 (b)) resultierende Schottkybarriere $\Phi_b \approx 0,6$ eV für das standardmäßig verwendete SnO₂:F-Bauelement ergibt im Rahmen der Meßungenauigkeit diese untere Grenze $V_{bi}^{0} \approx 0,6$ V, weshalb sich SnO₂:F für die FSSZ sehr gut eignet. Die eingebaute Spannung V_{bi}^{0} der FSSZ liegt damit zwischen den beiden Angaben von Ref. [88] und [94] und auch innerhalb des bei Ferber und Luther [103] angegebenen Bereichs.

Wie bereits in der Theorie zum Schottkykontakt bemerkt, tritt eine direkte Proportionalität der Schottkybarriere zum Wert E_w des Metalls in Realität nicht auf. Der wahre Zustand liegt irgendwo zwischen einem Schottky- und einem Bardeenkontakt und kann in der Regel durch einen linearen Zusammenhang beschrieben werden (s. Kapitel 2). Abbildung 6.6 stellt die aus den Experimenten bestimmte Schottkybarrierenhöhe Φ_b der jeweiligen Austrittsarbeit des Metalls bzw. des Oxids gegenüber. Es läßt sich näherungsweise ein lineares Verhalten beobachten. Die ebenfalls eingezeichnete lineare Anpassung an die gemessenen Daten ergibt eine Steigung $c_1 = 0,43$. Dieser Wert muß allerdings gleich relativiert werden. Die Anpassung basiert nur auf vier Meßpunkten, von denen die zu $E_w = 4,3$ eV und $E_w = 4,8$ eV gehörigen, wie in Abbildung 6.6 durch die Pfeile angedeutet, nur eine obere Grenze darstellen. Zudem besteht zweifelsfrei ein beträchtlicher und schwer abschätzbarer Fehlerbalken im Fall des ZnO:Al, da die Bestimmung von E_w über zwei Messungen (UPS und Transmission) verläuft und eigentlich nur einen generellen Trend gegenüber E_w der Standardelektrode liefert.



Abbildung 6.6: In einem linearen Modell ist die Schottkybarrierenhöhe Φ_b über die Austrittsarbeit der Metalle bzw. Oxide aufgetragen. Der Wert für Al und SnO₂ stellt nur eine obere Grenze dar, die angepaßte Steigung der Geraden beträgt $c_1 = 0,43$.

Ein Vergleich der in diesem Kapitel bestimmten Barrierenhöhen mit Literaturwerten gestaltet sich schwierig, da nach meinem Kenntnisstand nur ein Meßwert für das TiO₂-Halbleitersystem existiert. Nach Ref. [119] beträgt $\Phi_b = 1,7$ eV für Platin ($E_w \approx$ 5,6 eV) auf TiO₂, gemessen bei Temperaturen T > 320 K. Bei Raumtemperatur sinkt die effektive Barrierenhöhe, eine quantitative Angabe wird allerdings nicht gegeben. Um dennoch einen Vergleich zur Literatur zu ziehen, erscheint der indirekte Weg über das Prinzip der Transitivität als einzige Möglichkeit. Peanasky und Drickamer [120] bestimmen für den Au/ZnO-Kontakt eine Schottkybarriere von $\Phi_b = 0,67$ eV. Entsprechend dem Transitivitätsprinzip müßte sich ein dazu vergleichbarer Wert aus der Subtraktion der Barrieren $\Phi_b(Au/ZnO) \approx \Phi_b(Au/TiO_2) - \Phi_b(ZnO/TiO_2)$ ergeben. Da sich mit den oben angegebenen Werten allerdings ein negatives $\Phi_b(Au/ZnO)$ berechnet, gleichbedeutend einem ohmschen Kontakt, ziehe ich die Schlußfolgerung, daß die Austrittsarbeit von ZnO eigentlich unterhalb der von Au liegen sollte. Diese Möglichkeit liegt insofern nahe, da E_w von ZnO nur relativ zu SnO₂ und nicht zu Au gemessen wurde. Für den Fall Al auf ZnO existiert laut Literatur [121] tatsächlich keine Schottkybarriere, d.h. $\Phi_b = 0$, was zumindest qualitativ die von mir bestimmten Barrierenangaben des Al/TiO2- und des ZnO/TiO2-Kontakts bestätigt. Ich möchte an dieser Stelle ausdrücklich betonen, daß eine Messung der Schottkybarriere Φ_b nicht die Absicht des durchgeführten Experiments ist. Vielmehr verifiziere ich den ganz wesentlichen Zusammenhang zwischen der eingebauten Spannung V_{bi}^{0} einer FSSZ im Gleichgewicht und dem zur Kennlinie des Bauelements gehörigen Füllfaktor. Wichtig dafür ist nur die relative Lage der Austrittsarbeiten von Al, Au und ZnO in bezug auf SnO₂, was aus den Literaturwerten bzw. der UPS-Messung eindeutig hervorgeht. Nach den oben angestellten Überlegungen bezüglich der Transitivität liegt E_w von ZnO entgegen Abbildung 6.6 wahrscheinlich unterhalb des Werts von Au. Dies widerspricht nicht dem experimentellen Ergebnis einer höheren Schottkybarriere des ZnO/TiO₂-Kontakts im Vergleich zum Au/TiO₂-Übergang, da Φ_b nur teilweise aus der Austrittsarbeit resultiert, tatsächlich aber eine Barriere für den Ladungstransfer über einen Kontakt bestimmter grenzflächenspezifischer Eigenschaften darstellt.

Dieses Kapitel behandelt ausschließlich experimentelle und simulierte *I/V*-Kennlinien unter Beleuchtung, da hier die Schottkydiode vorwärts gepolt ist. Im Dunkelfall würde die rückwärts gepolte Schottkydiode die dann vorwärts gepolte TiO₂/Elektrolyt-Diode komplett sperren. Tatsächlich tritt jedoch im Dunkeln ein exponentieller Strom-Spannungs-Zusammenhang auf [122], den ich anhand drei verschiedener Mechanismen erklären möchte.

(i) Für Spannungen $V > V_{bi}^{0}$ bildet sich analog zu Abbildung 5.4 (b) die Schottkybarriere in Form einer Potentialspitze aus, durch die quantenmechanisches Tunneln von Elektronen auftreten kann. Der Tunneleffekt an dieser Stelle muß hinsichtlich Inhomogenitäten in der Schottkybarriere Φ_b diskutiert werden. Abbildung 5.4 (b) zeigt die eindimensionale, räumlich durchschnittliche Situation der elektronischen und thermodynamischen Eigenschaften des Kontakts. Beim eingezeichneten Φ_b handelt es sich um einen Durchschnittswert, von dem das tatsächliche Φ_b entlang der zweidimensionalen Kontaktfläche abweicht. Werner und Rau [123] geben für das Metall/Silizium-System verschiedene Gründe solcher Inhomogenitäten im Potential an. Im System der FSSZ dürften vor allem Grenzflächenrauhigkeiten und unterschiedliche räumliche Strukturen am Kontakt der einzelnen TiO₂-Kolloide mit der Frontelektrode in einer vom Elektrolyt durchtränkten Umgebung eine entscheidende Rolle spielen. Zur Zeit existieren zwei Ansätze zur Modellierung des Stromtransports über eine inhomogene Schottkybarriere [123]. Der erste Ansatz [124,125,126] geht von einer kontinuierlichen gaussförmigen Barrierenverteilung aus und modelliert den Stromtransport in einer eindimensionalen Parallelschaltung verschiedener Barrierenhöhen. Da dieses Modell nicht wirklich die dreidimensionale Realität widerspiegelt, fokussiert der zweite Ansatz [127,128] auf ein spezifisches geometrisches Modell und gibt dazu eine

numerische oder analytische Lösung. Insgesamt läßt sich herausstellen, daß Inhomogenitäten in Φ_b den Dunkelstrom in der FSSZ beeinflussen, der vorwiegend über Stellen einer besonders niedrigen Φ_b fließen bzw. tunneln wird.

(ii) Die Injektion von Elektronen erfolgt in Oberflächenzustände des TiO_2 . Anschließende Rekombination von dort aus mit den I_3 -Rekombinationspartnern im Elektrolyt führt zum Stromfluß, der exponentielle Anstieg findet in der exponentiellen Zustandsverteilung der TiO₂-Oberfläche seine Ursache.

(iii) Der Elektrontransport findet an Stellen fehlender TiO_2 -Bedeckung direkt aus dem TCO-Frontkontakt in den Redoxelektrolyt statt. Die exponentiell verlaufende Butler-Volmer-Gleichung (2.15) beschreibt diese Situation.

Alle drei zuvor genannten Mechanismen bieten eine Erklärung für die real auftretenden Dunkelkennlinien. Einen zusätzlichen Erklärungsversuch geben Pichot und Gregg [104]. Demnach wäre eine Modifizierung der Metall- bzw. TCO/TiO₂-Grenzfläche durch die im hohen elektrischen Feld (bis zu 10^6 V/cm) beinhaltete freie Energie möglich. Reduzierung des TiO₂ und Einbringen von Li⁺ zur Neutralisation der resultierenden Ladung könnte die Barriere vermindern. Auch das Aufladen von Oberflächenzuständen hätte einen ähnlichen Effekt. Anhand der experimentellen Daten kann leider keine quantitative Aussage über den Einfluß der einzelnen Effekte getroffen werden, wahrscheinlich ist, daß ein Zusammenspiel aller Ansätze in der Praxis zutrifft.
7 Wechselstromcharakterisierung der FSSZ

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Admittanz der FSSZ. Im Fall der Elektrolyt-FSSZ tritt eine Diffusionsadmittanz auf, während die Festkörper-FSSZ einen induktiven Effekt aufgrund von Leitfähigkeitsmodulation offenbart. Zusätzliche Untersuchungen an Zellen mit unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen der Redoxspezies geben Anzeichen für ambipolare Diffusion von Elektronen im TiO₂ und den Ionen des Elektrolyts.

7.1 Die Diffusionsadmittanz

Der Mechanismus der Diffusionsadmittanz soll im folgenden anhand einer pn-Diode erklärt werden. Der Zusammenhang zwischen Elektroneninjektion in die Basis einer pn-Solarzelle, hervorgerufen durch eine kleine Wechselspannung $\delta V(t)$, und dem dazugehörigen diffusiven Wechselstromanteil $\delta I(t)$ beschreibt die Diffusionsadmittanz Y_{diff} . Vernachlässigt man die geringe Transportzeit durch die Raumladungszone, moduliert das Wechselspannungssignal $\delta V(t)$ ohne Verzögerung die Ladungsträgerkonzentration am Rand der Raumladungszone zur Basis des pn-Übergangs. Von dort diffundieren die Elektronen in die Basis, wo sie anschließend rekombinieren. Dem Rekombinationsstrom nach der Diffusion entspricht die Wechselstromantwort $\delta I(t)$. Durch die Diffusionsdauer verzögert sich der Strom in bezug auf das Spannungssignal, was in einer Phasenverschiebung zwischen $\delta V(t)$ und $\delta I(t)$ und somit in einem kapazitiven Anteil von Y_{diff} resultiert. Eine klassische Kapazität wie in einem Plattenkondensator mit sich gegenüberliegenden Ladungen liegt nicht vor, da Majoritätsladungsträger die injizierten Minoritäten abschirmen.

Die mathematische Herleitung der Diffusionsadmittanz beruht auf der zeitabhängigen Diffusionsgleichung

$$\frac{d(\Delta n(x,t))}{dt} = D_n \frac{d^2(\Delta n(x,t))}{dx^2} - \frac{\Delta n(x,t)}{\tau} , \qquad (7.1)$$

mit der Überschußladungsträgerdichte $\Delta n(x,t)$, der Diffusionskonstanten für Elektronen D_n und der Elektronenlebensdauer τ . Die Lösung dieses Problems geht auf Shockley

[129] zurück, eine gute Übersicht dazu gibt Ref. [130]. Die Diffusionsadmittanz der Basis ergibt sich dementsprechend zu

$$Y_{diff} = \frac{q^2}{kT} \frac{D_B}{L_B^*} n_0 \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \frac{\frac{S_B L_B^*}{D_B} \cosh\left(\frac{W_B}{L_B^*}\right) + \sinh\left(\frac{W_B}{L_B^*}\right)}{\frac{S_B L_B^*}{D_B} \sinh\left(\frac{W_B}{L_B^*}\right) + \cosh\left(\frac{W_B}{L_B^*}\right)}.$$
(7.2)

In Gleichung (7.2) steht S_B für die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit an der Basisrückseite, W_B für die Dicke der Basis und D_B für die Diffusionskonstante der Elektronen in der Basis. Die komplexe Diffusionslänge in der Basis $L_B^* = L_B (1 + i\omega\tau)^{1/2}$, mit der effektiven Diffusionslänge der Elektronen L_B , hängt von der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ ab.

7.2 Die Diffusionsadmittanz in der Farbstoffsolarzelle

An dieser Stelle möchte ich das Prinzip der Diffusionsadmittanz auf die FSSZ übertragen. Dem klassischen pn-Übergang entspricht hier der TCO/TiO₂-Kontakt. Eine an die FSSZ angelegte Spannung V kontrolliert via Ladungsträgerinjektion die Konzentration der Überschußladungsträger Δn im TiO₂. Wie bereits erwähnt, findet der Ladungsträgertransport im TiO₂ in Abwesenheit eines elektrischen Feldes statt, d.h. Diffusion stellt den hauptsächlichen Transportmechanismus dar. Analog zur obigen Betrachtung verzögert sich auch in der FSSZ der Diffusionsstrom relativ zur Wechselspannung und verursacht damit das kapazitive Element.

Im Fall der FSSZ tritt eine zusätzliche Randbedingung in Erscheinung. Vereinfacht man wieder die nanoporöse TiO₂-Struktur zu Säulen, so ist die Fläche am Kopf einer Säule sehr klein gegenüber der gesamten Säulenoberfläche. Dieser Situation entspricht eine Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit $S \approx 0$ am Ende der TiO₂-Schicht der Dicke *d*, d.h. die Rekombination an dieser Stelle wird vernachlässigt. Unter Berücksichtigung dieser Randbedingung modifiziert sich Gleichung (7.2) zu

$$Y_{diff} = \frac{q^2}{kT} \frac{D_n}{L_n^*} n_0 \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \tanh\left(\frac{d}{L_n^*}\right), \tag{7.3}$$

mit der Elektronengleichgewichtskonzentration n_0 , der Diffusionskonstanten für Elektronen im porösen TiO₂ D_n und der komplexen Diffusionslänge der Elektronen $L_n^* = L_n (1 + i\omega\tau)^{1/2}$.

7.2.1 Niederfrequenzverhalten

Um einen Ausdruck für Niederfrequenzkapazität und Leitwert zu erhalten, muß Gleichung (7.3) in Real- und Imaginärteil zerlegt werden. Die Zerlegung erfolgt durch eine Reihenentwicklung der Diffusionsadmittanz Y_{diff} in erster Ordnung um $\omega \approx 0$. Aus $Y_{diff} = G_{diff}^{lf} + i\omega C_{diff}^{lf}$, mit den Niederfrequenzleit- und Kapazitätswerten G_{diff}^{lf} bzw. C_{diff}^{lf} , folgt, wie in Anhang B beschrieben

$$G_{diff}^{lf} = \frac{q^2}{kT} \frac{D_n}{L_n} n_0 \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \tanh\left(\frac{d}{L_n}\right)$$
(7.4)

und

$$C_{diff}^{lf} = \frac{q^2}{kT} \frac{L_n}{2} n_0 \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \left(\tanh\left(\frac{d}{L_n}\right) + \frac{(d/L_n)}{\cosh^2(d/L_n)} \right).$$
(7.5)

Aus den Gleichungen (7.4) und (7.5) geht hervor, daß sowohl G_{diff}^{lf} als auch C_{diff}^{lf} von ω unabhängige konstante Werte einnehmen, die exponentiell von der angelegten Spannung V abhängen. Der exponentielle Anstieg ist eindeutig ein Anzeichen für Injektion von Elektronen, weshalb der Begriff Injektionskapazität anstelle von Diffusionskapazität ebenfalls angemessen erscheint.

7.2.2 Hochfrequenzverhalten

Charakteristisch für die Diffusionsadmittanz im hohen Frequenzbereich ist der zu $(\omega)^{1/2}$ proportionale Anstieg des Hochfrequenzleitwerts G_{diff}^{hf} , während der entsprechende Kapazitätswert C_{diff}^{hf} proportional zu $(\omega)^{-1/2}$ abfällt. Die beiden Werte G_{diff}^{hf} und C_{diff}^{hf} ergeben sich zu [130]

$$G_{diff}^{hf} = \frac{q^2}{kT} n_0 \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \sqrt{\frac{D_n}{2}} \sqrt{\omega}$$
(7.6)

und

$$C_{diff}^{hf} = \frac{q^2}{kT} n_0 \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \sqrt{\frac{D_n}{2}} \frac{1}{\sqrt{\omega}} .$$
(7.7)

Für beide Näherungen (7.6) und (7.7) muß zum einen $\omega \tau >> 1$ gelten, zum anderen muß es sich um im Sinne der Diffusion dicke Zellen handeln, d.h. $L_n/d \ll 1$. Um die letztere Annahme zu verifizieren, führt man den Begriff einer ac-Diffusionslänge ein. Für große Frequenzen bestimmt die Kürze der Periode $1/\omega$ die Strecke, die ein Ladungsträger diffundieren kann. Die ac-Diffusionslänge nimmt mit zunehmender Frequenz ab, folglich findet sich immer eine Frequenz, bei der die Diffusionslänge kurz gegen *d* wird.



Abbildung 7.1: Die beiden Diffusionsadmittanzgrößen G_{diff} und C_{diff} aufgetragen über die reduzierte Frequenz ξ_{red} . Die durchgezogenen Linien gehören zum Parameter $\lambda_L = 0, 1$, die gestrichelten Linien zu $\lambda_L = 10$.

Zur graphischen Darstellung der Diffusionsadmittanz schreibe ich Gleichung (7.3) auf dimensionslose Größen um, entsprechend

$$Y_{diff} = K'(V)\sqrt{i\xi_{red} + 1} \tanh\left(\frac{\sqrt{1 + i\xi_{red}}}{\lambda_L}\right),\tag{7.8}$$

worin ξ_{red} die reduzierte Frequenz $\omega \tau$ und *K*' die Amplitude symbolisieren, während die Abkürzung λ_L den Quotienten L_n/d ausdrückt. Abbildung 7.1 zeigt beide Admittanzgrößen für den Parameter $\lambda_L = 0,1$ und $\lambda_L = 10$, als Amplitude wurde *K*' = 1 gewählt. Sowohl G_{diff} als auch C_{diff} erscheinen für reduzierte Frequenzen $\xi_{red} < 1$ frequenzunabhängig, für hohe Frequenzen wird der zu (ω)^{1/2} bzw. (ω)^{-1/2} proportionale Verlauf deutlich.

7.3 Impedanz der Elektrolyt-FSSZ

Die Impedanzmessungen an der FSSZ erfolgen entsprechend dem Kapitel Meßmethoden im Dunkeln unter Vorspannung in Durchlaßrichtung. Abbildung 7.2 zeigt in einer dreidimsionalen Auftragung des Impedanzspektrums einer Elektrolyt-FSSZ den negativen Imaginärteil der Impedanz -Im(Z) über dem Realteil Re(Z) und der Frequenz *f*.



Abbildung 7.2: Dreidimensionale Darstellung der Impedanzdaten einer Elektrolyt-FSSZ unter Vorspannung V = 0,6 V und V = 0,75 V. Die Projektion der Daten auf die Im(Z)-Re(Z)-Ebene des Graphen stellt den bekannten Cole-Cole-Plot dar, in diesem Fall bestehend aus zwei Halbkreisen. Die durchgezogenen Linien repräsentieren eine Anpassung mit dem im Text erwähnten Ersatzschaltbild.

Die Projektion der Impedanzdaten auf die Im(Z)-Re(Z)-Ebene stellt den bekannten Cole-Cole-Plot dar, die Projektion auf die anderen Ebenen zeigt Re(Z) bzw. Im(Z) über der Frequenz. Im Cole-Cole-Plot treten zwei Halbkreise als Hinweis auf zwei dominierende Elemente der FSSZ auf, die entsprechend ihres jeweiligen Frequenzbereichs zum Gesamtspektrum beitragen. Aufgrund dieser zwei Halbkreise verwende ich ein Ersatzschaltbild, bestehend aus zwei R-CPE-Parallelschaltkreisen und einem Serienwiderstand R_s, der hauptsächlich auf den Schichtwiderstand des TCOs und den ohmschen Widerstand an den Kontakten zurückzuführen ist. Das CPE-Bauelement repräsentiert das "constant phase element" [131], das sich durch seine Admittanz $Y(\omega) = A(i\omega)^{\alpha}$ definiert, mit der Amplitude A und dem Exponenten α im Bereich $0 \le \alpha \le 1$. Der Exponent α bestimmt die Idealität dieses kapazitiven Elements, im Fall $\alpha = 1$ liegt eine reine Kapazität, im Fall $\alpha = 0$ ein reiner Widerstand vor. Dem Parameter α kommt noch eine weitere Bedeutung zu: Die Größe α bestimmt eine Verteilung von Zeitkonstanten τ_z [131]. Diese Verteilung ist proportional zu $\tau_z^{-\alpha}$, d.h. die Verteilung wird breiter mit abnehmendem α . Das erwähnte Ersatzschaltbild eignet sich sehr gut für die Anpassung der Impedanzdaten, wie aus der durchgezogenen Linie in Abbildung 7.2 hervorgeht.

Um Informationen über den Ladungsträgertransport zu gewinnen, gehe ich im folgenden auf die Analyse des Niederfrequenzbereichs ein. Dabei sind vor allem die beiden CPE_{lf} - und R_{lf} -Elemente von Bedeutung, die zum Verlauf des Impedanzspektrums bei kleinen Frequenzen beitragen.

Abbildung 7.3 zeigt den Niederfrequenzleitwert G_{lf} und die entsprechende Kapazität C_{lf} einer Elektrolyt-FSSZ unter verschiedenen Vorspannungen im Arbeitsbereich einer Solarzelle 0 V $\leq V \leq 0,75$ V. Die beiden Werte G_{lf} und C_{lf} ergeben sich aus Real- und Imaginärteil der dazugehörigen Admittanz, welche die Software Zview [132] aus den Impedanzdaten berechnet. Darüber hinaus bestimme ich G_{lf} und C_{lf} über den Fit mit dem oben erwähnten Ersatzschaltbild, C_{lf} folgt dabei aus dem kapazitiven Anteil des *CPEs*. Die mit beiden Methoden bestimmten Werte stellt Abbildung 7.3 in guter Übereinstimmung zueinander dar.

Deutlich erkennbar steigen beide Werte G_{lf} und C_{lf} exponentiell mit der Vorspannung V an. Daraus schließe ich, daß Diffusion die Admittanz des Bauelements bestimmt, und die beiden Gleichungen (7.4) und (7.5) einen Ausdruck für G_{lf} und C_{lf}



Abbildung 7.3: Niederfrequenzleitwert G_{lf} und Kapazität C_{lf} einer Elektrolyt-FSSZ. Die offenen Symbole repräsentieren die direkt aus den Daten abgelesenen Werte, während die gefüllten Symbole aus einem Fit mit dem im Text erwähnten Ersatzschaltbild stammen. Der exponentielle Anstieg beider Größen weist auf eine Diffusionsadmittanz hin.

Der exponentielle Anstieg der Injektionskapazität weist auf die ins TiO₂ injizierte Anzahl von Elektronen N_{inj} hin. Wie in Anhang B mathematisch dargestellt, läßt sich entsprechend

$$N_{inj} = \int_{0}^{d} n(x, V) dx \approx \int_{0}^{V} C_{lf} dV'$$
(7.9)

durch Integration der Niederfrequenzkapazität über die angelegte Spannung näherungsweise die injizierte Ladungsmenge berechnen.

Abbildung 7.4 zeigt die mit Gleichung (7.9) berechnete, parallel zu Gleichung (7.5) exponentiell zunehmende injizierte Ladungsträgerdichte N_{inj} in Abhängigkeit der angelegten Spannung V. Am Punkt der höchsten Spannung V = 0,75 V, die ungefähr der Leerlaufspannung V_{oc} der Elektrolyt-FSSZ entspricht, beträgt die Injektionsdichte

 $N_{inj} \approx 1.7 \times 10^{14}$ cm⁻². Betrachtet man zusätzlich die Dicke $d = 4 \ \mu m$ und die Porösität p = 0.5 der TiO₂-Schicht, so ergibt sich näherungsweise eine Elektronenkonzentration $n \approx N_{inj}/0.5d = 8.5 \times 10^{17}$ cm⁻³. Umgerechnet auf die einzelnen TiO₂-Kolloide mit einem aus REM-Aufnahmen bestimmten Radius r = 5 nm beträgt die Elektronendichte pro Kolloid ca. 0.5. Dieser Wert stimmt auffallend gut mit den in Ref. [133] bestimmten Elektronendichten pro Kolloid im Bereich 0.5 – 1 überein, wenn man den dort vorliegenden größeren Partikelradius r = 7 - 8 nm mitbeachtet.



Abbildung 7.4: Injizierte Elektronendichte N_{inj} über die angelegte Vorspannung
V. Die einzelnen Werte wurden durch Integration in Gleichung (7.9) für eine ElektrolytFSSZ im Dunkeln berechnet.

Aus den Werten G_{diff}^{lf} und C_{diff}^{lf} läßt sich noch eine weitere Größe bestimmen, die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger, die im System der FSSZ die Elektronen im TiO₂ repräsentieren. Unter der Annahme einer im Sinne der Diffusion dünnen Zelle mit $\lambda_L^{-1} \ll 1$, führt Division der beiden Ausdrücke (7.4) und (7.5) zu der Zeitkonstanten

$$\tau_{C/G} = \frac{C_{diff}^{ij}}{G_{diff}^{lf}} = \tau \quad , \tag{7.10}$$

die über die Relation $L_n = (D_n \tau)^{1/2}$ mit der Diffusionslänge und der Diffusionskonstanten zusammenhängt und die Lebensdauer darstellt. Setzt man die gemessenen Werte ein, so ergeben sich Lebensdauern im Bereich einiger hundert Millisekunden für Vorspannungen im Bereich von V_{oc} . Die unterschiedlichen Steigungen der beiden Geraden für G_{diff}^{lf} und C_{diff}^{lf} in Abbildung 7.3 verdeutlichen, daß τ keinen konstanten Wert annehmen kann, sondern mit sinkender Spannung zunimmt. Eine ausführliche Diskussion dieses Effekts erfolgt im Diskussionsteil am Ende des Kapitels.

7.4 Impedanz der Festkörper-FSSZ

Impedanzmessungen unter Vorspannung an der Festkörper-FSSZ offenbaren ein stark unterschiedliches Verhalten im Vergleich zur Elektrolyt-FSSZ. Abbildung 7.5 (a) und (b) zeigen die experimentellen Daten für G_{lf} und C_{lf} gemessen bei einer Frequenz f = 50 mHz. In Einklang mit den oben dargestellten Daten nimmt G_{lf} exponentiell zu in einem Spannungsbereich 0,15 < V < 0,5 V, was im Fall der Festkörperzelle Spannungen unterhalb V_{oc} bedeutet (Abbildung 7.5 (a)). Der große Unterschied verglichen mit Abbildung 7.3 liegt in der Kapazität, dargestellt in Abbildung 7.5 (b), die ab Spannungen V > 0,3 V negative Werte annimmt.



Abbildung 7.5: Niederfrequenzleitwert G_{lf} (a) und Kapazität C_{lf} (b) der Festkörper-FSSZ gemessen bei einer Frequenz f = 50 mHz. Für Spannungen V > 0,2 V offenbart die Kapazität ein induktives Verhalten, das mit Leitfähigkeitsmodulation im Lochleiter aufgrund ins TiO₂ injizierter Elektronen erklärt werden kann.

Eine negative Kapazität steht gleichbedeutend für eine Induktivität, die durch eine Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung um $-\pi/2$ von der einer Kapazität um $+\pi/2$ abweicht. Der induktive Effekt ist bekannt aus der Charakterisierung von pn- und Schottky-Kontakten [134,135,136], eine weitgehende theoretische Behandlung dazu bietet Misawa [137]. Die Ursache der Induktivität findet sich in einer Leitfähigkeitsmodulation des Volumen-Widerstandes durch hohe Injektion von Minoritätsladungsträgern. Im speziellen Fall der FSSZ modulieren ins TiO₂ injizierte Elektronen die Anzahl der Löcher im Lochleiter und verkleinern dadurch den Widerstand in den Poren. Die zeitliche Verzögerung zwischen Elektroneninjektion und Modulation der Löcherkonzentration resultiert in dem beobachteten induktiven Verhalten des Bauelements. Entsprechend der mathematischen Beschreibung von Misawa [137] tritt der Effekt der Leitfähigkeitsmodulation in Erscheinung, sobald die Dichte der Elektronen ca. 60 % der Dichte der Löcher erreicht. Nachdem das induktive Verhalten ab einer Spannung $V \approx 0.2$ V auftritt, läßt sich daraus näherungsweise eine Aussage über die Löcherkonzentration im MeO-Spiro-TAD treffen. Anhand der Elektronendichte der Elektrolyt-FSSZ bei V = 0.2 V aus Abbildung 7.4 schätze ich die Gleichgewichtslochkonzentration des Lochleiters auf die Größenordnung $p_0 \approx 10^{17}$ cm⁻³.

7.5 Impedanz einer Gel-Elektrolyt-FSSZ

An dieser Stelle möchte ich ein noch weiterführendes Experiment bezüglich kapazitivem und induktivem Verhalten der Bauelemente vorstellen. Dazu verwende ich eine Gel-Elektrolyt-FSSZ, in der ein Polymergel den flüssigen Elektrolyt bzw. den organischen Festkörper ersetzt. Innerhalb der Gelmatrix befindet sich wieder das I'/I_3 -Redoxsystem. Dieses Bauelement unterscheidet sich von den beiden zuvor untersuchten in der Phase des lochleitenden Mediums und sollte erwartungsgemäß elektrische Eigenschaften teilweise der Elektrolyt- und teilweise der Festkörper-FSSZ aufweisen. Abbildung 7.6 zeigt die zur Gel-Zelle gehörenden Werte G_{lf} und C_{lf} aufgetragen über die Spannung. Für Spannungen V < 0.75 V verhält sich die Gel-Elektrolyt-FSSZ konform mit der Elektrolyt-FSSZ, d.h. man beobachtet, aus der Diffusionsadmittanz resultierend, exponentiell ansteigende Werte. Erst für Spannungen V > 0.75 V erreicht die ins TiO₂ injizierte Elektronenkonzentration scheinbar die Größenordnung der Ladungsdichte im Gel. Das Bauelement offenbart folglich induktives Verhalten und

ähnelt von daher in diesem Spannungsbereich der Festkörperzelle. Mit diesem elektrischen Erscheinungsbild bildet die Gel-Zelle den Übergang von der Elektrolyt- zur Festkörperzelle.



Abbildung 7.6: Niederfrequenzleitwert G_{lf} und Kapazität C_{lf} der Gel-Elektrolyt-FSSZ. Für Spannungen V < 0,75 V verhält sich das Bauelement konform mit der Elektrolyt-FSSZ, für größere Spannungen hingegen gleicht es der induktiven Festkörper-FSSZ.

7.6 Der Einfluß der Redoxpartner auf die Diffusionsadmittanz

Die Untersuchung der Diffusionsadmittanz an der Elektrolyt- und Festkörper-FSSZ zeigt, daß die Niederfrequenzkapazität C_{lf} zum einen vom exponentiellen Anstieg der injizierten Elektronen abhängt, zum anderen aber auch mit der Anzahl der Ladungsträger im Elektrolyt bzw. Lochleiter in Korrelation steht. Die positiven Ladungsträger schaffen Ladungsneutralität entlang des gesamten Diffusionsweges der Elektronen im TiO₂ und müssen, sofern ihre Konzentration nicht ausreicht, am Rückkontakt injiziert werden.

Die Elektrolyt-FSSZ weist eine Diffusionskapazität ohne induktives Verhalten auf. Der Elektrolyt enthält standardmäßig 0,5 M LiI und 0,05 M I₂. Durch Variation dieser beiden Konzentrationswerte verändert sich zum einen die Konzentration des Triiodids I₃⁻, zum anderen die Konzentration der Kationen Li⁺. Im folgenden untersuche ich, wie sich das Konzentrationsverhältnis LiI:I₂ auf die Diffusionskapazität des Bauelements auswirkt.

Abbildung 7.7 (a) zeigt die Kapazitäten der Elektrolyt-FSSZ bei einer Frequenz von 50 mHz unter Variation der Redoxkonzentrationen. Ausgehend vom Standardverhältnis der Redoxpartner R = [LiI] : $[I_2] = 0.5$ M : 0.05 M erhöhe ich die Konzentration des LiI um einen Faktor fünf und anschließend zwei bei gleichzeitiger Reduzierung der I2-Konzentration in der selben Größenordnung. Daraus ergeben sich Zellen mit R = 2,5 M : 0,01 M und R = 5 M : 0,005 M. Parallel zur Zunahme von [LiI] bzw. zur Abnahme von $[I_2]$ steigt der Wert C_{lf} um jeweils etwa eine halbe Größenordnung an. Eine Veränderung des Konzentrationsverhältnisses R in die andere Richtung steht ebenfalls in Einklang mit den obigen Ergebnissen. Für R = 0.05 M : 0,5 M, also ein deutliches Übergewicht von [I₂], tritt ab einer Spannung $V \approx 0,3$ V induktives Verhalten des Bauelements auf, was sich in Abbildung 7.7 (b) wieder als negativer Kapazitätswert Clf äußert. Die Diffusion der Elektronen im TiO2 scheint deshalb in Abhängigkeit zu den Redoxpartnern im Elektrolyt zu erfolgen. Die Kationen Li⁺ garantieren darüber hinaus Ladungsneutralität im porösen System der FSSZ. Im anschließenden Diskussionsteil gehe ich noch genauer auf die Wechselwirkung zwischen Elektronendiffusion und Ionenkonzentration ein.



Abbildung 7.7: (a) Niederfrequenzkapazität über Spannung V bei Variation des Konzentrationsverhältnisses R = [LiI] : $[I_2]$. Die Werte für R betragen R = 0,5 M : 0,05M (Quadrate), R = 2,5 M : 0,01 M (Kreise) und R = 5 M : 0,005 M(Dreiecke). (b) Bei einer Konzentrationsveränderung in die andere Richtung entsprechend R = 0,05 M : 0,5 M tritt wieder induktives Verhalten der FSSZ auf.

7.7 Diskussion

Den Kernpunkt dieses Kapitels bildet die Diffusionsadmittanz, die ich zu Beginn für den klassischen pn-Übergang herleite und dann auf die Farbstoffsolarzelle übertrage. Generell sei darauf hingewiesen, daß der theoretische Ansatz von Shockley [129] grundsätzlich nur Gültigkeit besitzt, falls der Idealitätsfaktor des Diodengesetzes n = 1beträgt. Die untersuchten FSSZs weisen allerdings größere Idealitätsfaktoren um $n \approx 1,5$ auf. Alle zur Diffusionsadmittanz der FSSZ durchgeführten mathematischen Beschreibungen in dieser Arbeit müssen daher als ein näherungsweiser Ansatz betrachtet werden.

Der exponentielle Verlauf der Niederfrequenzwerte G_{lf} und C_{lf} (Abbildung 7.3) im Arbeitsbereich der Solarzelle 0,2 V < V < 0,75 V weist darauf hin, daß die Admittanz des Bauelements in diesem Bereich von Diffusion und Rekombination dominiert wird. Für Spannungen V < 0.2 V geht C_{lf} in Sättigung. Elektroneninjektion ins TiO₂ spielt in diesem Fall keine ausschlaggebende Rolle, die geometrische Kapazität des Bauelements übernimmt hier den bestimmenden Faktor. Die FSSZ verhält sich folglich im Sättigungsbereich ähnlich einem Plattenkondensator mit einem dazwischenliegenden Dielektrikum. Für Spannungen größer als die Leerlaufspannung $V_{oc} \approx 0,75$ V sättigt Clf erneut [138]. Um diesen Effekt zu erklären, muß man sich das erwähnte Ersatzschaltbild für die Impedanz der FSSZ vor Augen halten. Darin befinden sich zwei Kapazitäten in Serie geschaltet, von denen die für den Niederfrequenzbereich ausschlaggebende die Diffusionskapazität C_{diff} repräsentiert. Die zweite Kapazität kann als Kapazität der elektrolytischen Doppelschicht C_{HL} interpretiert werden. Die Gesamtkapazität des Bauelements berechnet sich aus der Addition der beiden Kehrwerte der Einzelkapazitäten entsprechend $1/C_{ges} = 1/C_{diff} + 1/C_{HL}$. Solange sich C_{diff} in der Größenordnung unterhalb C_{HL} befindet, dominiert es folglich die FSSZ. Nähert sich C_{diff} allerdings dem Wert der Doppelschichtkapazität C_{HL} an bzw. überschreitet ihn sogar, bestimmt C_{HL} die Gesamtkapazität und bildet damit die Ursache für die Sättigung.

Aus der Intergration von C_{lf} über die Spannung berechnet sich die injizierte Ladungsdichte N_{inj} (s. Anhang B). Ausgehend von diesem Wert N_{inj} bestimme ich den Spannungsabfall ΔV_{if} über die TiO₂/Elektrolyt-Grenzfläche, wobei ich zwei Möglichkeiten der Ladungsverteilung in den TiO₂-Partikeln unterscheide. Die Elektronen können sich entweder in Zuständen der TiO₂-Oberfläche befinden, oder sich gleichmäßig über das TiO₂-Volumen verteilen. Im ersten Fall gilt $\Delta V_{if} = qN_{inj}/C_{HL}$ mit der Kapazität der Helmholtzschicht

$$C_{HL} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{HL}}{d_{HL}} \frac{d}{2gp} .$$
(7.11)

In dem Ausdruck (7.11) bezeichnet das Symbol ε_{HL} die relative Dielektrizitätskonstante des Elektrolyts innerhalb der Helmholtzschicht und d_{HL} die Dicke der Helmholtzschicht. Die Länge einer TiO₂-Säule $d = 4 \ \mu m$ mit dem Durchmesser $g = 20 \ nm$, die Porösität $p = 0,5 \ [61], \ \varepsilon_{HL} = 5 \ und \ d_{HL} = 0,5 \ nm$ eingesetzt in Gleichung (7.11) ergeben eine Kapazität $C_{HL} \approx 1,8 \times 10^{-3} \ Fcm^{-2}$. Der Faktor d/4rp drückt dabei den Zuwachs der tatsächlichen TiO₂-Oberfläche aufgrund der besonderen Geometrie der Elektrode aus und beträgt ca. 200 im Fall der angenommenen Säulenstruktur. Aus C_{HL} und dem Wert $N_{inj} = 1,7 \times 10^{14} \ cm^{-2}$ berechnet sich schließlich der Spannungsabfall V_2 über die TiO₂/Elektrolyt-Grenzfläche zu 15 mV. Der Wert für V_2 beträgt im vorliegenden Beispiel folglich nur einen kleinen Teil der extern angelegten Spannung $V = 750 \ mV$.

Eine gleichmäßige Elektronenverteilung über das gesamte Kolloidvolumen hätte eine Bandverbiegung im Nanopartikel zur Folge. Unter der Annahme eines abrupten Halbleiterübergangs beträgt der auf die Bandverbiegung zurückzuführende Spannungsabfall V_{bb} über den Durchmesser eines einzelnen Kolloids [139]

$$V_{bb} = \frac{nq}{8\varepsilon_0 \varepsilon} g^2.$$
 (7.12)

Die Raumladungszone, verursacht durch die injizierte zusätzliche Ladungsdichte, kann sich maximal über den halben Kolloiddurchmesser g = 20 nm ausdehnen. Aus Gleichung (7.12) mit $\varepsilon = 9$ [140] ergibt sich ein Spannungsabfall $V_{bb} \approx 85$ mV.

Weder im Fall einer Ladungsverteilung auf der TiO₂-Oberfläche noch im Fall einer gleichmäßigen Verteilung über das Volumen befindet sich der Spannungsabfall V_2 in der Größenordnug der angelegten Spannung. Ein Vergleich mit den zweidimensionalen numerischen Simulationen von Ferber und Luther [103] liefert einen Potentialunterschied von ca. 30 mV zwischen Elektrolyt und TiO₂ unter Beleuchtung im Leerlauf. Der simulierte Wert von 30 mV liegt gerade zwischen den oben als Grenzfälle

Die aus den beiden Werten G_{lf} und C_{lf} berechnete Zeitkonstante $\tau_{C/G}$, die ich im folgenden als Elektronenlebensdauer τ interpretiere, zeigt starke Spannungsabhängigkeit und wächst von einigen hundert Millisekunden für $V_{\alpha c}$ über zwei Größenordnungen bis V = 0 an. Dieses Verhalten steht im Einklang mit der Literatur [77,78,79,84,141]. Haque et al. [77,78] messen mit Hilfe von Absorption den Abklang des kationischen Zustands im Farbstoff und berichten einen exponentiellen Zusammenhang der Zeitkonstanten mit der angelegten Spannung. Schlichthörl [84] und Fisher [141] bestimmen anhand von IMVS (intensity modulated photovoltage spectroscopy) spannungsabhängige Elektronenlebensdauern derselben Größenordnung wie in der vorliegenden Arbeit. Auch hier tritt ein exponentieller Zusammenhang zwischen Spannung und Zeitkonstanten in Erscheinung. Die genannten Autoren führen die Veränderung von τ auf die Besetzung von Fallenzustände in der Bandlücke zurück. Die angelegte Spannung regelt das Ferminiveau im TiO₂ und bestimmt somit die energetische Höhe, bis zu der Zustände in der Bandlücke besetzt werden. Diese Zustände wirken rekombinationsverzögernd, da sie Elektronen einfangen, aber nicht als Rekombinationszentren dienen. Mit zunehmendem Auffüllen der tiefen Fallenzustände können injizierte Elektronen nur noch in solche gelangen, die sich näher an der Leitungsbandkante befinden und somit eine geringere Aktivierungsenergie besitzen. Als Folge sinkt die Rekombinationszeit und damit Lebensdauer der Elektronen. Nelson [79] stellt ein Modell zur Rekombination unter Annahme einer exponentiellen Fallenverteilung in der Bandlücke auf und berechnet auf diese Weise in guter Übereinstimmung mit ihren Experimenten einen Zusammenhang $\tau \propto n^{-1/\alpha}$ mit der Konstanten α im Bereich 0.2 - 0.5.

Die Diffusionskapazität der Elektrolyt-FSSZ zeigt deutlich eine Abhängigkeit von der Konzentration der Ionen im Elektrolyt (s. Abbildung 7.7). Diesen Effekt möchte ich bezüglich ambipolarer Diffusion von Elektronen und Ionen diskutieren. Obwohl die Idee von ambipolarer Diffusion schon seit längerem qualitativ besteht [67,94], wurde das ambipolare Diffusionsmodell erst später auf die FSSZ angewandt [142,143,144]. Ambipolare Diffusion tritt typischerweise im Fall von Injektion eines Ladungsträgers in einen See entgegengesetzter Ladungsträger auf. Am Beispiel des klassischen Halbleiters würde dies z.B. Diffusion von Elektronen im p-Typ Material entsprechen. Der Ausdruck für die ambipolare Diffusionskonstante D_a lautet [142]

$$D_{a} = \frac{n+p}{n/D_{p} + p/D_{n}} .$$
(7.13)

Falls die Löcherdichte p die Elektronendichte deutlich übertrifft gilt $D_a = D_n$, selbst wenn die Mobilität der Löcher wesentlich geringer als die der Elektronen ist. Das Modell der ambipolaren Diffusion trifft zweifelsohne auf die FSSZ zu. Kopidakis et al. [142] ersetzen die Diffusionskonstante der Elektronen im TiO₂ durch D_a und messen einen Unterschied in D_n und D_a von etwa 15 %. Kambe et al. [143] gehen einen Schritt weiter und identifizieren die Kationen im Elektrolyt als ausschlaggebend. Die ambipolare Diffusionskonstante D_a steigt dramatisch für Li⁺-Dichten größer als 10²⁰ cm⁻³. Bemerkenswert dabei ist, daß die standardmäßig in der FSSZ verwendete Kationenkonzentration $[Li^+] = 0.5 \text{ M} \approx 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ genau in dieser Größenordnung liegt. Die Standardtheorie zur ambipolaren Diffusion, die sich in Gleichung (7.13) widerspiegelt, erklärt den Anstieg von D_a für $[Li^+] > 10^{20}$ cm⁻³ nicht. Weitere Experimente [143] zeigen, daß Kationen mit stark adsorptiver Wechselwirkung zur TiO₂-Oberfläche, wie z.B. Li⁺, stärker die ambipolare Diffusion im porösen TiO₂/Elektrolyt-System beeinflussen. Dabei könnten zum einen die erhöhte Kationenkonzentration an der TiO₂-Oberfläche im Vergleich zum Elektrolytvolumen, zum anderen zusätzliche durch Adsorbtion hervorgerufene Fallenzustände an der TiO₂-Oberfläche eine Rolle spielen.

Den Einfluß des Elektrolyts auf die Diffusionskapazität führe ich ebenfalls auf die Konzentration [Li⁺] zurück. Die stark zunehmende Diffusionskonstante D_a im relevanten Bereich [Li⁺] > 10²⁰ cm⁻³ verursacht den Anstieg in C_{diff} . Die Li⁺-Ionen erscheinen darüber hinaus verantwortlich für Ladungsneutralität in der porösen TiO₂-Struktur. Sinkt [Li⁺] um eine Größenordnung, so kann die Ladung der injizierten Elektronen nicht mehr ohne zeitliche Verzögerung neutralisiert werden. Als Folge tritt der für die Konzentration [Li⁺] = 0,05 M beobachtete induktive Effekt auf.

8 Die Leerlaufspannung der Farbstoffsolarzelle

In diesem Kapitel untersuche ich eine Besonderheit der Festkörper-FSSZ: Die mit zunehmender Dicke der Absorberschicht ansteigende Leerlaufspannung. Die Elektrolyt-FSSZ verhält sich dazu genau gegensätzlich und befindet sich damit im Einklang zu herkömmlichen anorganischen Solarzellen. Der Dember-Effekt zusammen mit einer zusätzlich auftretenden Spannung bieten eine quantitative Erklärung für diese Eigenschaft des Festkörper-Bauelements.

8.1 Abhängigkeit der Leerlaufspannung von der Absorberschichtdicke

8.1.1 Elektrolyt-Farbstoffsolarzelle

Die Abhängigkeit des Wirkungsgrades η der FSSZ von der Dicke *d* der Absorberschicht, d.h. der Dicke der farbstoffüberzogenen porösen Schicht, ist eine in der Literatur bekannte Tatsache [6,62,145,146]. Erhöht man *d*, so steigt die Lichtabsorption und damit die Kurzschlußstromdichte J_{sc} an. Hocheffiziente FSSZ verwenden in der Regel eine TiO₂-Schicht der Dicke $d \approx 10 \,\mu\text{m}$ bei einem Radius der Nanopartikel $r = 5 - 10 \,\text{nm}$, da bei dieser Dicke das einfallende Licht vollständig absorbiert wird [6].

Die Leerlaufspannung V_{oc} der Elektrolyt-FSSZ verhält sich komplementär zu J_{sc} . Mit steigender Absorberschichtdicke beobachtet man allgemein ein sinkendes V_{oc} [62,145,146]. Referenz [145] variiert eine nanoporöse TiO₂-Schicht zwischen den Dicken d = 3,0 µm und d = 9,7 µm und findet eine Verringerung ΔV_{oc} von ungefähr 0,06 V. Chappel et al. [146] verändern die Dicke der nanoporösen Schicht, in diesem Fall allerdings bestehend aus SnO₂, nur im Bereich 0,1 µm < d < 4 µm, was zu einem ΔV_{oc} von ca. 0,05 V führt. Die Leerlaufspannung V_{oc} in Ref. [62] schließlich sinkt um ΔV_{oc} von ungefähr 0,03 V parallel zur Zunahme der nanoporösen TiO₂-Schicht von d = 5,0 µm auf d = 11,5 µm.

Anhand eigener Messungen bestätige ich den grundsätzlichen Trend sinkender Leerlaufspannung mit steigender TiO₂-Dicke. Da zum Zeitpunkt des Experiments keine grobmaschigeren Siebdrucknetze zur Verfügung standen, konnte ich die nanoporöse Schicht nur in einem Bereich 1µm < d < 4 µm variieren. Ähnlich zu dem Befund in Ref. [146] resultiert daraus ebenfalls eine Verminderung von V_{oc} um ΔV_{oc} von etwa 0,05 V.

Eine grundlegende Erklärung für das Verhalten der Elektrolytzelle erfolgt im Diskussionsteil des Kapitels. Wie bereits erwähnt, ist das oben gezeigte Phänomen hinlänglich bekannt und stellt somit nicht die eigentlich Thematik dieses Kapitels dar. Im folgenden analysiere ich die V_{oc} -Abhängigkeit der Festkörper-FSSZ.

8.1.2 Festkörper-Farbstoffsolarzelle

Die Abhängigkeit der Leerlaufspannung V_{oc} von der Dicke der absorbierenden farbstoffsensibilisierten porösen Schicht offenbart im Fall der Festkörper-FSSZ ein außergewöhnliches Verhalten und steht damit im Mittelpunkt dieses Kapitels. Meines Wissens nach gibt es dazu in der Literatur noch keine Untersuchungen. Lediglich Hagen et al. [147] verwenden das organische Molekül Triphenyldiamin (TPD) als lochleitendes Medium und variieren in ihren Festkörperzellen die TiO₂-Schichtdicke. Während sie keine Aussagen über die entsprechenden Leerlaufspannungen treffen, stellen sie eine maximale Quantenausbeute bei einer Dicke $d = 5 \,\mu\text{m}$ fest.

In einem grundlegenden Experiment variiere ich *d* im Siebdruckverfahren mit Hilfe verschiedener Netze. Basierend auf diesen Strukturen stelle ich Festkörper-FSSZs her, wobei standardmäßig der MeO-Spiro-TAD Lochleiter verwendet wird. Auf diese Weise stehen Festkörperzellen in fünf verschiedenen Absorberschichtdicken *d* im Bereich 1,5 μ m < *d* < 4,5 μ m zur Verfügung. Im Anschluß daran messe ich die *I/V*-Kennlinien der Bauelemente und bestimme daraus *J_{sc}* und *V_{oc}*.

Abbildung 8.1 zeigt J_{sc} und V_{oc} aufgetragen über die Schichtdicken d. Die dargestellten Punkte sind Mittelwerte mehrerer Meßwerte an verschiedenen Bauelementen, die dazugehörigen Fehlerbalken resultieren aus den maximalen Abweichungen der Einzelwerte. Zunächst fällt der zur Elektrolytzelle gegensätzliche und im allgemeinen für Solarzellen untypische Anstieg von V_{oc} auf. Während die Schichtdicke um $\Delta d \approx 4 \,\mu$ m zunimmt, steigt parallel dazu V_{oc} um $\Delta V_{oc} \approx 0,11$ V an. Der Kurzschlußstrom J_{sc} wächst in einem Bereich 1,5 μ m $< d < 3 \,\mu$ m wie erwartet mit zunehmender Dicke und damit zunehmender Absorption um $\Delta J_{sc} \approx 0,4 \,\text{mAcm}^{-2}$. Für $d \approx 3 \,\mu$ m erscheint ein Maximum in J_{sc} , für noch dickere Absorberschichten sinkt J_{sc} daraufhin wieder.



Abbildung 8.1: Leerlaufspannung V_{oc} und Kurzschlußstromdichte J_{sc} für Festkörper-FSSZs verschiedener TiO₂-Schichtdicken d. Der Anstieg von V_{oc} über d offenbart ein für Solarzellen im allgemeinen abnormales Verhalten, der Kurzschlußstrom zeigt für d \approx 3 µm ein Maximum.

Im folgenden wird sowohl das V_{oc} -Verhalten der Elektrolyt-FSSZ als auch das der Festkörper-FSSZ diskutiert. Dabei greife ich im ersten Fall auf Ansätze der Literatur zurück, während ich für die Festkörperzelle zwei eigene quantitative Modelle zur Erklärung heranziehe.

8.2 Diskussion der Elektrolyt-Farbstoffsolarzelle

Die Eigenschaft der Elektrolyt-FSSZ, mit steigender poröser Schichtdicke ein vermindertes V_{oc} aufzuweisen, wurde bereits in der Literatur gezeigt und qualitativ diskutiert [62,146]. Demnach wächst J_{sc} mit zunehmendem d an, allerdings nicht proportional, da die Absorption nach dem Lambert-Beerschen Absorptionsgesetz exponentiell abfällt und somit bereits die ersten wenigen Micrometer der farbstoffüberzogenen TiO₂-Schicht ein Großteil der einfallenden Photonen absorbieren. Die Rekombination dagegen steigt erwartungsgemäß proportional zu d an, da sowohl die TiO₂/Elektrolyt-Grenzfläche als auch die absolute Zahl der Rekombination fördernden Oberflächenzustände proportional zur Schichtdicke zunehmen. Die sinkende Leerlaufspannung resultiert dementsprechend aus einer zu d proportional zunehmenden Rekombination, demgegenüber eine etwas schwächer zunehmende Elektroneninjektion steht. Die Referenzen [84,85,148] leiten einen Ausdruck für V_{oc} speziell für den Fall der Elektrolyt-FSSZ her

$$V_{oc} = \frac{kT}{qu\alpha} \ln \left(\frac{A\varphi_{ep}I_0}{n_0^{u\alpha}k_r c_{ox}^m} \right).$$
(8.1)

In Gleichung (8.1) bezeichnet α den Austauschkoeffizienten, I_0 die einfallende Photonenflußdichte, n_0 die TiO₂-Elektronenkonzentration im Gleichgewicht, φ_{ep} das Verhältnis von injizierten Elektronen zu einfallenden Photonen und schließlich k_r die Ratenkonstante für Elektronenrekombination in den Elektrolyt. Die jeweilige Reaktionsordnung drücken die Exponenten m für die oxidierten Redoxspezies und u für die Elektronen aus. Gleichung (8.1) beschreibt eine logarithmische Abhängigkeit der Leerlaufspannung von der einfallenden Lichtintensität, wobei kein Unterschied zwischen Elektronen im Leitungsband und denen in Oberflächenzuständen gemacht wird. Die Abhängigkeit von d befindet sich sowohl im Zähler als auch im Nenner des logarithmischen Ausdrucks. Unter der Annahme eines konstanten Io steigt mit zunehmender Schichtdicke die Absorption der Photonen und damit auch φ_{ep} , die Anzahl der injizierten Elektronen im Verhältnis zu den einfallenden Photonen. Der Anstieg verläuft allerdings nicht linear, sondern proportional zu $(1 - e^{-d})$ und geht bei einhundertprozentiger Absorption in Sättigung. Im logarithmischen Nenner der Gleichung (8.1) wächst die Ratenkonstante k_r aufgrund ihrer Proportionalität zur TiO₂-Oberfläche und den sich darauf befindenden Zuständen linear mit d. Folglich sinkt der Absolutwert des Bruchs im Logarithmus von Gleichung (8.1) insgesamt mit d und damit auch die Leerlaufspannung V_{oc} .

Die für den Fall der Elektrolyt-FSSZ beschriebene V_{oc} -Abhängigkeit ist konform mit dem Verhalten anorganischer Solarzellen [149] und wird von daher als "normal" bezeichnet. In der anorganischen Photovoltaik versucht man ebenfalls durch dünnere Zellen ein höheres V_{oc} zu erzielen [150,151]. Brendel und Queisser [149] geben dafür eine thermodynamische Erklärung, die allerdings nur für ein konstantes J_{sc} gilt. Sie betrachten eine Solarzelle als thermodynamische Maschine, die Strahlungsenergie entsprechend der Sonnentemperatur empfängt und einen Bruchteil davon in Arbeit umwandelt. Je weniger Entropie die Solarzelle dabei erzeugt, desto mehr Arbeit kann sie verrichten. Die Entropie pro Elektron *s* ist der einzige schichtdickenabhängige Beitrag zur Entropiegeneration pro einfallendem Photon. In einer um dW_Z dünneren Zelle reduziert sich folglich die Entropie *s* um (d*s*/d*W*_Z)d*W*_Z, und die Solarzelle kann einen Betrag $-T(ds/dW_Z)dW_Z$ Extra-Arbeit verrichten. Diese zusätzliche Arbeit spiegelt sich in einer Änderung der Leerlaufspannung wider. In Verbindung mit dem Ausdruck für die Entropie pro Partikel eines idealen Gases lautet die Änderung der Leerlaufspannung *V*_{oc}

$$q\frac{dV_{oc}}{dW_Z} = -T\frac{ds}{dW_Z} = kTn^{-1}\frac{dn}{dW_Z} , \qquad (8.2)$$

mit der Zellendicke W_Z und der Elektronenkonzentration *n*. Erweitert man Gleichung (8.2) für Löcher, deren Beitrag ebenfalls invers proportional zur Konzentration *p* ist, ergibt sich der endgültige Ausdruck für die Abhängigkeit der Leerlaufspannung von der Schichtdicke W_Z

$$\frac{dV_{oc}}{dW_{Z}} = \frac{kT}{q} \left(n^{-1} \frac{dn}{dW_{Z}} + p^{-1} \frac{dp}{dW_{Z}} \right).$$
(8.3)

8.3 Diskussion und Modellierung der Festkörper-Farbstoffsolarzelle

Die vorhergegangene Diskussion über das Verhalten der Elektrolyt-FSSZ gilt nicht für die Festkörper-FSSZ, die sich gegensätzlich und somit "unnormal" verhält. Im folgenden Abschnitt gehe ich speziell auf diesen Typ von FSSZ ein. Dazu diskutiere ich zwei Erklärungsansätze und entwickle jeweils ein quantitatives Modell.

8.3.1 Dember-Effekt

Der Dember-Effekt basiert auf Diffusion von Elektronen und Löchern im Halbleiter, die in sehr großen Konzentrationen gegenüber der Dunkelkonzentration erzeugt werden [152]. Im allgemeinen weichen die jeweiligen Diffusionskonstanten $D_{n/p}$, die über die Einstein Relation $D_{n/p} = \mu_{n/p}kT/q$ mit der Mobilität $\mu_{n/p}$ zusammenhängen, voneinander ab. Besteht zusätzlich ein Gradient im chemischen Potential, z.B. hervorgerufen durch stärkere Generation an der lichtzugewandten Seite des Halbleiters, so werden die Ladungsträger mit der höheren Mobilität, in der Regel die Elektronen, schneller und damit weiter ins Volumen diffundieren. Durch diese teilweise Trennung von Elektronen und Löchern entstehen Raumladungen, die wiederum ein elektrisches Feld hervorrufen. Das elektrische Feld sorgt für einen Ausgleich der unterschiedlichen Diffusionsströme $j_{Diff,n/p}$. Die resultierenden Driftströme $j_{Drift,n/p}$ richten sich für den Fall der schneller diffundierenden Ladungsträger entgegen der Diffusion und für die langsameren in Diffusionsrichtung. Im stationären Zustand stellt sich eine Ladungsverteilung ein, bei der die Teilchenströme von Elektronen und Löchern identisch sind.

Die folgende Herleitung der Demberspannung erfolgt analog Ref. [152]. Dabei gilt der Bedingung für Ladungsneutralität allerdings besondere Beachtung. Abbildung 8.1 zeigt einen Querschnitt durch die Festkörper-FSSZ, auch hier wird die nanoporöse TiO₂-Schicht durch Säulen mit dem Radius b_1 vereinfachend dargestellt. In jeder zu den Säulen senkrecht verlaufenden Ebene, in Abbildung 8.2 angedeutet durch die gestrichelte Linie, muß Ladungsneutralität herrschen, d.h. die Zahl der positiven Ladungen im Lochleiter muß gleich der Elektronen im TiO₂ sein und es gilt

$$b_1 n = b_2 p , \qquad (8.4)$$

wenn b_2 die halbe Dicke der zwischen den TiO₂-Säulen liegenden Lochleiterschicht und *n* bzw. *p* die Elektronen- und Löcherkonzentrationen in den entsprechenden Medien bezeichnen. Unter Leerlaufbedingung fließt kein makroskopischer Strom, so daß

$$j = b_1 q D_n \frac{dn}{dx} - b_2 q D_p \frac{dp}{dx} + (b_1 \sigma_n + b_2 \sigma_p) F_D = 0$$
(8.5)

gilt, mit dem elektrischen Demberfeld F_D und den Leitfähigkeiten im Elektronen- und Lochleiter σ_n und σ_p . Eine genaue Herleitung der Demberspannung V_D findet der Leser im Anhang C, ich möchte an dieser Stelle nur das Ergebnis nennen

$$V_{D} = \frac{kT}{q} \frac{b_{I}\mu_{n} - b_{2}\mu_{p}}{b_{I}\mu_{n} + b_{2}\mu_{p}} \ln \left(\frac{\Delta p(0)(b_{I}\mu_{n} + b_{2}\mu_{p}) + b_{2}\mu_{p}N_{A}}{\Delta p(d)(b_{I}\mu_{n} + b_{2}\mu_{p}) + b_{2}\mu_{p}N_{A}} \right),$$
(8.6)

worin $\Delta p(0)$ und $\Delta p(d)$ die Überschußlochkonzentrationen am Ort x = 0 und x = d bedeuten.



Abbildung 8.2: Schemazeichnung einer Festkörper-FSSZ, entlang der gestrichelten Linie gilt Ladungsneutralität. Aufgrund unterschiedlich großer Mobilitäten der Elektronen und Löcher entstehen Raumladungen, die das Demberfeld aufbauen, das die Teilströme von Elektronen und Löchern ausgleicht.

8.3.2 Einfluß der Blockierschicht

Die nun folgende quantitative Untersuchung des Dember-Effekts in der Festkörper-FSSZ basiert auf zwei wesentlichen Annahmen. Zum einen soll die Rekombination am Ort x = 0, also am Fuß der TiO₂-Säulen, sehr hoch gegenüber der übrigen TiO₂/Lochleiter-Grenzfläche sein. Im Leerlauf fließen folglich unter der Bedingung einer konstanten Generationsrate G im TiO₂ sowohl Elektronen als auch Löcher in Richtung Säulenfuß. Diesen Rekombinationsstrom stellt Abbildung 8.2 dar. Die Blockierschicht wird, wie im Kapitel experimentelle Grundlagen beschrieben, mittels Spraypyrolyse aufgetragen. Aufgrund der einfachen Präparationsmethode liegt die Vermutung nahe, daß es sich nicht um eine perfekte Schicht handelt, sondern eine Vielzahl von Löchern enthalten ist. An diesen Stellen besteht Kontakt zwischen der TCO Schicht und dem Lochleiter, und bereits ins TCO injizierte Elektronen können auf diesem Weg wieder rekombinieren. In einem Experiment überprüfe ich die Annahme hoher Rekombination am Ort x = 0 und stelle Festkörper-FSSZs mit unterschiedlich dicken Blockierschichten her, indem ich die Anzahl der Spraypyrolyse-Durchgänge variiere. Abbildung 8.3 stellt die an den verschiedenen Zellen gemessene Leerlaufspannung V_{oc} und den berechneten Parallelwiderstand R_p dar. Deutlich steigt V_{oc} mit zunehmender Blockierschichtdicke um $\Delta V_{oc} \approx 0.07$ V an, während R_p einen Zuwachs von über zwei Größenordnungen aufweist. Eine weitere Verdickung der Blockierschicht

durch über sieben Spraypyrolyse-Durchgänge scheitert aufgrund des dann zusammenbrechenden Kurzschlußstroms. Anhand dieses Experiments erscheint die aufgestellte Annahme hoher Frontseitenrekombination plausibel.



Abbildung 8.3: Die Anzahl der Spraypyrolyse-Durchgänge bestimmt die Dicke der Blockierschicht. Mit zunehmender Dicke steigt sowohl V_{oc} als auch der Parallelwiderstand R_p des Bauelements, was die Annahme einer hohen Rekombination am Ort der Blockierschicht untermauert.

8.3.3 Demberspannung in der Festkörper-FSSZ

Als zweite Voraussetzung soll eine sehr viel größere Mobilität der Elektronen μ_n im TiO₂ als die der Löcher μ_p im Lochleiter gelten.

In die Berechnung der Demberspannung nach Gleichung (8.6) geht zusätzlich die Überschußlochkonzentrationen $\Delta p(0)$ und $\Delta p(d)$ ein. Den Ausgangspunkt zur Bestimmung der Überschußkonzentration $\Delta p(x)$ bildet die Kontinuitätsgleichung [153]

$$\frac{d(\Delta p)}{dx^2} - \frac{\Delta p}{L_a^2} + \frac{G}{D_a} = 0$$
(8.7)

mit der ambipolaren Diffusionskonstante $D_a = 2D_n D_p / (D_n + D_p)$ und der aus D_a und der Lebensdauer τ resultierenden ambipolaren Diffusionslänge $L_a = (D_a \tau)^{1/2}$.

Die Lösung der Differentialgleichung (8.7) ist in Anhang C beschrieben und erfolgt unter den beiden Randbedingungen, daß die Rekombination am Ort x = 0 durch eine sehr hohe Rekombinationsgeschwindigkeit S_F bestimmt und diese am Ende einer TiO₂-Säule (x = d) gleich Null gesetzt wird. Schließlich folgen die Ladungsträgerüberschußkonzentrationen

$$\Delta p(0) = \tau G \frac{\frac{1}{L_a} \sinh \frac{d}{L_a}}{\frac{1}{L_a} \sinh \frac{d}{L_a} + \frac{S_F}{D_a} \cosh \frac{d}{L_a}}$$
(8.8)

und

$$\Delta p(d) = \tau G \frac{\frac{1}{L_a} \sinh \frac{d}{L_a} + \frac{S_F}{D_a} \cosh \frac{d}{L_a} - \frac{S_F}{D_a}}{\frac{1}{L_a} \sinh \frac{d}{L_a} + \frac{S_F}{D_a} \cosh \frac{d}{L_a}}.$$
(8.9)

Gleichung (8.6) mit den für $\Delta p(0)$ und $\Delta p(d)$ eingesetzten Ausdrücken (8.8) und (8.9) erlaubt nun eine quantitative Modellierung der Demberspannung V_D . Die Werte aller übrigen Größen und Parameter sind folgendermaßen bestimmt bzw. abgeschätzt: Die Mobilität der Elektronen im TiO₂ beträgt $\mu_n = 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [154], für die Mobilität der Löcher im MeO-Spiro-TAD existiert meines Wissens nach kein Literaturwert. sie wurde deshalb eine Größenordnung niedriger auf $\mu_p \approx 2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ geschätzt. Für die Rekombinationsgeschwindigkeit S_F nehme ich einen Wert von $S_F \approx 1000 \text{ cms}^{-1}$ an, die Dotierkonzentration N_A beträgt $N_A \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Die beiden Größen b_1 und b_2 liegen im Bereich des Durchmessers der TiO₂-Kolloide b_1 , $b_2 \approx 10$ nm. Schließlich erfolgt für die Elektronenlebensdauer in der Festkörper-FSSZ τ eine weitere Abschätzung auf $\tau \approx 1 \times 10^{-2}$ s, d.h. eine Größenordnung unterhalb der Elektrolyt-FSSZ (s. Kapitel 7).

Abbildung 8.4 (a) zeigt die Modellierung der Demberspannung mit zunehmender TiO₂-Schichtdicke. Dabei fällt auf, daß im Bereich der experimentell vorgenommenen Dickenvariation von 1,5 μ m < *d* < 4,5 μ m ein Unterschied in der Demberspannung von $\Delta V_D \approx 0,04$ V auftritt. Wie in Abbildung 8.4 (b) dargestellt, steigt die Leerlaufspannung V_{oc} demgegenüber um ΔV_{oc} von ca. 0,11 V im selben Schichtdickenbereich an und übertrifft damit ΔV_D um mehr als das Doppelte. Das obige Modell zur Demberspannung legt die Schußfolgerung nahe, daß der Dembereffekt nicht den gesamten Leerlaufspannungsanstieg erklären kann, sondern höchstens einen Teil davon. Verändert man die abgeschätzten Werte der Eingangsparameter in Gleichung (8.6) in einem sinnvollen Rahmen, so wird der Verlauf der Kurven in Abbildung 8.4 (a) und (b) nur geringfügig verändert. Demzufolge muß es noch eine weitere Erklärung für den beobachteten V_{oc} -Anstieg mit der Dicke der TiO₂-Schicht geben, auf die ich im folgenden Abschnitt eingehen werde.



Abbildung 8.4: (a) Berechnete Demberspannung über der TiO₂-Schichtdicke. Für die im Experiment vorgenommene Variation in der Schichtdicke 1,5 μ m < d < 4,5 μ m steigt V_D um ca. 0,04 V an. (b) Vergleich der experimentell gewonnenen Leerlaufspannungen mit der Zunahme in V_D. Der tatsächliche Anstieg in V_{oc} ist deutlich größer als der im selben Schichtdickenbereich berechnete Anstieg in V_D, d.h. der gesamte Spannungsunterschied $\Delta V_{oc} \approx 0,11$ V kann nicht ausschließlich anhand des Dember-Effekts erklärt werden.

8.3.4 Ursprung des zusätzlichen Spannungsanstiegs

In der FSSZ befinden sich die durch das Sonnenlicht generierten Ladungsträger in unterschiedlichen Medien, die Elektronen im TiO₂ und die Löcher im Elektrolyt bzw. im Lochleiter. Ein kapazitives Element, nämlich die Helmholtzschicht der Elektrolyt-FSSZ und entsprechend die Raumladungszone der Festkörper-FSSZ, trennt die

Ladungsträger räumlich voneinander. Folglich fällt eine Spannung V_2 über die TiO₂/Elektrolyt bzw. TiO₂/Lochleiter ab, wie sie in der Diskussion des Banddiagramms in Kapitel 5 behandelt wurde. Die Helmholtzschicht der Elektrolyt-FSSZ hat aufgrund ihrer äußerst geringen Dicke im Bereich weniger Angström eine entsprechend C = dQ/dV sehr hohe Kapazität, weshalb der daraus resultierende Spannungsabfall eine für das gesamte Bauelement unbedeutende Rolle spielt. Im Fall der Festkörper-FSSZ kann die über die TiO₂/Lochleiter-Grenzfläche abfallende Spannung V_2 nicht vernachlässigt werden und bildet, wie ich im folgenden zeigen werde, den Ursprung einer zur Demberspannung zusätzlichen Spannung V_{ad} .

Aus der Poisson-Gleichung folgt V_{TiO2} , der Teil des Spannungsabfalls V_2 innerhalb der TiO₂-Säule senkrecht zur Oberfläche

$$V_{TiO2} = \frac{1}{2} \frac{qn(x)}{\varepsilon_{TiO2} \varepsilon_0} b_1^2$$
(8.10)

und analog V_{HC} als Anteil von V_2 im Lochleiter

$$V_{HC} = \frac{1}{2} \frac{qp(x)}{\varepsilon_{HC} \varepsilon_0} b_2^2 , \qquad (8.11)$$

worin ε_{TiO2} die relative Dielektrizitätskonstante im TiO₂ und ε_{HC} die im Lochleiter darstellt.

In die Gleichungen (8.10) und (8.11) gehen die ortsabhängigen Überschußladungsträgerkonzentrationen n(x) und p(x) ein, d.h. der Spannungsabfall V_2 am Ort x = d muß größer als der an der Stelle x = 0 sein. Entsprechend $F = -d\varphi/dx$ resultiert daraus zum einen ein elektrisches Feld F_1 innerhalb einer TiO₂-Säule längs der x-Achse

$$F_{I} = -\frac{1}{2} \frac{q}{\varepsilon_{TIO2} \varepsilon_{0}} b_{1}^{2} \frac{d(\Delta n)}{dx}$$
(8.12)

und zum anderen ein dazu paralleles, entgegengerichtetes elektrisches Feld F_2 im Lochleiter

$$F_2 = \frac{1}{2} \frac{q}{\varepsilon_{HC} \varepsilon_0} b_2^2 \frac{d(\Delta p)}{dx} .$$
(8.13)

Anstelle des für beide Arten von Ladungsträgern einheitlichen Demberfeldes F_D treten in Gleichung (8.5) die voneinander abweichenden Felder F_1 und F_2 , die die Elektronen im TiO₂ bzw. die Löcher im Lochleiter sehen. Damit ergibt sich die Gleichung

$$j = b_1 q D_n \frac{dn}{dx} - b_2 q D_p \frac{dp}{dx} + b_1 \sigma_n F_1 + b_2 \sigma_p F_2 = 0 .$$
 (8.14)

Setzt man für F_1 und F_2 in Gleichung (8.14) die beiden Ausdrücke (8.12) und (8.13) ein, so erhält man schließlich ein elektrisches Feld, welches sich aus dem Demberfeld F_D und einem zusätzlichen Term zusammensetzt. Beide Felder weisen in die gleiche Richtung und addieren sich zu einem insgesamt größeren Feld als das ausschließlich durch den Dember-Effekt hervorgerufene. Die genaue Berechnung erfolg im Anhang C und resultiert in einer Gesamtspannung V_{total} aus Demberspannung V_D und der zusätzlichen Spannung V_{ad}

$$V_{total} = V_D + V_{ad} = V_D + \frac{q}{2} \frac{b_1}{b_1 \mu_n + b_2 \mu_p} \mu_n \left(\frac{b_1^2}{\varepsilon_{TiO2} \varepsilon_0} + \frac{b_2^2}{\varepsilon_{HC} \varepsilon_0} \right) (\Delta p(d) - \Delta p(0)) . \quad (8.15)$$

Gleichung (8.15) ermöglich eine Modellierung der Zusatzspannung V_{ad} sowie der Gesamtspannung V_{total} . Dabei werden dieselben Parameter wie zur Berechnung der Demberspannung verwendet, zusätzlich gilt $\varepsilon_{TiO2} = 9$ [140] und der geschätzte Wert $\varepsilon_{HC} \approx 4$. Abbildung 8.5 (a) zeigt zunächst den Verlauf von V_{ad} mit zunehmender TiO₂-Schichtdicke *d*. Über den experimentellen Variationsbereich der TiO₂-Schichtdicke Δd von ungefähr 4 µm steigt die Zusatzspannung V_{ad} um ca. 0,06 V an. Eine sinnvolle Veränderung der Parameter führt auch in diesem Fall nicht zu dem Ziel, das gesamte ΔV_{oc} von etwa 0,11 V alleine zu verursachen. Erst die gesamte Spannung V_{total} , die sowohl die Demberspannung als auch die Zusatzspannung beinhaltet und ebenfalls in Abbildung 8.5 (a) dargestellt wird, weist einen Spannungsanstieg ΔV_{total} im Bereich 1,5 µm < d < 4,5 µm von ca. 0,1 V auf. Dieser Anstieg stimmt im Rahmen der Meßungenauigkeit gut mit dem experimentellen V_{oc} -Daten überein (s. Abbildung 8.5 (b)).

Die Leerlaufspannung V_{oc} steigt natürlich nicht unbegrenzt mit der TiO₂-Schichtdicke an. Für den verwendeten Parameterraum und ganz besonders die Diffusionslänge L_a stellt man fest, daß ab $d \approx 10 \,\mu\text{m}$ der Gesamtspannungszuwachs in Sättigung geht. Basierend auf der Dember- und Zusatzspannung ist nach Abbildung 8.5 (a) keine Erhöhung von V_{oc} um mehr als 0,3 V möglich. Eine experimentelle Überprüfung des Spannungsverlaufs für $d > 10 \,\mu\text{m}$ konnte jedoch leider nicht erfolgen, da zum Zeitpunkt der Untersuchung keine Siebdrucknetze für die entsprechenden Schichtdicken vorlagen.



Abbildung 8.5: (a) Die hergeleitete Zusatzspannung V_{ad} zeigt über den experimentellen Bereich der TiO₂-Dickenvariation einen Anstieg von 0,6 V und kann damit nicht alleine als Erklärung für $\Delta V_{oc} \approx 0,11$ V herangezogen werden. Die Gesamtspannung V_{total} aus Dember- und Zusatzspannung ergibt einen Spannungszuwachs $\Delta V_{total} \approx 0,1$ V und stimmt im Rahmen der Meßungenauigkeit gut mit dem experimentellen Befund überein. (b) Gegenüberstellung der experimentellen V_{oc} -Daten mit dem berechneten V_{total} , zu dem die Leerlaufspannung $V_{oc}(d = 0)$ addiert wird. In beiden Fällen ist über dem relevanten Schichtdickenbereich ein vergleichbarer Anstieg zu beobachten.

Zum besseren Verständnis der Zusatzspannung gebe ich eine dreidimensionale graphische Darstellung der Zusatzspannung V_{ad} . Abbildung 8.6 zeigt das Leitungsband einer aus der Zeichenebene herausragenden TiO₂-Säule und entlang der Säule das

Valenzband des angrenzenden Lochleiters. Aufgrund der über die Grenzfläche abfallenden Spannung V_2 wölben sich die beiden Energiebänder in entgegengesetzte Richtungen. Entsprechend der Überschußladungsträgerkonzentrationen nimmt diese Wölbung mit steigender Ortskoordinate x zu, weshalb entlang einer Säule das elektrische Zusatzfeld und damit eine Spannung V_{ad} resultiert. Es sei noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen, daß ein derartiges Verhalten nur für Ladungsträger in unterschiedlichen Medien auftreten kann, die durch ein kapazitives Element zusätzlich räumlich voneinander getrennt sind.



Abbildung 8.6: Dreidimensionale Darstellung der Zusatzspannung V_{ad} . Aufgrund der über die TiO₂/Lochleiter-Grenzfläche abfallenden Spannung V₂, deren Anteile V_2^{TiO2} und V_2^{LL} im TiO₂ bzw. im Lochleiter abfallen, wölben sich Leitungsband und Valenzband der angrenzenden Medien in unterschiedliche Richtung und resultieren in einem elektrischen Feld entlang der Ortskoordinate x.

Abschließend zu diesem Kapitel möchte ich noch kurz den Ladungsträgertransport in der Festkörper-FSSZ diskutieren. Das in Kapitel 7 gefundene induktive Verhalten der Festkörper-FSSZ weist bereits auf ein Transportproblem des Bauelements hin, nämlich die zu geringe Ladungsträgerdichte im Lochleiter. Schon ab kleinen Spannungen von etwa 0,3 V tritt der Fall von Hochinjektion ein, d.h. die Dichte der injizierten Elektronen erreicht die der Ladungsträger im lochleitenden Medium. Das Problem der zu geringen Löcherkonzentration spiegelt sich im oben dargelegten Dembereffekt wider. Könnte man die Dotierkonzentration N_A beliebig erhöhen, so würde nach Gleichung (8.6) im Grenzfall für sehr hohe N_A der Wert des Quotienten im Logarithmus eins betragen und damit die Demberspannung verschwinden.

Die eigentlich Ursache von V_D liegt allerdings in der sehr viel niedrigeren Mobilität μ_p der Löcher als die Beweglichkeit μ_n der Elektronen im TiO₂ und stellt damit das zweite Transportproblem der Festkörper-FSSZ dar. Wären beide Mobilitäten von der selben Größenordnung, so würde nach Gleichung (8.6) V_D an Bedeutung verlieren. Auch die Zusatzspannung V_{ad} würde, wie aus Gleichung (8.15) hervorgeht, mit zunehmenden μ_p deutlich abklingen.

Obwohl beide Transportgrößen des Lochleiters, Mobilität und Ladungsträgerdichte, aufgrund ihrer niedrigen Werte die zwei beschriebenen Effekte zur Steigerung von V_{oc} mit zunehmender TiO₂-Dicke hervorrufen, dürfen diese Transporteigenschaften nicht als vorteilhaft angesehen werden. Die Regeneration des Farbstoffs und damit der Kurzschlußstrom der Solarzelle ist abhängig vom Ladungsträgertransport im lochleitenden Medium. Zu geringe Mobilität und Ladungsträgerdichte führen zu einer Diffusionsbegrenzung in J_{sc} . Auf diesen Sachverhalt werde ich im anschließenden Kapitel 9 detailliert eingehen.

9 Diffusionsbegrenzung

Dieses Kapitel beschreibt anhand eines mit der FSSZ verwandten Bauelements die direkte Messung diffusionslimitierter Ströme im nanoporösen Medium. Mit Hilfe eines quantitativen Modells bestimme ich sowohl die effektive Diffusionskonstante von Triiodid im porösen Medium als auch die im Elektrolytvolumen. In einem weiterführenden Modell entwickle ich einen Ausdruck für die kritische Stromdichte in der FSSZ. Anhand modellierter Strom/Spannungs-Kennlinien untersuche ich die Auswirkung auf den Füllfaktor für Stromdichten nahe der Diffusionsbegrenzung. Darüber hinaus zeige ich, inwiefern man auf diese Weise die Triiodidkonzentration und dadurch die Leerlaufspannung des Bauelements optimieren kann.

9.1 Grundlagen zur I₃⁻-Diffusion im porösen Medium

Der Ladungsträgertransport im Γ/I_3 -Redoxsystem stellt einen grundlegenden Aspekt für die Funktionsweise der FSSZ dar. Entsprechend der Gesamtreaktion $3\Gamma \leftrightarrow I_3$ ⁻ + 2e⁻ regeneriert und reduziert damit das Γ den als Folge der Elektroneninjektion positiv geladenen Farbstoff. Der Transport im Elektrolyt erfolgt fast ausschließlich durch Diffusion [155]. Die oxidierte Spezies I_3^- diffundiert durch das nanoporöse TiO₂-Netzwerk zur Pt-Rückelektrode, an der schließlich eine katalytische Reduktion erfolgt. Die Diffusion des I_3^- ist mit der des Γ gekoppelt. Der Verbrauch einer Redoxspezies an Front- oder Rückelektrode produziert die jeweils andere Spezies. Unter der Voraussetzung von Ladungsneutralität im Elektrolyt, d.h. konstanter Anzahl der reduzierten und oxidierten Redoxpartner, müssen die beiden Diffusionsströme entgegengesetzt gleich groß sein. Den I_3^- -Ionen fällt in diesem Redoxsystem eine besondere Bedeutung zu, da ihre typische Konzentration $\tilde{c}_T = 40-50$ mM [156,157] eine Größenordnung unter der von Γ liegt. Damit stellt I_3^- den limitierenden Faktor für den Stromtransport im Elektrolyt der FSSZ dar [158].

Die Triiodiddiffusion erfolgt zum größten Teil durch das nanoporöse Medium und unterliegt damit besonderen Bedingungen. Allgemein bildet die Diffusion von Molekülen sowohl in der Gasphase als auch in Flüssigkeit durch poröse Medien ein in der Literatur bekanntes, oft behandeltes und sehr komplexes Problem [159,160,161,162]. Ebenso wie im Volumen einer Flüssigkeit beschreibt man auch im porösen Medium die Diffusion mit Hilfe des Fickschen Gesetzes, benutzt aber anstelle der (Volumen-) Diffusionskonstante D_V eine effektive Diffusionskonstante D^{eff} . Die Diffusibilität Q verknüpft D_V und D^{eff} entsprechend

$$\frac{D^{eff}}{D_V} = Q \quad . \tag{9.1}$$

Generell beeinflussen drei Phänomene die effektive Diffusion im porösen Netzwerk: (i) Der Teilchenfluß durch das Medium korreliert mit der Querschnittsfläche senkrecht zur Diffusionsrichtung. Da Diffusion in den mit der Flüssigkeit gefüllten Poren stattfindet, steht nur ein Teil des Volumens für den Transport zur Verfügung. Die Porösität $p = V_{Poren}/V_{gesamt}$ ist definiert als das Verhältnis des Porenvolumens zum geometrischen Gesamtvolumen eines porösen Stoffs. In der Literatur [163,164,165] besteht die Vermutung unterschiedlicher Volumen- und Oberflächenporösitäten $p_V \neq p_S$, was nach Auffassung von Ref. [160] jedoch nicht korrekt ist und im folgenden nicht weiter berücksichtigt wird.

(ii) Der Weg der diffundierenden Moleküle im porösen Medium ist stark gewunden und, wie in Abbildung 9.1 angedeutet, von daher deutlich länger als innerhalb eines homogenen Mediums. Daraus resultiert die Tortuosität *T*, die Ref. [162] präzise auf das Quadrat des Quotienten aus effektiver durchschnittlicher Weglänge L_{eff} im porösen Stoff und der kürzesten Wegstrecke L_k definiert, gemäß

$$T = \left(\frac{L_{eff}}{L_k}\right)^2. \tag{9.2}$$

(iii) Entlang des Diffusionsweges verändert sich zudem der zur Verfügung stehende Querschnitt A vielfach, d.h. an verschiedenen Stellen treffen die Moleküle auf Einschnürungen und Aufweitungen (s. Abbildung 9.1). Dieses Phänomen beschreibt die Verengung δ definiert durch

$$\delta = \frac{D^{eff}}{pD}\Big|_{T=1}.$$
(9.3)



Abbildung 9.1: Diffusion durch ein poröses Medium. Der verlängerte Diffusionsweg spiegelt sich in der Tortuosität T wider. Die Verengung δ beschreibt den veränderten Querschnitt entlang des Diffusionsweges.

Die drei Größen Porösität p, Tortuosität T und Verengung δ bestimmen die Diffusibilität Q [160]

$$Q = \frac{p\delta}{T^2} \tag{9.4}$$

und unter Einführung des Tortuositätsfaktors $\theta = T^2/\delta$ die effektive Diffusionskonstante [159]

$$D^{eff} = \frac{p}{\theta} D \quad . \tag{9.5}$$

In Gleichung (9.5) gilt es zu beachten, daß der Tortuositätsfaktor θ sowohl den Aspekt verlängerter Diffusionswege in *T* als auch die entsprechend δ teilweise einengende und aufweitende Form der Diffusionswege beinhaltet.

Eine Berechnung des Tortuositätsfaktors θ existiert für unterschiedliche Modelle poröser Strukturen unter Annahmen wie geordneten oder zufälligen Porenverteilungen und variierenden Porengrößen [159,163,166,167,168]. Im folgenden sollen nur die Ansätze in Betracht gezogen werden, die auch für das in der FSSZ vorkommende nanoporöse TiO_2 -Netzwerk zutreffen.

Van Brakel und Heertjes [160] berechnen für eine zufällig angeordnete isotrope Kugelpackung einen Tortuositätsfaktor $\theta = 1,75$ und bestätigen diesen Wert in einem Experiment mittels Heliumdiffusion unter Verwendung eines Wicke-Kallenbach Apparats. Mit Hilfe einer Technik radioaktiver Spurendetektierung bestimmt Ref. [169] ebenfalls unter den vorherigen Bedingungen den Tortuositätsfaktor in einem Bereich von $1,25 < \theta < 1,66$. Eine Berechnung nach Levitz [170] für eine dichte und zufällige Packung harter Kolloide in einem komplett verbundenen Netzwerk ergibt schließlich $\theta = 1,44$.

Die Theorie zur Diffusion im porösen Medium beschreibt eine effektive Diffusionskonstante, die Porösität, Tortuosität und Verengung bestimmen. Aufbauend auf dieser Theorie möchte ich im folgenden auf die experimentelle Bestimmung der effektiven Diffusionskonstanten von Triiodid D_T^{eff} im nanoporösen TiO₂ eingehen. Die I₃⁻-Diffusionskonstante D_T im Volumen einer Acetonitrillösung wurde in der Literatur [158,171,172] mehrfach bestimmt. Während Ref. [158] mit $D_T > 8,5 \times 10^{-6}$ cm²s⁻¹ nur eine untere Schranke für die Diffusionskonstante angibt, stimmen die Werte der beiden Referenzen [171] und [172] relativ gut überein. Macagno et al. [171] messen diffusionbegrenzte I/V-Kennlinien mit Hilfe einer rotierenden Scheibenelektrode und bestimmen daraus $D_T = 1,5 \times 10^{-5}$ cm²s⁻¹. Hauch und Georg [172] errechnen sowohl aus diffusionsbegrenzten Strömen als auch aus der Nernst-Impedanz die Werte für die Diffusionskonstante im Bereich $D_T = 1,4 \times 10^{-5} - 1,5 \times 10^{-5}$ cm²s⁻¹.

Das Messen der effektiven I_3 -Diffusionskonstante im nanoporösen Medium, die für die FSSZ von hoher Relevanz ist, gestaltet sich als wesentlich schwieriger. Kebede und Lindquist [173] bieten dafür ein einfaches und nicht-elektrochemisches Verfahren an. Eine gepreßte nanoporöse TiO₂-Schicht schließt das Ende einer schmalen mit Γ/I_3 -Elektrolyt gefüllten Glasröhre ab. Die Glasröhre taucht in ein Becherglas, in dem sich eine Lösung der genau gleichen chemischen Zusammensetzung befindet mit Ausnahme des I_3 . Als Folge des Konzentrationsgradienten diffundieren I_3 -Moleküle durch die TiO₂-Membran, während gleichzeitig der Diffusionsfluß mit Hilfe von Spektrophotometrie festgestellt und daraus die effektive Diffusionskonstante berechnet wird. Für eine 550 µm dicke nanoporöse Membran ergibt sich eine Diffusionskonstante $D_T^{eff} = 3,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$, ein Wert der im Vergleich zu D_T im Elektrolytvolumen um etwa eine Größenordnung niedriger ist.

Papageorgiou et al. [174] versuchen, die effektive Diffusionskonstante D_T^{eff} mit einer elektrochemische Methode zu bestimmen. Dazu verwenden sie ein der FSSZ ähnliches Bauelement, das als Front- und Rückkontakt eine platinierte TCO-Elektrode besitzt. Aufgezeichnete Cyclovoltametrie-Kurven zeigen, daß der Strom in Vorwärtswie in Rückwärtsrichtung in Sättigung geht, was die Autoren auf Diffusionsbegrenzung verursacht durch I3⁻ und I⁻ zurückführen. Anhand eines Modells, das leider nicht zwischen Diffusion im porösen Medium und im Volumen unterscheidet, berechnet Papageorgiou die entsprechenden I_3 - und I-Konzentrationsprofile. Die aus dem Modell hervorgehenden Porösitäten stimmen nahezu mit dem Ergebnis der parallel durchgeführten, auf Stickstoffadsorption beruhenden BET- (Brunauer, Emmett und Teller) Meßmethode überein. Aus dieser Koinzidenz schließen die Autoren, daß D_T und D_T^{eff} sich nicht signifikant unterscheiden, geben allerdings keinen eindeutigen Wert dafür an. Während aus den Modellparametern $D_T^{eff} = 4.45 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ hervorgeht, wird an anderer Stelle in Ref. [174] eine mit Ref. [158] identische Diffusionskonstante $(D_T > 8.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1})$ genannt. Damit führten die Experimente aus Ref. [174] zur Bestimmung von D_T^{eff} unter Bedingungen, wie sie in der FSSZ vorkommen, leider zu keinem überzeugenden Ergebnis. Da D_T^{eff} für die FSSZ eine sehr bedeutende Rolle spielt, greife ich im folgenden auf das in Ref. [174] eingeführte Bauelement zurück und entwickle ein verbessertes Modell zur Interpretation der Meßresultate und somit zur Bestimmung von D_T^{eff} .

9.2 Messung diffusionsbegrenzter Ströme

9.2.1 Verwendete Bauelemente

Zur Untersuchung der Diffusionsbegrenzung von Strömen in der FSSZ verwende ich die drei in Abbildung 9.2 aufgeführten Bauelemente. Das erste Referenzbauelement (Abbildung 9.2 (a)) besteht aus zwei Pt-Elektroden im Abstand l voneinander, deren Zwischenraum mit dem Γ/I_3^- -Elektrolyt gefüllt ist. Das zweite Bauelement in Abbildung 9.2 (b) gleicht dem in Ref. [174] und dient zur eigentlichen Messung der begrenzenden Stromdichte J_{lim} . Eine nanoporöse TiO₂-Schicht befindet sich hier auf der vorderen Pt-Elektrode und wird vom Elektrolyt durchtränkt. Dabei gilt es zu beachten, daß sich an
das TiO₂/Elektrolyt-Netzwerk noch ein Volumen reinen Elektrolyts anschließt, d.h. die Dicke *d* der TiO₂-Schicht immer kleiner als der Abstand *l* der Pt-Elektroden ist. Beim Bauelement (c) in Abbildung 9.2 schließlich kommt zusätzlich eine TiO₂-Blockierschicht vor, welche am Fuß der nanoporösen Struktur einen direkten Kontakt zwischen Elektrolyt und Pt-Frontelektrode verhindert. Das ebenfalls als Referenz benutzte Bauelement (c) kommt der FSSZ am nächsten mit dem einen Unterschied, daß keine Monolage Farbstoff das TiO₂ überzieht. Der Dunkelstrom in Vorwärtsrichtung stammt genauso wie in der FSSZ von Elektroneninjektion ins TiO₂ und anschließender Rekombination mit dem Elektrolyt. Die Blockierschicht unterdrückt dabei parasitäre Ströme, die an einer Pt/Elektrolyt-Grenzfläche auftreten würden. Demzufolge gibt es nur in Bauelement (b) die Möglichkeit einer Reduktion/Oxidation des Elektrolyts sowohl an der großen TiO₂-Oberfläche als auch direkt am Pt-Frontkontakt.



Abbildung 9.2: Skizze der drei untersuchten Bauelemente: (a) Zwischen den beiden Pt-Elektroden befindet sich nur Elektrolyt. (b) Auf der vorderen Pt-Elektrode ist eine nanoporöse TiO₂-Schicht aufgetragen.(c) Eine TiO₂-Blockierschicht trennt das nanoporöse TiO₂ von der Pt-Elektrode.

Die Dicke *d* der TiO₂-Schicht in den jeweiligen Bauelementen kann durch Verwendung verschieden maschiger Netze im Siebdruckverfahren zusätzlich variiert werden. Den genauen Wert *d* der gesinterten TiO₂-Schichten bestimme ich mit Hilfe eines Profilometers, während die Dicke der zur Verkapselung verwendeten Surlyn-Folie den Abstand $l \approx 40 \,\mu\text{m}$ zwischen den Pt-Elektroden vorgibt. Darüber hinaus erfolgt eine Variation der Triiodidkonzentration \tilde{c}_T durch Beimischen unterschiedlicher Mengen I₂ in den Elektrolyt, als Referenz dient hierbei die Standardkonzentration \tilde{c}_T entsprechend der I₂-Konzentration bestimmt die mittlere Triiodidkonzentration \tilde{c}_T entsprechend der Reaktion $I_2 + \Gamma \leftrightarrow I_3^-$, deren Gleichgewichtskonstante $K = [\Gamma] \times [I_2]/[I_3^-] = 1,5 \times 10^{-3}$ M [175] einen sehr kleinen Wert aufweist. Aus der Konstanten K und den standardmäßig zur Herstellung des Elektrolyts verwendeten Konzentrationen [LiI] = 0,5 M und $[I_2] = 0,05$ M ergibt sich ein $\tilde{c}_T = 0,0498$. Damit liegt das Reaktionsgleichgewicht stark auf der Seite von I_3^- , allerdings nur solange die anfängliche Γ -Konzentration die des I_2 deutlich übersteigt.

9.2.2 Gleichstromcharakterisierung der Bauelemente

Abbildung 9.3 vergleicht die kathodischen Stromdichte (J)/Spannungs (V)-Kennlinien der drei verschiedenen Bauelementtypen aus Abbildung 9.2. Für das Pt-Elektrolyt-Pt Bauelement zeigt sich der in Kurve a dargestellte Anstieg der Stromdichte J mit angelegter Spannung V. Elektronen fließen in diesem Fall, bestimmt durch eine Aktivierungsenergie, vorwiegend direkt aus dem Pt in den Elektrolyt und reduzieren dabei das Triiodid zu Iodid, der entsprechende Weg der Elektronen ist mit der Nummer 1 in Abbildung 9.4 (a) gekennzeichnet. Man beschreibt diesen Ladungstransfer mit der Butler-Volmer-Gleichung (2.15) und erwartet eigentlich einen exponentiellen Stromanstieg mit V. Daß ein exponentielles Verhalten in Abbildung 9.3 Kurve a nur ansatzweise zu erkennen ist, hängt mit dem Einfluß des dem Bauelement eigenen Serienwiderstands R_s zusammen.



Abbildung 9.3: Stromdichte/Spannungs-Kennlinien der drei Bauelemente aus Abbildung 9.2, dabei entsprechen die Kurven a, b und c den Bauelementen (a), (b) und (c). Kurve a zeigt einen der Butler-Volmer-Gleichung (2.15) zugehörigen Stromanstieg,

Kurve c entspricht dem Halbleiter/Elektrolyt-Übergang nach Gerischer. Kurve b schließlich kombiniert beide Prozesse und zeigt im Bereich 0,5 V < V < 0,8 V Diffusionsbegrenzung. Die Dicke d der gesinterten TiO₂-Schicht beträgt für die dargestellte Kurve d \approx 12 µm.

Kurve c in Abbildung 9.3 (zu Bauelement (c) in Abbildung 9.2 gehörig) resultiert aus der Elektroneninjektion ins nanoporöse TiO₂. Die Elektronen diffundieren entlang des Weges 3 in Abbildung 9.4 (c) durch das TiO₂-Netzwerk, bis sie schließlich an der Oberfläche mit den I₃⁻-Ionen des Elektrolyts reagieren. Gerischers Gleichung (2.28) für den Halbleiter/Elektrolyt-Übergang bestimmt den Verlauf dieser *J/V*-Kurve. Der demzufolge exponentielle Stromanstieg, wiederum stark durch den Einfluß von R_s linearisiert, läßt sich auf die Zunahme der Überschußelektronen im TiO₂ zurückführen.



Abbildung 9.4: Die verschiedenen zu den Bauelementen (a), (b) und (c) in Abbildung 9.2 gehörigen Transportwege der Elektronen. Weg 1 enspricht dabei der direkten Reduktion von I_3^- am Pt/Elektrolyt-Übergang. Pfad 2 repräsentiert den Diffusionsweg von I_3^- im nanoporösen Medium. Elektroneninjektion ins TiO₂ und anschließende Rekombination mit I_3^- an der Oberfläche kennzeichnen Weg 3.

Zwischen den beiden Referenzkurven a und c in Abbildung 9.3 liegt schließlich die eigentlich wichtige, zum Bauelement mit nanoporösem TiO₂, aber ohne

Blockierschicht gehörige Kurve b. Für niedrige Spannungen V < 0,4 V reagieren wie in Kurve a Elektronen am Pt-Frontkontakt mit den I₃⁻-Ionen des Elektrolyts (Weg 1 in Abbildung 9.4 (b)) und diffundieren dann durch die mit Elektrolyt gefüllten Poren des TiO₂, was der Weg 2 in Abbildung 9.4 (b) repräsentiert. Diesen Teil der *J/V*-Kurve, welcher mit der Kennlinie von Bauelement (a) zusammenfällt, benenne ich im weiteren mit Region 1. Erreicht die Stromdichte *J* die limitierende Stromdichte *J*_{lim}, geht Kurve b in ein Plateau (Region 2) über. Die Triiodidkonzentration $c_T(0)$ an der Pt-Oberfläche sinkt in diesem Bereich auf den Wert Null, weshalb über die Pt/Elektrolyt-Grenzfläche kein weiterer Stromanstieg erfolgen kann. Erhöht man die angelegte Spannung weiter, so übernimmt Elektroneninjektion ins TiO₂ mit anschließender Reduktion von I₃⁻ den elektronischen Transport und bildet einen Parallelpfad zur Diffusionsbegrenzung. Deswegen steigt im Bereich höherer Spannungen V > 0,8 V (Region 3) die Stromdichte vom Plateau der Diffusionsbegrenzung aus weiter exponentiell an.

9.3 Modellierung der diffusionslimitierten J/V-Kennlinie

9.3.1 Das Modell der gesamten Kennlinie

In einem ersten Schritt modelliere ich die *J/V*-Kennlinie des für die Diffusion im nanoporösen Medium relevanten Bauelements (b) aus Abbildung 9.2. Dafür notwendig ist die Lösung der Diffusionsgleichung für die Triiodidkonzentration $c_T(x)$ im Elektrolyt innerhalb der Nanoporen.

Durch die Reduktion von I_3^- an der großen TiO₂-Oberfläche werden I_3^- -Ionen aufgebraucht, was sich in einer Stromsenke im nanoporösen Medium ausdrückt (s. Abbildung 9.5 (a)). Dieser Vorgang beeinflußt die Triiodidstromdichte $J_T(x)$ im TiO₂ und führt zur Kontinuitätsgleichung

$$div J_{T} = J_{Ger}(V) / b = q S_{Ger}(V) c_{T}(x) / b , \qquad (9.6)$$

mit der durch Gleichung (2.28) gegebenen Stromdichte J_{Ger} am TiO/Elektrolyt-Übergang nach Gerischer und $b = V_{El}/A_{T/El}$, dem geometrischen Verhältnis zwischen dem Elektrolytvolumen V_{El} im TiO₂-Netzwerk und der TiO₂/Elektrolyt-Kontaktfläche $A_{T/El}$. Die TiO₂-Oberflächen-Reaktionsgeschwindigkeit $S_{Ger}=J_{Ger}/qc_T$ für die Reduktion des I_3^- besitzt die Dimension einer Geschwindigkeit und beinhaltet alle Terme von Gleichung (2.28) für J_{Ger} außer der Elementarladung q und der Triiodidkonzentration c_T .



Abbildung 9.5: (a) Stromfluß im Bauelement aus Abbildung 9.2 (b). Elektronen können zum einen entsprechend der Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit S_{BV} über die katalytisch wirkende Pt/Elektrolyt-Grenzfläche fließen, zum anderen entsprechend der Reaktionsgeschwindigkeit S_{Ger} an der TiO₂-Oberfläche mit I_3^- rekombinieren. (b) Situation in der FSSZ: Die SnO₂:F-Oberfläche wirkt nicht katalytisch, weshalb kein Strom über diese Grenzfläche fließt. An der TiO₂-Oberfläche findet sowohl Generation entsprechend der Generationsrate g statt, als auch Rekombination entsprechend S_{Ger}.

Das Ficksche Gesetz $J_T = 2qD_T^{eff}\nabla c_T$ eingesetzt in die Kontinuitätsgleichung ergibt die Diffusionsgleichung

$$\frac{d^2}{dx^2}c_T = \frac{c_T S_{Ger}}{2D_T^{eff}b} = \frac{c_T}{L_T^2}$$
(9.7)

mit der aufgrund von S_{Ger} spannungsabhängigen Diffusionslänge $L_T = (D_T^{eff} 2b/S_{Ger})^{1/2}$ und der pro I₃⁻-Molekül übertragenen Ladung 2q. Im Fickschen Gesetz führe ich die effektive I₃⁻-Diffusionskonstante im nanoporösen Medium D_T^{eff} ein. Die Lösung der Differentialgleichung (s. Anhang D) erfordert zwei Randbedingungen. Die erste davon drückt der in Abbildung 9.5 (a) eingezeichnete Verbrauch an Triiodidmolekülen aus, hervorgerufen durch die Reaktion mit Elektronen an der Pt-Frontelektrode

$$D_T^{eff} \left. \frac{dc_T}{dx} \right|_{x=0} = \frac{J_{BV}(\eta)}{2q} = S_{BV}(\eta) c_T \Big|_{x=0} \quad .$$
(9.8)

Darin enthält S_{BV} , ebenfalls mit der Dimension einer Geschwindigkeit, alle Terme der Butler-Volmer-Gleichung (2.15) mit Ausnahme von c_T (Konzentration der oxidierten Redox-Spezies) und q. Die Ortskoordinate x startet an der Pt-Frontelektrode mit dem Wert x = 0, nimmt am Ende der porösen Schicht den Wert x = d an und endet schließlich bei x = l an der Rückelektrode. Im folgenden identifizieren wir die Überspannung η in Gleichung (2.15) und (9.8) mit der extern angelegten Spannung Vund nehmen zusätzlich an, daß S_{Ger} überall im TiO₂ durch dieselbe Spannung V definiert ist.

Die zweite Randbedingung

$$c_T(x)\Big|_{x=d} = c_T^d \tag{9.9}$$

legt die I₃⁻-Konzentration am Ort x = d auf die anfängliche Konzentration c_T^{d} fest. Unter diesen beiden Randbedingungen berechnet sich die Lösung $c_T(x)$ der Diffusionsgleichung (9.7) und daraus die Triiodidstromdichte J_T zu

$$J_{T} = 2qD_{T}^{eff} \frac{dc_{T}}{dx}\Big|_{x=d} = 2qc_{T}^{d} \frac{D_{T}^{eff}}{L_{T}} \frac{\frac{D_{T}^{eff}}{L_{T}} \sinh \frac{d}{L_{T}} + S_{BV} \cosh \frac{d}{L_{T}}}{\frac{D_{T}^{eff}}{L_{T}} \cosh \frac{d}{L_{T}} + S_{BV} \sinh \frac{d}{L_{T}}} .$$
(9.10)

Gleichung (9.10) ermöglicht eine Anpassung der gesamten diffusionsbegrenzten J/V-Kennlinie des Bauelements (b) aus Abbildung 9.2, die in Abbildung 9.6 als durchgezogene Linie gegenüber den experimentellen Daten (offene Kreise) dargestellt wird. Während sich in allen Regionen 1, 2 und 3 über weite Bereiche gute Übereinstimmung mit dem Experiment feststellen läßt, ist der steilere Anstieg und damit die Abweichung für hohe Spannungen in Region 3 auf den Serienwiderstand R_s zurückzuführen, der im Modell keine Berücksichtigung findet.



Abbildung 9.6: Die gemessenen J/V-Daten des Bauelements (b) aus Abbildung 9.2 werden mit Gleichung (9.10) angepaßt. Darüber hinaus zeigt die Abbildung sowohl die nach Gleichung (9.11) für den Fall $L_T >> d$ berechnete Kurve J_{lim} als auch die Gleichung (9.13) und (9.14) entsprechenden Teilstromdichten J_{BV} über die Pt/Elektrolyt Grenzfläche und J_{Ger} über die TiO₂/Elektrolyt-Grenzfläche.

9.3.2 Berechnung der limitierenden Stromdichte

Betrachtet man nun nur den für die Diffusion relevanten Bereich einsetzender Diffusionsbegrenzung (Region 1 und 2 in Abbildung 9.3), so reduziert sich Gleichung (9.10) auf den Fall verschwindend geringer Stromdichte J_{Ger} und damit für $L_T >> d$ auf

$$J_{T} = 2qc_{T}^{d} \frac{S_{BV} D_{T}^{eff} / d}{S_{BV} + D_{T}^{eff} / d} = \frac{\widetilde{J}_{BV} J_{lim}}{\widetilde{J}_{BV} + J_{lim}} , \qquad (9.11)$$

wobei $\tilde{J}_{BV} = 2q\tilde{c}_T S_{BV}$ die Stromdichte über die Pt/Elektrolyt-Grenzfläche ohne den Einfluß der Diffusionsbegrenzung unter der Näherung $\tilde{c}_T \approx c_T^d$ darstellt. Die explizite Form der limitierenden Stromdichte J_{lim} lautet

$$J_{lim} = \frac{2qc_T^d D_T^{eff}}{d}.$$
(9.12)

Gleichung (9.11), ebenfalls graphisch dargestellt in Abbildung 9.6, eignet sich zur Bestimmung der limitierenden Stromdichte J_{lim} aus einer gemessenen J/V-Kennlinie.

Die Lösung c(x) ermöglicht darüber hinaus eine Berechnung der Teilstromdichte über die Pt/Elektrolyt-Grenzfläche J_{BV} gemäß

$$J_{BV} = 2qD_T^{eff} \left. \frac{d}{dx} c(x) \right|_{x=0}.$$
 (9.13)

Abbildung 9.6 stellt die nach Gleichung (9.13) berechnete und mit J_{BV} gekennzeichnete Kennlinie dar. Der Verlauf von J_{BV} zeigt deutlich, daß der über die Pt-Frontelektrode fließende Strom in Region 1 und 2 beinahe ausschließlich zum Gesamtstrom beiträgt, bevor er aufgrund der Diffusionsbegrenzung in Sättigung übergeht. Die Teilstromdichte über die TiO₂/Elektrolyt-Grenzfläche J_{Ger} , die sich aus der Integration über die TiO₂-Schichtdicke *d* berechnet, entsprechend

$$J_{Ger} = \int_{0}^{d} \frac{2qS_{Ger}}{b} c_T(x) dx, \qquad (9.14)$$

spielt im Spannungsbereich von Region 1 und 2 eine sehr unbedeutende Rolle, wie aus Abbildung 9.6 hervorgeht. Mit höherer Spannung tritt schließlich J_{Ger} in Region 3 zunehmend in Erscheinung und übernimmt den Großteil des Gesamtstroms J_T . Parallel dazu beginnt J_{BV} zu sinken, da sich nun $c_T(x)$ im nanoporösen TiO₂ deutlich verringert und immer weniger I₃⁻ die Pt-Elektrode erreichen.

9.4 Variation der I₃⁻-Konzentration und der TiO₂-Schichtdicke

Für eine genauere Untersuchung der Diffusionsbegrenzung der FSSZ stelle ich mehrere Bauelemente des Typs (b) her und variiere dabei die Dicke *d* des nanoporösen TiO₂ in einem Bereich 1,7 μ m < *d* < 10 μ m, während ich \tilde{c}_T auf der Standardkonzentration festhalte. Zusätzlich verändere ich bei einer bestimmten Dicke *d* = 6 μ m die Triiodidkonzentration \tilde{c}_T durch Zugabe von I₂ zwischen den Werten $0 < \tilde{c}_T < 100$ mM. Abbildung 9.7 (a) und (b) zeigen exemplarisch einige der gemessenen kathodischen *J/V*-Kennlinien.



Abbildung 9.7: (a) Stromdichte/Spannungs-Kurven für Bauelemente ($d = 6 \ \mu m$) mit verschiedenen durchschnittlichen Triiodidkonzentrationen entsprechend c_{12} , der zugegebenen Menge an I_2 . (b) Variation der Dicke d bei konstantem $c_{12} = 50 \ mM$. Sowohl (a) als auch (b) stellen die experimentellen Daten als offene Kreise dar. Aus einem Fit des diffusionsrelevanten Bereichs mit Gleichung (9.11) (durchgezogene Linien) wird J_{lim} bestimmt.

Die Auswertung der experimentellen Daten erfolgt anhand von Gleichung (9.11). Die J/V-Kennlinien werden damit angepaßt (durchgezogene Linien in Abbildung 9.7) und so die limitierende Stromdichte J_{lim} ermittelt. Abbildung 9.8 (a) zeigt die gewonnenen limitierenden Stromdichten J_{lim} aufgetragen über die jeweilige Konzentration \tilde{c}_T . Abbildung 9.8 (b) zeigt die inverse limitierende Stromdichte $1/J_{lim}$ über der TiO₂-Dicke *d*. Gleichung (9.12) sagt für beide Fälle (a) und (b) in Abbildung 9.8 einen linearen Anstieg von J_{lim} mit zunehmendem \tilde{c}_T bzw. 1/d voraus. Dieses Verhalten wird experimentell bestätigt. Zusätzlich tritt allerdings ein mit Gleichung (9.12) nicht erklärbarer y-Achsenabschnitt J_p für den Fall $c_{12} = 0$ und $1/J_s$ für den Fall d = 0 auf. Der Achsenabschnitt J_p resultiert aus einem parallelen Strompfad über das Li⁺/I System, der auch bei einer Triiodidkonzentration $\tilde{c}_T = 0$ weiterhin stattfindet. Will man aus den Daten die Diffusionskonstante D_T^{eff} berechnen, so ist eine Korrektur der experimentellen Werte $J_{lim}^{exp}(d, c_{12})$ bei vorgegebenen d und c_{12} notwendig. Dazu stelle ich einen kompletten Satz Bauelemente mit verschiedenen Dicken d und mit $c_{12} = 0$ her und korrigiere die Rohdaten aus Abbildung 9.7 (b) entsprechend $J_{\text{lim}}^{kor}(d,c_{12}) = J_{\text{lim}}^{\exp}(d,c_{12}) - J_{\text{lim}}^{ref}(d,0)$.

Nach Gleichung (9.12) entspricht einer Dicke d = 0 ein limitierender Strom $J_{lim} = \infty$. Tatsächlich müssen in diesem Fall die I₃⁻-Moleküle aber immer noch durch das Elektrolytvolumen diffundieren, weshalb dieser zweite, zur Diffusion durch das TiO₂ in Serie geschaltete Diffusionsprozeß, den Achsenabschnitt $1/J_s$ bestimmt.



Abbildung 9.8: (a) Limitierende Stromdichte J_{lim} einer Serie von Bauelementen mit d = 6 µm aufgetragen über die I_2 -Konzentration c_{12} des Elektrolyts. Der y-Achsenabschnitt rührt von einem parallel ablaufenden Diffusionsprozeß her. (b) Inverse limitierende Stromdichte $1/J_{lim}$ aufgetragen über die TiO₂-Dicke d bei der Standardkonzentration $c_{12} = 50$ mM. Während die Rauten die Rohdaten repräsentieren, stellen die Kreise die mit J_p korrigierten Werte dar. Die mit Gleichung (9.18) durchgeführte Anpassung der korrigierten Daten ergibt die Diffusionskonstante im Volumen D_T aus dem y-Achsenabschnitt. Aus der Steigung der Geraden berechnet sich die effektive Diffusionskonstante D_T^{eff} im nanoporösen Medium.

Gleichzeitig mit den oben gezeigten J/V-Kennlinien wurden auch die jeweiligen anodischen Äste gemessen, die ich im folgenden kurz phänomenologisch beschreiben möchte. Es läßt sich darin ebenfalls eine Diffusionsbegrenzung beobachten, die allerdings nicht wirklich zu einer Sättigung, sondern zu einem linear gering ansteigendenden anodischen Strom führt. Die etwas höheren Werte des anodisch limitierenden Stroms und einfache Überlegungen zur Geometrie lassen vermuten, daß es sich hier um eine durch I⁻ hervorgerufene Limitierung handelt. Dieser Befund geht konform mit den in Ref. [176] dargestellten anodischen Stromdichten eines NaI Elektrolyts. Die Dicke *d* scheint keinen Einfluß auf eine Diffusionsbegrenzung zu haben, wohingegen c_{I2} deutlich Auswirkungen zeigt. Parallel zur kathodischen Stromdichte steigt J_{lim} auch hier mit zunehmenden c_{I2} an. Dieser Effekt dagegen spricht für eine limitierende Rolle des Triiodids. Insgesamt handelt es sich beim anodischen Ast der J/V-Kennlinien wohl um einen Überlapp aus Diffusions-und Driftströmen, auf den ich im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter eingehen möchte.

9.5 Bestimmung der Diffusionskonstanten

Um die I₃⁻-Diffusionskonstante im Volumen des Elektrolyts D_T und die im nanoporösen TiO₂-Netzwerks zu bestimmen, führe ich die Modellierung der limitierenden Ströme J_{lim} unter besonderer Berücksichtigung eines zusätzlichen Diffusionsschritts und des parallelen Strompfades fort. Gleichung (9.11) vernachlässigt den in $1/J_s$ sichtbaren und in Serie geschalteten Diffusionsprozeß der I₃⁻-Ionen im Volumen des Elektrolyts von x = d nach x = l. Der gesamte Diffusionsweg erfordert Kontinuität des Stromflusses durch die Pt-Elektrode, durch den Elektrolyt in den Poren des TiO₂ und schließlich durch das Elektrolytvolumen

$$J_T = 2qpc_T^0 S_{BV} = 2qD_T^{eff} \frac{c_T^d - c_T^0}{d} = 2qD_T \frac{c_T^l - c_T^d}{l - d} , \qquad (9.15)$$

worin c_T^{0} , c_T^{d} und c_T^{l} für die I₃⁻ Konzentrationen am Ort x = 0, d bzw. l stehen. Weiterhin ist zu beachten, daß der zweite und dritte Term in Gleichung (9.15) mit der Porösität p des TiO₂-Netzwerks multipliziert werden, da das Verhältnis $p = V_{El} / (V_{El} + V_{TiO2})$ ein Maß für das verfügbare Elektrolytvolumen V_{El} im porösen TiO₂ mit dem Eigenvolumen V_{TiO2} darstellt. Die durchschnittliche und durch Zugabe von I₂ festgelegte Triiodidkonzentration \tilde{c}_T bleibt sowohl im Gleichgewicht als auch unter Anlegen einer Spannung aufgrund von Ladungsneutralität im Elektrolyt unverändert [156] entsprechend

$$\widetilde{c}_{T}(pd + (l-d)) = p \frac{c_{T}^{0} + c_{T}^{d}}{2} d + \frac{c_{T}^{d} + c_{T}^{l}}{2} (l-d) .$$
(9.16)

Die beiden Gleichungen in (9.15) und Gleichung (9.16) erlauben Eliminierung der drei Konzentrationen $c_T^{\ 0}$, $c_T^{\ d}$ und $c_T^{\ l}$ und schließlich die Berechnung der limitierenden Stromdichte J_{lim} unter der Grenzwertbetrachtung $S_{BV} \rightarrow \infty$ (s. Anhang D)

$$J_{lim} = \lim_{S_{BV} \to \infty} J_T = 4q\tilde{c}_T \frac{D_T^{eff} D_T (pd - d + l)}{D_T^{eff} (l - d)^2 + D_T d(pd - 2d + 2l)} .$$
(9.17)

Gleichung (9.17) unterscheidet zwischen Diffusion von I_3^- im Elektrolytvolumen und in den Poren des TiO₂. Während Gleichung (9.12) einen unendlichen Wert J_{lim} im Grenzfall $d \rightarrow \infty$ vorhersagt, ergibt Gleichung (9.17) einen endlichen Wert, zur Diffusion durch das Volumen des Elektrolyts gehörig, und erfüllt somit alle Voraussetzungen, um die entsprechenden Diffusionskonstanten zu bestimmen. Dazu invertiere ich Gleichung (9.17) und entwickle sie in einer Taylorreihe linear nach d

$$\frac{1}{J_{lim}} = \frac{1}{4q\tilde{c}_T} \left(\frac{l}{D_T} + \frac{2D_T - (1+p)D_T^{eff}}{D_T^{eff} D_T} d + \dots \right).$$
(9.18)

Der Ausdruck (9.18) erlaubt schließlich eine lineare Anpassung der um J_p korrigierten inversen Stromdichten J_{lim} in Abhängigkeit von d, wozu man allerdings den genauen Wert p der Porösität benötigt. Die Porösität wurde aus dem präzise bestimmten Volumen und der dazugehörigen Masse einer porösen TiO₂-Schicht unter Verwendung der Dichte von Anatase $\delta_{Anatase} = 3,85$ gcm⁻³ auf p = 0,49 bestimmt. Abbildung 9.8 (b) stellt den resultierenden Fit als durchgezogene Linie dar. Der y-Achsenabschnitt der Fitgeraden hängt von D_T ab und ergibt $D_T = 1,24 \times 10^{-5}$ cm²s⁻¹. Die effektive Diffusionskonstante im TiO₂-Netzwerk geht dagegen in die Geradensteigung ein und berechnet sich zu dem Wert $D_T^{eff} = 0,45 \times 10^{-5}$ cm²s⁻¹.

9.6 Diffusionsbegrenzung des Kurzschlußstroms in Farbstoffsolarzellen

Die vorangegangenen Messungen und Berechnungen beziehen sich auf das FSSZ-ähnliche Bauelement aus Abbildung 9.2 (b). In diesem Abschnitt möchte ich nun die Diffusionsbegrenzung auf die FSSZ übertragen. Dafür gehe ich zunächst auf die Limitierung der Kurzschlußstromdichte J_{sc} ein.

Die Diffusionsgleichung (9.7) für die FSSZ unter Beleuchtung, d.h. unter Berücksichtigung der Generationsrate g, lautet unter Kurzschlußbedingung $(\tau_{Ger} = 2b/S_{Ger} \rightarrow \infty)$

$$D_T^{eff} \frac{d^2}{dx^2} c_T + g = 0.$$
 (9.19)

Wie in Abbildung 9.5 (b) dargestellt, findet an der porösen TiO₂-Oberfläche zum einen der generierte Elektronenfluß statt und entgegengesetzt dazu der Rekombinationsstrom entsprechend S_{Ger} . Während die zweite Randbedingung (9.9) bestehen bleibt, fließt am TCO/Elektrolyt-Kontakt aufgrund der im Vergleich zur Pt-Elektrode äußerst geringen Reaktionsgeschwindigkeit S_{BV} kein nennenswerter Strom (s. Abbildung 9.5 (b)), so daß als zusätzliche Randbedingung

$$D_T^{eff} \left. \frac{dc_T}{dx} \right|_{x=0} = 0 \tag{9.20}$$

gilt. Die Lösung $c_T(x)$ von Gleichung (9.19) berechnet sich unter den angegebenen Bedingungen zu

$$c_T(x) = \frac{1}{2}(-x^2 + d^2)\frac{g}{D_T^{eff}} + c_T^d .$$
(9.21)

Analog Anhang D folgen die beiden Einzelkonzentrationen c_T^d und c_T^l aus der Bedingung für Stromkontinuität am Ort x = d und der Erhaltung der Gesamtzahl der I₃⁻-Moleküle. Sinkt die Triiodidkonzentration am Pt-Rückkontakt auf Null, d.h. $c_T^l = 0$, so ergibt sich eine kritische Stromdichte J_{krit}

$$J_{krit} = J(c_T^l = 0)\Big|_{x=d} = \frac{2q\tilde{c}_T (pd+l-d)}{\frac{l-d}{D_T} \left(pd+\frac{l-d}{2}\right) + \frac{pd^2}{3D_T^{eff}}}.$$
(9.22)

Abbildung 9.9 (a) zeigt in Abhängigkeit der Elektrolytvolumendicke (l - d) die mit Gleichung (9.22) und den Werten p = 0.5, $l = 40 \ \mu\text{m}$, $\tilde{c}_T = 0.05 \ \text{M}$, sowie den im vorherigen Abschnitt bestimmten Werten für D_T und D_T^{eff} berechnete kritische Stromdichte J_{krit} . Der variierende Parameter in den dargestellten Kurven ist die TiO₂-Schichtdicke mit d = 6, 10 und 12 μm . Die kritische Stromdichte J_{krit} stellt eine obere Grenze der maximal erreichbaren Kurzschlußstromdichte J_{sc} dar. Ein jeweiliger Maximalwert in $J_{krit,max}$ tritt für die dargestellten Beispiele d = 6, 10 und 12 μm der Reihenfolge nach bei (l - d) = 2.3 bzw. 4 μm auf. Dabei gilt zu beachten, daß die Maxima nicht, wie man vielleicht erwarten würde, bei (l - d) = 0 liegen, sondern bei einem Wert 0 < (l - d) < d. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Bauelemente verwenden die bereits erwähnte 40 μm dicke Surlyn-Folie als Abstandhalter zwischen Front- und Rückelektrode. Daraus resultiert eine Elektrolytvolumendicke (l - d) im Bereich 30 – 35 μ m, weshalb sich das jeweilige J_{krit} nach Abbildung 9.9 (a) sehr weit von $J_{krit,max}$ entfernt befindet.

Erweitert man Gleichung (9.22) mit $1/d^2$ und dividiert darüber hinaus durch den Faktor 2, so erhält man unter zusätzlicher Einführung des Tortuositätsfaktors θ mit

$$\frac{J_{krit}}{J_{norm}} = \frac{J_{krit}d}{4qD_T\tilde{c}_T} = \frac{\lambda_d + p}{2(\lambda_d(\lambda_d/2 + p) + \theta/3)}$$
(9.23)

einen Ausdruck für die normierte Stromdichte, worin λ_d das Verhältnis (l - d)/drepräsentiert. Der Normierungsfaktor $J_{norm} = 4qD_T\tilde{c}_T/d$ entspricht der limitierenden Stromdichte eines Bauelements ohne TiO₂ vergleichbar zu Abbildung 9.2 (a) mit dem Abstand *d* zwischen den beiden Pt-Elektroden. Abbildung 9.9 (b) zeigt die normierte kritische Stromdichte J_{krit}/J_{norm} in Abhängigkeit von λ_d für verschiedene Porösitäten *p* und Tortuositätsfaktoren θ . Die Lage der Maxima hängt nach Gleichung (9.23) ausschließlich von λ_d ab und befindet sich unterhalb eines Verhältnisses $\lambda_d = 1$. Ebenso wie der Tortuositätsfaktor θ verschiebt eine steigende Porösität *p* die Maxima in der normierten kritischen Stromdichte zu höheren λ_d . Auch hier wird deutlich, daß die in meinen Bauelementen auftretenden $\lambda_d \ge 3$ sehr ungünstig für hocheffiziente Zellen sind.



Abbildung 9.9: (a) Die kritische Stromdichte J_{krit} in Abhängigkeit der Elektrolytvolumendicke (l - d) für verschiedene TiO₂-Schichtdicken d = 6, 10 und 12 µm. Die optimalen Werte (l - d) liegen in einem Bereich 0 < (l - d) < d. (b) Die normierte kritische Stromdichte J_{krit}/J_{norm} aufgetragen über das Verhältnis $\lambda_d = (l - d)/d$ für Bauelemente der TiO₂-Schichtdicke d = 10 µm. Die Maxima in J_{krit}/J_{norm} treten für Werte $\lambda_d < 1$ auf. Steigende Porösität p verschiebt ebenso wie ein steigender Tortuositätsfaktor θ die Maxima zu höheren Werten λ_d .

9.7 Optimierung der Triiodidkonzentration

Im folgenden möchte ich über den Kurzschlußstrom hinaus die Auswirkung einer Diffusionsbegrenzung auf die *J/V*-Charakteristik einer FSSZ unter Beleuchtung eingehen. Um ein Modell dafür zu entwickeln, erweitere ich die Diffusionsgleichung (9.19) für Lebensdauern $\tau_{Ger} < \infty$ zu

$$D_T^{eff} \frac{d^2}{dx^2} c_T - \frac{c_T}{\tau} + g = 0 \quad . \tag{9.24}$$

Wie im oben behandelten Fall errechnet sich auch hier die Lösung $c_T(x)$ aus den Randbedingungen (9.9) und (9.20) zu

$$c_T(x) = (c_T^d - g\tau_{Ger}) \frac{\cosh(x/L_T)}{\cosh(d/L_T)} + g\tau_{Ger} . \qquad (9.25)$$

Aus $c_T(x)$ folgt direkt die Stromdichte J entsprechend

$$J = J\Big|_{x=d} = -2qD_T^{eff} \frac{dc_T}{dx}\Big|_{x=d} = -2q\frac{D_T^{eff}}{L_T}(c_T^d - g\tau_{Ger})\tanh(d/L_T) \quad (9.26)$$

Wie in Anhang D beschrieben, berechne ich die zur vollständigen Lösung notwendigen Konzentrationen c_T^d und c_T^l aus der bereits genannten Bedingung für Stromkontinuität am Ort x = d und der Gesamterhaltung der I₃⁻-Moleküle.

Abbildung 9.10 (a) zeigt die mit Gleichung (9.26) berechneten J/V-Kennlinien für verschieden hohe Generationsraten, so daß die jeweiligen Kurzschlußstromdichten $J_{sc} = 10 \text{ mAcm}^{-2}$, 20 mAcm⁻² und 71 mAcm⁻² betragen. Als zusätzliche Parameter wurde wiederum $\tilde{c}_T = 0,05 \text{ M}$, $d = 10 \mu \text{m}$ sowie $D_T^{eff} = 0,45 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{s}$ gewählt. Das eingestellte $J_{sc} = 71 \text{ mAcm}^{-2}$ entspricht der unter den verwendeten Parametern berechneten kritischen Stromdichte J_{krit} . Wie aus Abbildung 9.10 (a) hervorgeht, verschlechtert sich der Füllfaktor der J/V-Kennlinien nicht, obwohl sich J_{sc} der kritischen Stromdichte J_{krit} annähert und selbst für den Fall $J_{sc} = J_{krit}$. Die Diffusionsbegrenzung der FSSZ scheint sich demnach nicht auf die Kennlinienform auszuwirken, sondern nur auf einen maximal erreichbaren Kurzschlußstrom.

Führt man die Modellierung der Kennlinien eine Stufe weiter, so muß zusätzlich der Elektrolyt/Pt-Rückkontakt einbezogen werden. Beim Erreichen von J_{krit} sinkt die I₃⁻-Konzentration am Pt-Rückkontakt c_T^{l} auf Null ab. Damit dann der entsprechende Strom nach der Butler-Volmer-Gleichung über den Elektrolyt/Pt-Kontakt fließen kann, ist besonders im Bereich nahe J_{sc} ein nicht zu vernachlässigender Spannungsabfall ΔV_l nötig. Bezieht man diese Verlustspannung mit in die J/V-Charakteristik ein, so ergibt sich die in Abbildung 9.10 (a) gestrichelt dargestellte Kennlinie. Für ihre Berechnung löse ich den für den vorliegenden Spannungsbereich relevanten Term von Gleichung (2.15) nach V auf bestimme somit ΔV_l in Abhängigkeit des durch die FSSZ fließenden Stroms. Die mit Gleichung (9.26) berechneten Kurven werden korrigiert, indem ich das zu J gehörende ΔV_l vom jeweiligen Spannungswert V abziehe. Die Diffusionsbegren-

zung für den Fall $J \approx J_{krit}$ beeinträchtigt demnach erst am Elektrolyt/Pt-Rückkontakt den Füllfaktor der J/V-Kennlinie.



Abbildung 9.10: (a) Mit Gleichung (9.26) berechnete J/V-Kurven ($d=10 \ \mu m$) für die Kurzschlußstromdichten $J_{sc} = 10$, 20 und 71 mAcm⁻². Mit zunehmendem J_{sc} erscheint zunächst keine Beeinträchtigung des Füllfaktors, selbst für den Fall $J_{sc} = J_{krit}$ (= 71 mAcm⁻²). Berücksichtigt man zusätzlich den Spannungsabfall ΔV_l am Elektrolyt/Pt-Rückkontakt (gestrichelte Linie), so verschlechtert sich der Füllfaktor. (b) Mit abnehmender Triiodidkonzentration steigt die Leerlaufspannung der Solarzelle. Die Konzentration 0,015 M erweist sich für das gezeigte Beispiel als optimal, da J_{sc} noch knapp unterhalb J_{krit} liegt und damit ein maximales V_{oc} erreicht wird.

Zusätzlich untersuche ich den Einfluß der Gesamttriiodidkonzentration \tilde{c}_T des Elektrolyts auf die Kennlinie der FSSZ. Abbildung 9.10 (b) zeigt für drei verschiedene Konzentrationen $\tilde{c}_T = 0,015$ M, 0,05 M (Standardkonzentration) und 0,075 M die entsprechenden J/V-Kennlinien. Die Berechnungen dazu erfolgten wiederum mit Gleichung (9.26), die Generationsrate g wurde dabei so gewählt, daß sich ein Kurzschlußstrom $J_{sc} = 20$ mAcm⁻² einstellt, während die TiO₂-Schichtdicke d = 10 µm beträgt. Deutlich zu erkennen ist eine Auswirkung von \tilde{c}_T auf die Leerlaufspannung V_{oc} der Solarzelle. Mit sinkender Konzentration \tilde{c}_T erreicht man ein höheres V_{oc} , bei den in Abbildung 9.10 (b) als Beispiel dargestellten J/V-Kurven beträgt die Differenz $\Delta V_{oc} \approx 90$ mV. Qualitativ läßt sich dieser Befund dahingehend erklären, daß mit sinkender Anzahl von I₃⁻-Molekülen die Anzahl der Rekombinationspartner für Elektronen im TiO₂ abnimmt. Die dadurch insgesamt verringerte Rekombination in der Solarzelle spiegelt sich in einer höheren Leerlaufspannung V_{oc} wider.

Mit Hilfe von Gleichung (9.22) in Verbindung mit (9.26) ist es möglich, eine optimale Triiodidkonzentration \tilde{c}_T zu bestimmen. Dafür nimmt man das J_{sc} eines typischen Bauelements und berechnet entsprechend der dazugehörigen Generationsrate g die kritische Stromdichte J_{krit} . Die Gesamtkonzentration \tilde{c}_T sollte so niedrig gewählt werden, daß J_{krit} nur knapp oberhalb von J_{sc} liegt. Da mit sinkendem \tilde{c}_T ein Anstieg in V_{oc} zu beobachten ist, erzielt man ein maximales V_{oc} , ohne Verluste am Kurzschlußstrom oder Füllfaktor hinnehmen zu müssen. Die zur Konzentration $\tilde{c}_T = 0,015$ M gehörende J/V-Kurve wurde wie oben beschrieben optimiert. Das entsprechende J_{krit} befindet sich bei $J_{krit} = 21$ mAcm⁻², wodurch sich ein maximales $V_{oc} = 780$ mV einstellt.

9.8 Diskussion

Die vorgestellte Methode zur Bestimmung der effektiven Diffusionskonstanten beruht auf experimentell gemessenen diffusionsbegrenzenten J/V-Kennlinien, an die ich ein detailliertes Modell zur seriell verknüpften Ionendiffusion im Elektrolyt gefüllten nanoporösen Medium und im Elektrolytvolumen anpasse. Aufgrund des verwendeten Bauelements treffen sowohl im Experiment als auch in der Theorie Bedingungen zu, wie sie in der FSSZ vorkommen. Die damit bestimmten Werte $D_T = 1,24 \times 10^{-5}$ cm²s⁻¹ und $D_T^{eff} = 0,45 \times 10^{-5}$ cm²s⁻¹ erscheinen plausibel und durchaus vergleichbar mit der Literatur [171,172,173]. Zu beachten ist dabei, daß D_T ca. 15 % unter den Werten der früheren Arbeiten [171] und [172] liegt. Einen Teil dieser Diskrepanz verursacht die in dieser Arbeit durchgeführte Korrektur bezüglich der ionischen Parallelstromdichte J_p , welche in allen übrigen Referenzen keine Berücksichtigung findet.

Im Fall von D_T^{eff} ergibt sich eine in Bezug auf Kebede und Lindquist [173] $(D_T^{eff} = 3,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1})$ relativ kleine Abweichung, die ich auf die unterschiedlichen experimentellen Rahmenbedingungen zurückführe, wie z.B. die mit $d = 500 \text{ }\mu\text{m}$ wesentlich dickere TiO₂-Membran in Ref. [173].

Referenz [174] findet erstaunlicherweise identische Diffusionskonstanten im porösen Medium und im Volumen. Die Autoren selbst stellen diesen Befund jedoch in

Frage und geben mehrere spekulative Erklärungsansätze, auf die ich hier nicht näher eingehen möchte. Die angegebenen Werte, die folglich auch für die Volumendiffusion zutreffen müssen, weichen um bis zu zwei Größenordnungen von denen in Ref. [171] und [172] ab. Darüber hinaus messen Papageorgiou [174] et al. diffusionsbegrenzte Ströme im Bereich weniger mAcm⁻², was insofern zweifelhaft erscheint, da unter diesem Gesichtspunkt eine real gemessene FSSZ mit $J_{sc} = 20$ mAcm⁻² nicht funktionieren dürfte.

Die effektive Diffusionskonstante soll zusätzlich auch hinsichtlich der Theorie zur Diffusion im porösen Medium diskutiert werden. Der Unterschied zwischen D_T und D_T^{eff} beträgt etwa einen Faktor 0,7. Nach Gleichung (9.5) errechnet sich damit ein Tortuositätsfaktor $\theta = 1,37$, der sehr nahe bei dem für eine dichte und zufällig angeordnete Packung harter Kolloide berechneten Wert $\theta = 1,44$ [170] liegt. Referenz [169] und [160] bestätigen ebenfalls das von mir gemessene D_T^{eff} bzw. liegen sehr dicht daran. Eine Aufgliederung des Tortuositätsfaktors in Tortuosität und Verengung ist mit den hier zur Verfügung stehenden Mitteln nicht möglich. Insgesamt läßt sich jedoch feststellen, daß das vorgestellte Meßverfahren durchaus mit der Theorie zur effektiven Diffusion in porösen Medien in gutem Einklang steht.

Entgegen der vorgeführten Bestimmung von D_T^{eff} erhebt sich der Einwand, daß die TiO₂-Bedeckung mit Farbstoffmolekülen keine Berücksichtigung findet. Laut Ref. [174] vermindert der adsorbierte Farbstoff die Porösität um etwa 30 %. Folglich liegt die Vermutung nahe, daß sowohl J_{lim} als auch D_T^{eff} in dieser Größenordnung sinken müßten, was die Notwendigkeit einer Berücksichtigung der Diffusionsbegrenzung für die Funktionsweise der FSSZ erhöht. Der entsprechende Unterschied in Tortuosität und Verengung eines farbstoffüberzogenen Bauelements sollte allerdings wesentlich geringer ausfallen, da sich die Porösität in erster Linie auf den Stromfluß und bei weitem weniger bedeutend auf Tortuosität und Verengung auswirkt.

Zum Abschluß möchte ich auf die tatsächliche Relevanz der in diesem Kapitel behandelten Diffusionsbegrenzung der FSSZ eingehen. Kebede und Lindquist [173] argumentieren diesbezüglich, daß im Fall der durch I_3 ⁻ hervorgerufenen Diffusionsbegrenzung die Iodidkonzentration am Frontkontakt nur um 10 % absinkt und damit noch deutlich zur Reduktion des Farbstoffs ausreicht. Diese Argumentation vernachlässigt allerdings, daß nicht mehr Γ -Oxidation auf der einen Seite als I_3 ⁻-Reduktion auf der gegenüberliegenden Seite erfolgen kann, da sonst die Ladungsneutralität im Elektrolyt aufgehoben wäre. In einem solchen Fall würden raumladungsbegrenzte Ströme auftreten, die das elektrische Verhalten der FSSZ stark verändern könnten. Von daher ziehe ich die Schlußfolgerung, daß die Diffusion der I₃⁻-Ionen tatsächlich als Folge ihrer Kopplung zum Γ-Diffusionsstrom die Kurzschlußstromdichte J_{sc} des Bauelements begrenzt. Hocheffiziente Farbstoffsolarzellen [7] erreichen bei einer 18 µm dicken TiO₂-Schicht eine Kurzschlußstromdichte $J_{sc} \approx 20,5$ mAcm⁻². Nach Gleichung (9.22) berechnet sich für d = 18 µm eine maximale kritische Stromdichte J_{krit} , $_{max} = 85$ mAcm⁻². Selbst bei einer deutlich ungünstigeren Elektrolytvolumendicke (l - d) = 30 µm läge $J_{krit} = 55$ mAcm⁻² noch ausreichend oberhalb von J_{sc} . Da sich zusätzlich nach Abbildung 9.10 (a) der Füllfaktor einer Kennlinie für J_{sc} bis nahe an J_{krit} nicht nennenswert verschlechtert, stellt die Diffusionsbegrenzung der FSSZ gegenwärtig kein wesentliches Problem zum Erreichen höherer Wirkungsgrade η dar.

Möchte man in Zukunft den Wirkungsgrad der FSSZ weiter steigern, so erscheint eine fortgeführte Optimierung der Triiodidkonzentration im Elektrolyt unausweichlich. Die diesbezüglich im vorherigen Abschnitt vorgeschlagene Methode anhand des entwickelten Modells ermöglicht es, ohne Beeinträchtigung von Jsc und FF höhere Leerlaufspannungen Voc zu gewinnen. Bisherige Experimente zur Bestimmung der optimalen I₃⁻Konzentration [155,177] basieren auf durchschnittlichen FSSZs des heutigen Entwicklungsstands und treffen generelle Aussagen über das Verhalten von η einer FSSZ in Abhängigkeit von \tilde{c}_{T} . Die in dieser Arbeit vorgestellte Methode geht konkret auf die spezifisch auftretenden Parameter wie d, l, etc. des speziellen Bauelements ein und berücksichtigt den jeweiligen genauen Wert J_{sc}. Dadurch erreicht man eine viel genauere auf die Solarzelle abgestimmte Optimierung. An dieser Stelle sei auf einen weiteren Punkt hingewiesen. Die Konzentration c_{I2} und damit \tilde{c}_T muß zwar hoch genug sein, um Diffusionsbegrenzung in der FSSZ zu vermeiden, kann jedoch zusätzlich zur bereits erläuterten erhöhten Rekombination auf eine andere Weise die Effizienz der Solarzelle beeinträchtigen. Triiodid absorbiert Licht im sichtbaren Bereich und vermindert dadurch die Photogeneration und damit J_{sc} . Dieser Punkt geht noch nicht in das von mir entwickelte Modell zur Modellierung der J/V-Charakteristik einer FSSZ ein. Eine genauere Generationsrate unter Berücksichtigung der durch I₃⁻ hervorgerufenen Absorption stellt deswegen für die Zukunft eine sinnvolle Weiterführung dieses Kapitels dar.

10 Ausblick

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit grundlegenden Zusammenhängen der Farbstoffsolarzelle. Als übergeordnetes Ziel soll es damit gelingen, das Verständnis des Bauelements zu erweitern und dadurch Möglichkeiten aufzuzeigen, den Wirkungsgrad weiterhin zu steigern. Aufgrund meiner Ergebnisse, sehe ich in absehbarer Zukunft die Festkörper-FSSZ von geringer Bedeutung. Nur ein neuartiger organischer Lochleiter mit deutlich höherer Ladungsträgermobilität und Ladungsträgerdichte als die gegenwärtig zur Verfügung stehenden, könnte das in der Festkörper-FSSZ vorliegende Transportproblem überwinden. Die zu hohe Rekombinationsrate des Bauelements basiert auf der extrem großen TiO₂-Oberfläche und läßt sich nur durch eine sehr langsame Rückreaktion, wie sie im Γ/I_3 -Redoxsystem stattfindet, unterdrücken. Ein Mechanismus, der ähnlich zur Rekombination eines Elektrons mit I_3 ⁻ abläuft, erscheint meiner Meinung nach in einem Festkörper nicht nachahmbar.

Gegenüber dem Ansatz, einen organischen Lochleiter zu verwenden, könnten sich die relativ neuen Anstrengungen, eine quasi-Festkörper-FSSZ auf Basis eines Gels herzustellen, als sehr erfolgreich erweisen. In diesem Fall kann man weiterhin die positiven Eigenschaften des Γ/I_3 -Redoxsystem nutzen, ohne dabei auf die Vorteile eines festen Aggregatszustands zu verzichten.

Insgesamt sehe ich beim heutigen Stand des verwendeten Materialsystems, den Wirkungsgrad der FSSZ, auch unter Verwendung eines flüssigen Elektrolyts, am Stagnieren. Verbesserte TiO₂-Oberflächenpassivierung oder die in dieser Arbeit vorgeschlagene Methode zur Optimierung der Triiodidkonzentration könnten einen weiteren Anstieg im Wirkungsgrad herbeiführen. Will man in der Effizienz jedoch deutlich die 10 % -Grenze durchbrechen, erscheint es mir nötig, auf andere Materialsysteme überzugehen oder neue Materialien zu entwickeln. Der standardmäßig benutze Farbstoff mit einem Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von ca. 520 nm benötigt eine hohe Anregungsenergie. Damit liegt er energetisch deutlich über dem Optimalwert der Bandlücke einer Solarzelle von $E_g = 1,15$ eV bzw. $E_g = 1,34$ eV. Würde man einen besser geeigneten Farbstoff oder sogar ein Farbstoffgemisch verwenden, so müsste man dafür dann auch ein anderes chemisches Redoxsystem

finden, dessen Redoxniveau energetisch passend zum elektronischen Grundzustand des Farbstoffs liegt.

Die FSSZ wird aufgrund ihrer in der Einleitung genannten Vorteile weiterhin in der Photovoltaik an Bedeutung gewinnen. Betrachtet man nicht unbedingt den Aspekt, Primärenergie im großen Umfang zu gewinnen, so lassen sich andere Anwendungsbereiche, wie z.B. sog. "indoor"-Anwendungen, für diesen Typ von Solarzelle in Betracht ziehen. Basierend auf eigenen Berechnungen zum Wirkungsgrad der FSSZ unter verschiedenen Beleuchtungsspektren, wie dem einer Halogenlampe oder einer Leuchtstoffröhre, läßt sich die jeweilige Effizienz der FSSZ durchaus mit Solarzellen aus amorphem Silizium vergleichen. In Anbetracht dieser Tatsache und anderer Vorteile, die vor allem in der einfachen und kostengünstigen Produktion liegen, könnte die FSSZ in Zukunft an industriellem Interesse gewinnen und anderen Typen herkömmlicher Solarzellen den Rang ablaufen.

Anhang A

UPS-Messung an ZnO:Al- und SnO₂:F-Elektroden

Abbildung (A.1) zeigt die Daten der UV-Photoelektronenspektroskopie der verwendeten ZnO:Al- und SnO₂:F-Frontelektroden. Die maximale kinetische Energie der emittierten Elektronen und die aus den Spektren extrapolierte Valenzbandkante liegt für die SnO₂:F-Probe deutlich höher. Der Unterschied in den Austrittsarbeiten ΔE_w berechnet sich aus der Valenzbandkante unter Addition der jeweiligen Bandlücken auf $\Delta E_w \approx 0.9$ eV.



Abbildung A.1: UV-Photoelektronenspektroskopiedaten der verwendeten ZnO:Al- und SnO₂:F-Frontelektroden.

Anhang B

Taylorentwicklung der Diffusionsadmittanz

Der Ausdruck für die Diffusionsadmittanz der FSSZ unter Vernachlässigung von Rekombination am Ende der TiO₂ Schicht x = d lautet

$$Y_{diff} = \frac{q^2}{kT} \frac{D_n}{L_n^*} n_0 \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \tanh\left(\frac{d}{L_n^*}\right).$$
(B.1)

Zur Bestimmung von Real- und Imaginärteil der Diffusionsadmittanz Y_{diff} aus Gleichung (B.1) erfolgt eine Taylorentwicklung um $i\omega\tau = 0$

$$Y_{diff} \approx Y_{dif}\Big|_{i\omega\tau=0} + \frac{dY_{diff}}{d(i\omega\tau)}\Big|_{i\omega\tau=0} \cdot i\omega\tau =$$

$$= \frac{q^2}{kT} \frac{D_n}{L_n^*} n_0 \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \tanh\left(\frac{d}{L_n^*}\right)\Big|_{i\omega\tau=0}$$

$$+ \frac{q^2}{kT} D_n n_0 \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \left[\tanh\left(\frac{d}{L_n^*}\right) + \frac{d}{L_n^*} \cosh^{-2}\left(\frac{d}{L_n^*}\right) \right] \frac{d}{d(i\omega\tau)} \left(\frac{1}{L_n^*}\right)\Big|_{i\omega\tau=0} \cdot i\omega\tau =$$

$$= \frac{q^2}{kT} \frac{D_n}{L_n} n_0 \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \left[\tanh\left(\frac{d}{L_n}\right) + \frac{1}{2} \left(\tanh\left(\frac{d}{L_n}\right) + \frac{d}{L_n} \cosh^{-2}\left(\frac{d}{L_n}\right) \right) \right] \omega\tau \right]. \quad (B.2)$$

Aus diesem Ausdruck folgen entsprechend $Y_{diff} = G_{diff}^{lf} + i\omega C_{diff}^{lf}$ die beiden Einzelwerte

$$G_{diff}^{lf} = \frac{q^2}{kT} \frac{D_n}{L_n} n_0 \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \tanh\left(\frac{d}{L_n}\right)$$
(B.3)

und

$$C_{diff}^{lf} = \frac{q^2}{kT} \frac{L_n}{2} n_0 \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \left(\tanh\left(\frac{d}{L_n}\right) + \frac{(d/L_n)}{\cosh^2(d/L_n)} \right).$$
(B.4)

Berechnung der injizierten Ladung

Integration der allgemeinen Lösung der Diffusionsgleichung n(x,V) unter Vernachlässigung von Rekombination am Ende einer TiO₂-Säule ergibt die injizierte Ladung

$$N_{inj} = \int_{0}^{d} n(x, V) dx = n_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right) L_n \tanh\left(\frac{d}{L_n}\right)$$
(B.5)

Ein Vergleich von Gleichung (B.4) und (B.5) liefert

$$C_{diff}^{lf} = \frac{d(qN_{inj})}{dV} \frac{1}{2} \frac{\tanh\left(\frac{d}{L_n}\right) + \frac{d}{L_n} \cosh^{-2}\left(\frac{d}{L_n}\right)}{\tanh\left(\frac{d}{L_n}\right)}$$
$$= \frac{d(qN_{inj})}{dV} \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\frac{d}{L_n}}{\cosh\left(\frac{d}{L_n}\right) \sinh\left(\frac{d}{L_n}\right)}\right) = \frac{d(qN_{inj})}{dV} \alpha_f , \qquad (B.6)$$

mit $0.5 \le \alpha_f \le 1$. Die injizierte Ladung kann dementsprechend im Rahmen des Fehlerfaktors α_f berechnet werden als $qN_{inj} \approx \int_{0}^{V} C_{lf} dV'$.

Anhang C

Herleitung der Überschußladungsträgerkonzentration

Den Ausgangspunkt für die Berechnung der Überschußladungsträgerkonzentration $\Delta p(x)$ bei konstanter Generationsrate bildet die Diffusionsgleichung unter ambipolaren Bedingungen

$$\frac{d(\Delta p)}{dx^2} - \frac{\Delta p}{L_a^2} + \frac{G}{D_a} = 0 \quad . \tag{C.1}$$

Die allgemeine Lösung dazu lautet

$$\Delta p(x) = A \cosh \frac{x}{L_a} + B \sinh \frac{x}{L_a} + \tau G . \qquad (C.2)$$

Die erste Randbedingung definiert eine Rekombintationsgeschwindigkeit S_F für die Rekombination am Ort x = 0

$$D_a \frac{d(\Delta p)}{dx}\Big|_{x=0} = S_F \,\Delta p\Big|_{x=0} \ . \tag{C.3}$$

Gleichung (C.2) in (C.3) eingesetzt ergibt

$$\frac{S_F}{D_a}A - \frac{1}{L_a}B + \frac{S_F}{D_a}\tau G = 0 \quad . \tag{C.4}$$

Eine zweite Randbedingung setzt die Rekombination am anderen Ende der TiO₂ Säule (x = d) auf Null

$$\left. \frac{d(\Delta p)}{dx} \right|_{x=d} = 0 \tag{C.5}$$

und führt zu der Gleichung

$$\frac{1}{L_a}A\sinh\frac{d}{L_a} + \frac{1}{L_a}B\cosh\frac{d}{L_a} = 0 \quad . \tag{C.6}$$

Aus den beiden Gleichungen (C.4) und (C.6) lassen sich die Vorfaktoren A und B bestimmen zu

$$A = -\tau G \frac{\frac{S_F}{D_a} \cosh \frac{d}{L_a}}{\frac{1}{L_a} \sinh \frac{d}{L_a} + \frac{S_F}{D_a} \cosh \frac{d}{L_a}}$$
(C.7)

und

$$B = \tau G \frac{\frac{S_F}{D_a} \sinh \frac{d}{L_a}}{\frac{1}{L_a} \sinh \frac{d}{L_a} + \frac{S_F}{D_a} \cosh \frac{d}{L_a}}$$
(C.8)

Mit *A* und *B* lautet schließlich die Lösung $\Delta p(x)$

$$\Delta p(x) = \frac{\tau G \frac{S_F}{D_a}}{\frac{1}{L_a} \sinh \frac{d}{L_a} + \frac{S_F}{D_a} \cosh \frac{d}{L_a}} \left(\sinh \frac{d}{L_a} \sinh \frac{x}{L_a} - \cosh \frac{d}{L_a} \cosh \frac{x}{L_a} \right) + \tau G \quad (C.9)$$

Herleitung der Dember- und Zusatzspannung

Ausgangspunkt für die Herleitung von Dember- und der Zusatzspannung ist Gleichung (8.14). Nähert man $\nabla n = \nabla p$ und ersetzt F_1 durch den aus Subtraktion $F_2 - F_1$ gewonnenen Ausdruck

$$F_1 = F_2 - \frac{q}{2} \nabla p \left(\frac{d_1^2}{\varepsilon_{TiO2}} + \frac{d_2^2}{\varepsilon_{HC}} \right), \qquad (C.10)$$

so erhält man einen Ausdruck für F_2

$$F_{2} = \frac{b_{2}qD_{p}\nabla p - b_{1}qD_{n}\nabla p}{b_{2}\sigma_{p} + b_{1}\sigma_{n}} + \frac{q}{2}\frac{b_{1}}{b_{2}\sigma_{p} + b_{1}\sigma_{n}}\nabla p\sigma_{n}\left(\frac{b_{1}^{2}}{\varepsilon_{TiO2}\varepsilon_{0}} + \frac{b_{2}^{2}}{\varepsilon_{HC}\varepsilon_{0}}\right) = F_{D} + F_{ad} \quad (C.11)$$

Der erste Term in Gleichung (C.11) ist das Demberfeld F_D , das sich nach einer Erweiterung mit $q(b_1\mu_n+b_2\mu_p)$ umformen läßt zu

$$F_{D} = kT \frac{b_{2}\mu_{p}\nabla p - b_{1}\mu_{n}\nabla p}{b_{2}\sigma_{p} + b_{1}\sigma_{n}} = \frac{kT}{q} \frac{b_{2}\mu_{p} - b_{1}\mu_{n}}{b_{1}\mu_{n} + b_{2}\mu_{p}} \frac{\nabla(b_{1}\sigma_{n} + b_{2}\sigma_{p})}{b_{1}\sigma_{n} + b_{2}\sigma_{p}} .$$
(C.12)

Mit $F = -grad\varphi$ erhält man schließlich den Ausdruck für die Demberspannung V_D

$$V_{D} = \frac{kT}{q} \frac{b_{1}\mu_{n} - b_{2}\mu_{p}}{b_{1}\mu_{n} + b_{2}\mu_{p}} \ln \left(\frac{\Delta p(0)(b_{1}\mu_{n} + b_{2}\mu_{p}) + b_{2}\mu_{p}N_{A}}{\Delta p(d)(b_{1}\mu_{n} + b_{2}\mu_{p}) + b_{2}\mu_{p}N_{A}} \right).$$
(C.13)

Der zweite Term in Gleichung (C.11) ist das Zusatzfeld F_{ad} . Unter der Annahme $\Delta n = \Delta p >> n_0$, p_0 , d.h. intrinsisches TiO₂ und ein sehr schwach dotierter Lochleiter, kann F_{ad} folgendermaßen umgeformt werden

$$F_{ad} = \frac{q}{2} \frac{b_1}{b_1 \mu_n + b_2 \mu_p} \nabla p \mu_n \left(\frac{b_1^2}{\varepsilon_{TiO2} \varepsilon_0} + \frac{b_2^2}{\varepsilon_{HC} \varepsilon_0} \right).$$
(C.14)

Aus dem elektrischen Zusatzfeld F_{ad} folgt mit der Näherung $\nabla(\Delta p) \approx \nabla p$ die Zusatzspannung V_{ad}

$$V_{ad} = \frac{q}{2} \frac{b_1}{b_1 \mu_n + b_2 \mu_p} \mu_n \left(\frac{b_1^2}{\varepsilon_{TiO2} \varepsilon_0} + \frac{b_2^2}{\varepsilon_{HC} \varepsilon_0} \right) (\Delta p(d) - \Delta p(0)) .$$
(C.15)

Anhang D

Herleitung der I₃⁻-Konzentration $c_T(x)$

Den Ausgangspunkt für die Berechnung der Triiodidkonzentration $c_T(x)$ bildet die Diffusionsgleichung

$$\frac{d^2}{dx^2}c_T = \frac{c_T S_{Ger}}{2D_T^{eff}b} = \frac{c_T}{L_T^2} \quad . \tag{D.1}$$

Die allgemeine Lösung der Differentialgleichung lautet

$$c_T(x) = A \cosh \frac{x}{L_T} + B \sinh \frac{x}{L_T} \quad . \tag{D.2}$$

Die erste Randbedingung zur Bestimmung der beiden Koeffizienten A und B stellt ein Maß für den Verbrauch von I_3^- an der Frontelektrode dar

$$D_{T}^{eff} \frac{dc_{T}}{dx} \bigg|_{x=0} = S_{BV}(\eta) c_{T} \bigg|_{x=0} \quad .$$
 (D.3)

Setzt man darin die Lösung $c_T(x)$ ein, folgt

$$D_T^{eff}\left(\frac{1}{L_T}A\sinh\frac{x}{L_T} + \frac{1}{L_T}B\cosh\frac{x}{L_T}\right)_{x=0} = S_{BV}\left(A\cosh\frac{x}{L_T} + B\sinh\frac{x}{L_T}\right)_{x=0} \quad (D.4)$$

und damit

$$A = \frac{D_T^{eff}}{S_{BV}L_T}B \quad . \tag{D.5}$$

Die zweite Randbedingung

$$c_T(x)\Big|_{x=d} = c_T^d \tag{D.6}$$

setzt den Wert $c_T(d)$ auf den konstanten Anfangswert c_T^{d} und führt zu

$$A\cosh\frac{d}{L_T} + B\sinh\frac{d}{L_T} = c_T^d \quad . \tag{D.7}$$

Ausdruck (D.5) darin eingesetzt ergibt den Vorfaktor B

$$B = \frac{c_T^d}{\frac{D_T^{eff}}{L_T S_{BV}} \cosh \frac{d}{L_T} + \sinh \frac{d}{L_T}}$$
(D.8)

und damit

$$A = \frac{c_T^d}{\cosh \frac{d}{L_T} + \frac{L_T S_{BV}}{D_T^{eff}} \sinh \frac{d}{L_T}} \quad . \tag{D.9}$$

Mit den beiden Faktoren A und B lautet die allgemeine Lösung (D.2) schließlich

$$c_T(x) = c_T^d \frac{\frac{D_T^{ey}}{L_T S_{BV}} \cosh \frac{x}{L_T} + \sinh \frac{x}{L_T}}{\frac{D_T^{eff}}{L_T S_{BV}} \cosh \frac{d}{L_T} + \sinh \frac{d}{L_T}} \quad . \tag{D.10}$$

Herleitung der limitierenden Stromdichte J_{lim}

Im folgenden sollen zunächst die drei Konzentrationen c_T^{0} , c_T^{d} und c_T^{l} und damit dann die limitierende Stromdichte J_{lim} berechnet werden.

Der Ausdruck für die Kontinuität des Stromflusses durch das Bauelement lautet

$$J_{T} = 2qc_{T}^{0}pS_{BV} = 2qpD_{T}^{eff}\frac{c_{T}^{d} - c_{T}^{0}}{d} = 2qD_{T}\frac{c_{T}^{l} - c_{T}^{d}}{l - d}.$$
 (D.11)

Löst man darin die linke Gleichung für c_T^0 , so erhält man im Grenzfall $S_{BV} \rightarrow \infty$

$$\lim_{S_{BV}\to\infty} c_T^0 = \lim_{S_{BV}\to\infty} \left(\frac{c_T^d}{\frac{pdS_{BV}}{D_T^{eff}} + 1} \right) = 0 \quad . \tag{D.12}$$

Der Grenzwert $c_T^0 = 0$ in die rechte Gleichung von (D.11) eingesetzt ergibt

$$\lim_{S_{BV} \to \infty} c_T^d = \frac{D_T c_T^l}{d_2 (p D_T^{eff} / d + D_T / d_2)} \quad , \tag{D.13}$$

mit $d_2 = (l - d)$. Schließlich gewinnt man nach mehrfachem Umformen die dritte Konzentration $c_T^{\ l}$ aus Kombination des Ausdrucks (9.16) für die Konservierung der I₃⁻-Molekülzahl mit Gleichung (D.13)

$$\lim_{S_{BV \to \infty}} c_T^l = \frac{2(d_2 p D_T^{eff} + dD_T)(pd + d_2)}{p D_T d^2 + D_T dd_2 + p D_T^{eff} d_2^2 + D_T dd_2} \tilde{c}_T .$$
(D.14)

Mit den nun bestimmten Grenzwerten $c_T^{\ d}$ und $c_T^{\ l}$ ergibt schließlich der vierte Term in Gleichung (D.11) die limitierende Stromdichte

$$J_{lim} = 2qc_T^l \frac{pD_T^{eff} D_T}{pD_T^{eff} d_2 + D_T d} = 4q\tilde{c}_T \frac{pD_T^{eff} D_T (pd - d + l)}{pD_T^{eff} (l - d)^2 + D_T d(pd - 2d + 2l)} , \quad (D.15)$$

wobei d_2 auf (l - d) zurückgeführt wurde.

Herleitung der kritischen Kurzschlußstromdichte der FSSZ unter Beleuchtung

Die Bedingung für Stromkontinuität am Ort x = d in der FSSZ lautet

$$J\Big|_{x=d} = -D_T^{eff} \frac{dc_T}{dx}\Big|_{x=d} = gd = D_T \frac{(c_T^d - c_T^l)}{l-d} , \qquad (D.16)$$

woraus sich der Wert von c_T^d

$$c_T^d = \frac{l-d}{D_T}gd + c_T^l \tag{D.17}$$

berechnet. Eingesetzt in den Ausdruck für die Erhaltung der gesamten I₃⁻-Anzahl

$$p\int_{0}^{d} c_{T}(x)dx + \frac{c_{T}^{d} + c_{T}^{l}}{2}(l-d) = \frac{p}{2}\frac{g}{D_{T}^{eff}} \left[-\frac{1}{3}x^{3} + d^{2}x \right]_{0}^{d} + pc_{T}^{d}d + \frac{c_{T}^{d} + c_{T}^{l}}{2}(l-d) =$$
$$= \frac{p}{3}\frac{g}{D_{T}^{eff}}d^{3} + pc_{T}^{d}d + \frac{c_{T}^{d} + c_{T}^{l}}{2}(l-d) = \tilde{c}_{T}(pd+l-d)$$
(D.18)

ergibt sich die Konzentration c_T^l

$$c_{T}^{l} = \frac{1}{pd+l-d} \left[\tilde{c}_{T}(pd+l-d) - \frac{pg}{3D_{T}^{eff}} d^{3} - \frac{gd(l-d)}{D_{T}} \left(pd + \frac{l-d}{2} \right) \right].$$
(D.18)

Sinkt c_T^l auf Null ab, so folgt die für den Kurzschlußstrom kritische Stromdichte J_{krit}

$$J_{krit} = \frac{2q\tilde{c}_{T}(pd+l-d)}{\frac{l-d}{D_{T}}\left(pd+\frac{l-d}{2}\right) + \frac{pd^{2}}{3D_{T}^{eff}}}.$$
 (D.19)

Herleitung der Konzentrationen $c_T^{\ d}$ und $c_T^{\ l}$ für die beleuchtete FSSZ unter Nicht-Kurzschlußbedingung

Die Bedingung für Stromkontinuität am Ort x = d in der FSSZ lautet

$$J\Big|_{x=d} = -D_T^{eff} \frac{dc_T}{dx}\Big|_{x=d} = -\frac{D_T^{eff}}{L_T} (c_T^d - g\tau_{Ger}) \tanh(d/L_T) = D_T \frac{(c_T^d - c_T^l)}{l-d} , \qquad (D.20)$$

woraus sich der Wert von c_T^l

$$c_T^l = \frac{l-d}{D_T} \frac{D_T^{eff}}{L_T} \tanh\left(\frac{d}{L_T}\right) (c_T^d - g\tau_{Ger}) + c_T^d$$
(D.21)

berechnet. Eingesetzt in den Ausdruck für die Erhaltung der gesamten I_3 -Anzahl

$$p\int_{0}^{d} c_{T}(x)dx + \frac{c_{T}^{d} + c_{T}^{l}}{2}(l-d) = p(c_{T}^{d} - g\tau_{Ger})L_{T} \tanh(d/L_{T}) + g\tau_{Ger}dp + \frac{(c_{T}^{d} + c_{T}^{l})}{2}(l-d) =$$

$$=\widetilde{c}_T(dp+l-d) \tag{D.22}$$

ergibt schließlich die Konzentration c_T^d

$$c_{T}^{d} = \frac{g\tau_{Ger} \left[pL_{T} \tanh(d/L_{T}) - pd + \frac{(l-d)^{2} D_{T}^{eff}}{2D_{T}L_{T}} \tanh(d/L_{T}) \right] + \tilde{c}_{T}(dp+l-d)}{pL_{T} \tanh(d/L_{T}) + l - d + \frac{(l-d)^{2} D_{T}^{eff}}{2D_{T}L_{T}} \tanh(d/L_{T})} \quad . \quad (D.23)$$

Liste der Formelzeichen

| а | Durchmesser der Solvathülle |
|---|--|
| Α | Querschnittsfläche |
| A_{CPE} | Amplitude des constant phase elements |
| $A_{T/El}$ | TiO ₂ /Elektrolyt Kontaktfläche |
| b | Verhältnis Elektrolytvolumen im TiO ₂ zu TiO ₂ /Elektrolyt Kontaktfläche |
| b_1 | halbe Dicke einer TiO ₂ Säule |
| b_2 | halbe Dicke der Lochleiterschicht zwischen den TiO2 Säulen |
| <i>C</i> ₁ , <i>C</i> ₂ | Steigung/Achsenabschnitt im linearen Modell für die Schottky-Barriere |
| <i>C</i> _{<i>I</i>2} | I ₂ -Konzentration |
| Cox, Cred | Konzentration der oxidierten/reduzierten Spezies |
| C_{ox}^{0}, C_{red}^{0} | Konzentration der oxidierten/reduzierten Spezies im Lösungsinneren |
| C_{ox}^{s} , C_{red}^{s} | Oberflächenkonzentration der oxidierten/reduzierten Spezies |
| C_T | Triiodidkonzentration |
| \widetilde{c}_{T} | durchschnittliche Triiodidkonzentration |
| $c_T^{0}, c_T^{d}, c_T^{l}$ | Triiodidkonzentration am Ort $x = 0, d, l$ |
| С | Kapazität |
| C_{diff} | Diffusionskapazität |
| $C^{\it lf}_{\it diff}$, $C^{\it hf}_{\it diff}$ | Diffusionskapazität im Niederfrequenz-/Hochfrequenzbereich |
| C_{ges} | Gesamtkapazität |
| C_{HL} | Kapazität der Helmholtzschicht |
| d | TiO ₂ Schichtdicke |
| d_{HL} | Dicke der Helmholtzschicht |
| D | Zustandsdichte |

| D_V | Volumendiffusionskonstante |
|--------------------------------|---|
| $D^{e\!f\!f}$ | effektive Diffusionskonstante |
| D_a | ambipolare Diffusionskonstante |
| D_B | Diffusionskonstante in der Basis |
| D_n, D_p | Diffusionskonstante der Elektronen/Löcher |
| D_{ox} , D_{red} | Dichte der leeren/besetzten Zustände im Elektrolyt |
| D_T | I ₃ ⁻ -Diffusionskonstante im Elektrolytvolumen |
| $D_T^{e\!f\!f}$ | effektive I ₃ ⁻ -Diffusionskonstante |
| E | Energie |
| E' | Energiezwischenwert |
| E^{0}_{redox} | Standardpotential eines Elektrolyts |
| E_A | Aktivierungsenergie |
| $E_{A,a}, E_{A,k}$ | Aktivierungsenergie für anodischen/kathodischen Ladungstransfer |
| E_{bi} | eingebautes elektrisches Feld |
| E_C | Energie der Leitungsbandkante |
| E_{C1}, E_{C2} | Leitungsbandkante des Halbleiters 1/2 |
| E_F | Fermienergie |
| E_{F1}, E_{F2} | Fermienergie des Halbleiters 1/2 |
| E_{Fn} | Quasiferminiveau der Elektronen |
| E_{Fp} | Quasiferminiveau der Löcher |
| E_g | Bandlücke |
| E_{g1}, E_{g2} | Bandlücke des Halbleiters 1/2 |
| E_{GG} | Gleichgewichtsenergieniveau |
| $E_{ox}^{ 0}$, $E_{red}^{ 0}$ | Maxima der Verteilungsfunktionen W_{ox}/W_{red} |
| E_r | Referenzenergie |
| E_r^{El}, E_r^{Fk} | Referenzenergie der Elektrolyt-/Festkörper-FSSZ |

| E_{redox} | Redoxenergie im Elektrolyt |
|---|---|
| E_V | Energie der Valenzbandkante |
| E_{V1}, E_{V2} | Valenzbandkante des Halbleiters 1/2 |
| E_{Vak} | Vakuumenergie |
| E_w | Austrittsarbeit |
| f(E) | Fermifunktion |
| F | Elektrische Feldstärke |
| F_1 | Elektrisches Feld im TiO ₂ |
| F_2 | Elektrisches Feld im Lochleiter |
| F_D | Demberfeld |
| g | Durchmesser |
| G | Leitwert |
| G_{diff} | Diffusionsleitwert |
| $G_{\it diff}^{\it lf}$, $G_{\it diff}^{\it hf}$ | Diffusionsleitwert im Niederfrequenz-/Hochfrequenzbereich |
| i | Imaginärzahl |
| Ι | Stromstärke |
| I_0 | einfallende Photonenflußdichte |
| j_{Diff} | Diffusionsstromdichte |
| j_{Drift} | Driftstromdichte |
| <i>j</i> _r | Rekombinationsstromdichte |
| j_{ph} | photogenerierte Stromdichte |
| J | Stromdichte |
| J_0 | Austauschstromdichte, Sperrsättigungsstromdichte |
| J_a, J_k | anodische/kathodische Stromdichte |
| J_{BV} | Stromdichte durch Pt/Elektrolyt-Grenzfläche nach Butler-Volmer |
| ${\widetilde J}_{\scriptscriptstyle BV}$ | Stromdichte durch Pt/Elektrolyt-Grenzfläche ohne Diffusionsbegrenzung |
| J_{Ger} | Stromdichte durch TiO ₂ Oberfläche nach Gerischer |
|---|---|
| J_{lim} | limitierende Stromdichte |
| ${J}_{lim}^{exp}$ | experimentell ermittelte limitierende Stromdichte |
| $J_{\scriptstyle lim}^{\scriptstyle ref}$ | limitierende Stromdichte der Referenzmessung |
| J_n | Elektronenstromdichte |
| J_{norm} | Normierungsfaktor der kritischen Stromdichte |
| J_p | Löcherstromdichte |
| J_s | Stromdichte durch den in Serie geschalteten Diffusionsprozess |
| J_{sc} | Kurzschlußstromdichte |
| J_T | Triiodidstromdichte |
| J_{total} | Gesamtstromdichte |
| k | Boltzmannfaktor |
| k_a, k_k | Ratenkonstante für anodischen/kathodischen Ladungstransfer |
| <i>k</i> _r | Ratenkonstante für die Rekombination |
| K | Gleichgewichtskonstante |
| K' | Amplitude |
| l | Abstand zwischen Front- und Rückelektrode |
| La | ambipolare Diffusionslänge |
| L_B | Diffusionslänge in der Basis |
| L_B^{*} | komplexe Diffusionslänge in der Basis |
| L _{Deb} | Debye-Länge |
| L_{eff} | effektive durchschnittliche Weglänge |
| L_k | kürzeste Weglänge |
| L_n, L_p | Diffusionslänge der Elektronen/Löcher |
| L_n^* | komplexe Diffusionslänge der Elektronen |
| L_T | I ₃ ⁻ -Diffusionslänge |

| т | Reaktionsordnung der oxidierten Spezies |
|------------------|--|
| m_e^{*} | effektive Elektronenmasse |
| n | Elektronendichte, Idealitätsfaktor |
| n_S | Elektronenkonzentration der Oberfläche |
| $n_i(x)$ | Dichte der i-ten Ionensorte |
| N_A | Akzeptorendichte |
| N_D | Donatorendichte |
| N _{inj} | injizierte Elektronendichte |
| N_V | effektive Zustandsdichte an der Valenzbandkante |
| р | Porösität |
| p_p | Löcherdichte |
| <i>ps</i> | Löcherkonzentration der Oberfläche, Oberflächenporösität |
| p_V | Volumenporösität |
| P(t) | zeitabhängige Systemanregung |
| P_{OF} | Oberflächenplatz |
| q | Elementarladung |
| r | Radius |
| R | elektrischer Widerstand |
| R^{*} | Richardson-Konstante |
| R(t) | zeitabhängige Systemantwort |
| R_p | Parallelwiderstand |
| R_s | Serienwiderstand |
| S_{BV} | Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit nach Butler-Volmer |
| S_F | Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit |
| S_{Ger} | Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit nach Gerischer |
| t | Zeit |

| Т | Temperatur, Tortuosität |
|-------------------------------------|--|
| и | Reaktionsordnung der Elektronen |
| V | Spannung |
| V_1, V_2 | Spannungsabfall über TCO/TiO2 bzw. TiO2/Elektrolyt Grenzfläche |
| V_{ad} | Zusatzspannung |
| V_{bi} | eingebaute Spannung |
| V _{bi1} , V _{bi2} | eingebaute Spannung des Halbleiters 1/2 |
| V_D | Demberspannung |
| V_{El} | Elektrolytvolumen im TiO ₂ |
| V _{TiO2} | Volumen der TiO ₂ Schicht |
| V _{ext} | externe Spannung |
| V_{gesamt} | Gesamtvolumen |
| $V_{i\!f}$ | Spannung über Grenzfläche |
| V_{Koll} | Spannungsabfall über ein Kolloid |
| V_{oc} | Leerlaufspannung |
| $V_{oc,\max}^{\it El}$ | hypothetische maximale Leerlaufspannung der Elektrolyt-FSSZ |
| $V_{oc,\max}^{Fk}$ | hypothetische maximale Leerlaufspannung der Festkörper-FSSZ |
| V _{Poren} | Porenvolumen |
| V_{th} | thermische Spannung |
| V _{total} | Gesamtspannung |
| W | Breite der Raumladungszone |
| W_B | Dicke der Basis |
| W _{ox} /W _{red} | Thermische Verteilungsfunktion eines elektronischen Zustands in der oxidierten/reduzierten Spezies |
| W_Z | Zellendicke |
| X | Ortskoordinate |

| x_p, x_n | Ränder der Raumladungszone |
|----------------|-------------------------------------|
| Y | Admittanz |
| Y', Y'' | Realteil/Imaginärteil der Admittanz |
| Y_{diff} | Diffusionsadmittanz |
| Ζ | Impedanz |
| Z', Z'' | Realteil/Imaginärteil der Impedanz |
| Z(E) | Zustandsdichte |
| Z _i | Ladungszahl der i-ten Ionensorte |

| α | Austauschkoeffizient, Exponent des constant phase elements |
|----------------------|--|
| $lpha_{f}$ | Fehlerfaktor |
| δ | Verengung |
| δΙ | Kleinsignal Wechselstrom |
| δV | Kleinsignal Wechselspannung |
| ϕ_1, ϕ_2 | Austrittsarbeit im Halbleiter 1/2 |
| ϕ_B | Schottkybarrierenhöhe |
| ϕ_M | Austrittsarbeit eines Metalls |
| ϕ_O | neutrales Niveau der Oberflächenzustände |
| $\pmb{\varphi}_{ep}$ | Verhältnis von injizierten Elektronen zu einfallenden Photonen |
| $arphi_{H}$ | Potential am Rand der starren Helmholtzschicht |
| $arphi_{H}$ | Potential im Inneren des Elektrolyts |
| ΔE | Energiedifferenz |
| ΔE_C | Leitungsbanddiskontinuität |
| ΔE_V | Valenzbanddiskontinuität |

| $\Delta \phi$ | Potentialänderung |
|----------------------------------|---|
| $\Delta \phi_{GG}$ | Gleichgewichtsspannung |
| $\Delta arphi_{bi}$ | Galvanispannung |
| $\Delta arphi_{diffus}$ | Potentialabfall über diffuse Doppelschicht |
| $\Delta \varphi_{starr}$ | Potentialabfall über starre Helmholtzschicht |
| Δμ | Differenz im chemischen Potential |
| Δn | Überschußelektronendichte |
| Δp | Überschußlöcherdichte |
| ΔV_l | Verlustspannung |
| <i>E</i> ₀ , <i>E</i> | allgemeine, spezifische Dielektrizitätskonstante |
| \mathcal{E}_{HL} | relative Dielektrizitätskonstante der Helmholtzschicht |
| η | Wirkungsgrad, Überspannung |
| η_C | Konzentrationsüberspannung |
| η_D | Durchtrittsüberspannung |
| η_{s} | Gleichgewichtsüberspannung |
| λ | Reorganisationsenergie |
| λ_L | Quotient aus L_n/d |
| $\lambda_{ox}, \lambda_{red}$ | Reorganisationsenergie im oxidierten/reduzierten Zustand |
| μ_n, μ_p | Mobilität der Elektronen/Löcher |
| Vi | stöchiometrischer Faktor der i-ten Redoxspezies |
| v , v^+ | Frequenzfaktor für kathodischen/anodischen Elektronentransfer |
| θ | Tortuositätsfaktor |
| ρ | Ladungsverteilung |
| σ_n, σ_p | Elektonenleitfähigkeit/Löcherleitfähigkeit |
| τ | Elektronenlebensdauer |

| $	au_R$ | Zeitkonstante für die Reduktion des Farbstoffs |
|---------|--|
| $	au_z$ | Zeitkonstante des CPE-Elements |
| χ | Dicke der diffusen Doppelschicht |
| XHL | Elektronenaffinität im Halbleiter |
| X1, X2 | Elektronenaffinität im Halbleiter 1/2 |
| ω | Kreisfrequenz |
| ζ | Zeta-Potential |
| ξred | reduzierte Frequenz |

Abkürzungen

| CPE | Constant Phase Element |
|------------------|-------------------------------------|
| D _{Ru} | Farbstoff |
| FF | Füllfaktor |
| FSSZ | Farbstoffsensibilisierte Solarzelle |
| Г | Iodid |
| I ₃ - | Triiodid |
| Pt | Platin |
| SKE | Steinkohleeinheit |
| TiO ₂ | Titandioxid |
| TCO | transparentes leitfähiges Oxid |

138

Literaturverzeichnis

- [1] International Energy Agancy, www.iea.org.
- [2] P. Würfel, *Physik der Solarzellen* (Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, 2000), S. 8.
- [3] Deutsche Shell, www.shell.com.
- [4] H. J. Lewerenz, H. Jungblut, *Photovoltaik* (Springer-Verlag Berlin, 1995), S. 3.
- [5] M. Schmela, J. Siemer, Photon April 2002, S. 32.
- [6] B. O'Regan, M. Grätzel, Nature **353** (1991), 737.
- M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001), 1613.
- [8] K. P. Hanke, Zeitschrift für Phys. Chem. **212** (1999), 1.
- [9] I. Lauermann, G. Chmiel, L. Dloczik, D. Jestel, A. Kückelhaus, R. Niepmann, I. Uhlendorf, Proc. 14th European Photovoltaic Energy Conference (Barcelona, 1997), 976.
- [10] J. Ferber, *Elektrische und Optische Modellierung von Farbstoffsolarzellen* (Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Brsg., 1999), S. 2.
- [11] S. Spiekermann, G. Smestad, J. Kowalik, L. M. Tolbert, M. Grätzel, Synth. Met. 121 (2001), 1603.
- [12] D. Gebeyehu, C. J. Brabec, F. Padinger, T. Fromherz, S. Spiekermann, N. Vlachopoulos, F. Kienberger, H. Schindler, N. S. Sariciftci, Synth. Met. 121 (2001), 1549.
- [13] K. Murakoshi, R. Kogure, Y. Wada, S. Yanagida, Chem. Lett. 5 (1997), 471.
- [14] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, Nature **395** (1998), 583.

- [15] K. Tennakone, G. R. R. A. Kumara, A. R. Kumarasinghe, K. G. U. Wijayantha,P. M. Sirimanne, Semicond. Sci. Technol. 10 (1995), 1689.
- [16] K. Tennakone, G. R. R. A. Kumara, I. R. M. Kottegoda, K. G. U. Wijayantha, V. P. S. Perera, J. Phys. D : Appl. Phys. 31 (1998), 1492.
- [17] J. Krüger, R. Plass, L. Cevey, M. Piccirelli, M. Grätzel, Appl. Phys. Lett. 79 (2001), 2085.
- [18] A. Nogueira, M. A. De Paoli, Sol. En. Mat. Sol. Cells 61 (2000), 135.
- [19] S. Murai, S. Mikoshiba, H. Sumino, S. Hayase, J. Photochem. Photobio. A: Chem. 148 (2002), 33.
- [20] Y. Ren, Z. Thang, S. Fang, M. Yang, S. Cai, Sol. En. Mat. Sol. Cells 71 (2002), 253.
- [21] S. Mikoshiba, H. Sumino, M. Yonetsu, S. Hayase, Proc. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Glasgow, 2000), 47.
- [22] A. Nozik, R. Memming, J. Phys. Chem. B 100, 13061 (1996).
- [23] H. J. Lewerenz, H. Jungbluth, *Photovoltaik* (Springer, Berlin Heidelberg, 1995), S. 237.
- [24] R. A. Marcus, J. Chem. Phys. 24, 966 (1956).
- [25] R. A. Marcus, Can. J. Chem. **37**, 155 (1959).
- [26] D. C. Grahame, Chem. Rev. **41**, 441 (1947).
- [27] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie* (Wiley-VCH, Weinheim, 1998), S. 107-111.
- [28] H. Helmholtz, Wied. Ann. 7, 337 (1879).
- [29] A. Gouy, J. phys. **9** (4), 457 (1910).
- [30] D. L. Chapman, Phil. Mag. 25 (6), 475 (1913).
- [31] O. Stern, Z. Elektrochem. **30**, 508 (1924).
- [32] H. J. Lewerenz, H. Jungbluth, *Photovoltaik* (Springer, Berlin Heidelberg, 1995), S. 241.

- [33] S. R. Morrison, Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes (Plenum Press, New York, 1980), S. 84-87.
- [34] S. R. Morrison, Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes (Plenum Press, New York, 1980), S. 36.
- [35] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie* (Wiley-VCH, Weinheim, 1998), S. 176-180.
- [36] K. J. Vetter, *Elektrochemische Kinetik* (Springer, Berlin, 1961), S. 136-139.
- [37] H. Gerischer, Z. Phys. Chem. N. F. 26, 223 (1960).
- [38] H. Gerischer, Z. Phys. Chem. N. F. 27, 48 (1961).
- [39] H. Gerischer, *Physical Chemistry An Advanced Treatise* Vol. 9 (Academic Press, New York, 1970), S. 463-542.
- [40] Y. V. Pleskov, Y. Y. Gurevich, Semiconductor Photoelectrochemistry (Consultants Bureau, New York, 1986), S. 138.
- [41] H. K. Heinisch, *Rectifying Semiconductor Contacts* (Clarendon, Oxford, 1957).
- [42] M. S. Tyagi, *Introduction to Semiconductor Materials and Devices* (John Wiley & Sons, New York, 1991), S. 282-286.
- [43] J. Bardeen, Phys. Rev. **71** (10), 717 (1947).
- [44] M. S. Tyagi, *Introduction to Semiconductor Materials and Devices* (John Wiley & Sons, New York, 1991), S. 275.
- [45] J. H. Werner, U. Rau, in *Silicon-Based Millimeter-Wave Devices*, editiert von J.
 F. Luy und P. Russer (Springer, Berlin, 1994), S. 93-96.
- [46] A. G. Milnes, D. L. Feucht, *Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions* (Academic Press, New York, 1972).
- [47] B. L. Sharma, R. K. Purohit, *Semiconductor Heterojunctions* (Pergamon Press, Oxford, 1974).
- [48] W. Shockley, U.S. Patent 2, 569, 347 (1951).
- [49] R. L. Anderson, Solid-State Electronics 5, 341 (1962).

- [50] M. S. Tyagi, *Introduction to Semiconductor Materials and Devices* (John Wiley & Sons, New York, 1991), S. 291-295.
- [51] A. D. Katnani, G. Margaritondo, Phys. Rev. B 28,1944 (1983).
- [52] W. Frensley, H. Kroemer, J. Vac. Sci. Technol. 13, 810 (1976).
- [53] W. Harrison, J. Vac. Sci. Technol. 14, 1016 (1977).
- [54] J. Tersoff, Phys. Rev. B **30**, 4874 (1984).
- [55] L. L. Chang, Solid-State Electronics 8, 721 (1965).
- [56] A. Hagfeldt, M. Grätzel, Acc. Chem. Res. **33**, 269 (2000).
- [57] R. G. Gordon, MRS Bulletin August (2000), 52.
- [58] L. Kavan, M. Grätzel, Electrochim. Acta 40 (5), 643 (1995).
- [59] M. Grätzel, Current Opinion in Colloid & Interface Science 4, 314 (1999).
- [60] M. K. Nazeeruddin, A. K. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 115, 6382 (1993).
- [61] A. Hagfeldt, M. Grätzel, Chem. Rev. **95**, 49 (1995).
- [62] N. G. Park, J. van de Langemaat, A. J. Frank, J. Phys. Chem. B 104, 8989 (2000).
- [63] B. Burfeindt, T. Hannappel, W. Storck, F. Willig, J. Phys. Chem. B 100, 16463 (1996).
- [64] Y. Tachibana, J. E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug, J. Durrant, J. Phys. Chem. B 100, 20056 (1996).
- [65] N. J. Cherepy, G. P. Smestad, M. Grätzel, J. Z. Zhang, J. Phys. Chem. B 101, 9342 (1997).
- [66] M. Hilgendorff, V. Sundström, J. Phys. Chem. B 102, 10505 (1998).
- [67] A. Solbrand, H. Lindström, H. Rensmo, A. Hagfeldt, S. E. Lindquist, S. Södergren, J. Phys. Chem. B 101, 2514 (1997).
- [68] F. Cao, G. Oskam, G. J. Meyer, P. C. Searson, J. Phys. Chem. B 100, 17021 (1996).

- [69] Ref. [36], S. 305.
- [70] Ref. [10], S. 27-29.
- [71] K. J. Vetter, Z. Phys. Chem. **199**, 22 (1952).
- [72] K. J. Vetter, Z. Phys. Chem. **199**, 285 (1952).
- [73] L. M. Dané, L. J. J. Janssen, J. G. Hoogland, Electrochim. Acta 13, 507 (1968).
- [74] B. A. Gregg, F. Pichot, S. Ferrere, C. L. Fields, J. Phys. Chem. B 105, 1422 (2001).
- [75] M. A. Green, *Solar Cells* (The University of New South Wales, Kensington, 1986), S. 50-55.
- [76] B. O'Regan, J. Moser, M. Anderson, M. Grätzel, J. Phys. Chem. 94, 8720 (1990).
- [77] S. A. Haque, Y. Tachibana, D. R. Klug, J. R. Durrant, J. Phys. Chem. B 102, 1745 (1998).
- [78] S. A. Haque, Y. Tachibana, R. L. Willis, J. E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug, J. R. Durrant, J. Phys. Chem. B 104, 538 (2000).
- [79] J. Nelson, Phys. Rev. B 59, 15374 (1999).
- [80] G. R. R. A. Kumara, K. Tennakone, V. P. S. Perera, A. Konno, S. Kaneko, M. Okuya, J. Phys. D : Appl. Phys. 34, 868 (2001).
- [81] L. Dloczik, O. Ileperuma, I. Lauermann, L. M. Peter, E. A. Ponomarev, G. Redmond, N. J. Shaw, I. Uhlendorf, J. Phys. Chem. B 101, 10281 (1997).
- [82] G. Schlichthörl, N. G. Park, A. J. Frank, J. Phys. Chem. B 103, 782 (1999).
- [83] J. S. Salafsky, W. H. Lubberhuizen, E. van Faassen, R. E. Schropp, J. Phys. Chem. B 102, 766 (1998).
- [84] H. Schlichthörl, S. Y. Huang, J. Sprague, A. J. Frank, J. Phys. Chem. B 101, 8141 (1997).
- [85] S. Y. Huang, G. Schlichthörl, A. J. Nozik, M. Grätzel, A. J. Frank, J. Phys. Chem. B 101, 2576 (1997).

- [86] D. J. Fitzmaurice, M. Eschle, H. Frei, J. Phys. Chem. 97, 3806 (1993).
- [87] Y. Liu, A. Hagfeldt, X. R. Xiao, S. E. Lindquist, Sol. En. Mat. & Sol. Cells 55, 267 (1998).
- [88] D. Cahen, G. Hodes, M. Grätzel, J. F. Guillemoles, I. Riess, J. Phys. Chem. B 104, 2053 (2000).
- [89] M. Lax, J. Phys. Chem. Solids 8, 66 (1959).
- [90] L. Kavan, M. Grätzel, Elektrochim. Acta 40, 643 (1995).
- [91] J. Salbeck, F. Weissörtel, Macromol. Symp. 125, 121 (1997).
- [92] J. Salbeck, N. Yu, J. Bauer, F. Weissörtel, H. Bestgen, Synth. Met. 91, 209 (1997).
- [93] J. Ferber, *Elektrische und optische Modellierung von Farbstoffsolarzellen* (Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Brsg., 1999).
- [94] K. Schwarzburg, F. Willig, J. Phys. Chem. B 103, 5743 (1999).
- [95] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, J. Solid State Electrochem. 3, 337 (1999).
- [96] W. J. Albery, P. N. Bartlett, J. Electrochem. Soc. 131, 315 (1984).
- [97] A. Zaban, S. Ferrere, J. Sprague, B. A. Gregg, J. Phys. Chem. B 101, 55 (1997).
- [98] A. Zaban, S. Ferrere, B. A. Gregg, J. Phys. Chem. B 102, 452 (1998).
- [99] B. A. Gregg, A. Zaban, S. Ferrere, Z. Phys. Chem. 212, 11 (1999).
- [100] G. Oskam, B. V. Bergeron, G. J. Meyer, P. C. Searson, J. Phys. Chem. B 105, 6867 (2001).
- [101] F. Willig, B. Burfeindt, K. Schwarzburg, T. Hannappel, W. Storck, Proc. Indian Acad. Sci. 109, 415 (1997).
- [102] B. Levy, W. Liu, J. Phys. Chem. B 101, 1810 (1997).
- [103] J. Ferber, J. Luther, J. Phys. Chem. B 105, 4895 (2001).
- [104] F. Pichot, B. A. Gregg, J. Phys. Chem. B 104, 6 (2000).
- [105] M. L. Rosenbluth, N. S. Lewis, J. Phys. Chem. 93, 3735 (1989).

- [106] G. Kron, T. Egerter, G. Nelles, A. Yasuda, J. H. Werner, U. Rau, Thin Solid Films 403-404, 242 (2002).
- [107] R. H. Bube, *Photoelectronic Properties of Semiconductors* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992), S. 257.
- [108] M. S. Tyagi, *Introduction to Semiconductor Materials and Devices* (John Wiley & Sons, New York, 1991), S. 81.
- [109] E. H. Rhoderick, R. H. Williams, *Metal-Semiconductor Contacts*, 2nd edition (Clarendon Press, Oxford, 1988), S. 15.
- [110] D. Fitzmaurice, Sol. En. Mat. & Sol. Cells **32**, 289 (1994).
- [111] S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 40, 97 (2001).
- [112] C. R. M. Grovenor, *Microelectronic Materials* (IOP Publishing, Bristol, 1989).
- [113] R. C. Weast, M. J. Astle, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, 1980), S. E-87-E-97.
- [114] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, Coord. Chem. Rev. 77, 347 (1998).
- [115] A. Södergren, A. Hagfeldt, J. Olsson, S. E. Lindquist, J. Phys. Chem. 98, 5552 (1994).
- [116] A. Hagfeldt, S. E. Lindquist, M. Grätzel, Sol. En. Mat & Sol. Cells 32, 245 (1994).
- [117] G. K. Boschloo, A. Goossens, J. Schoonman, J. Electroanal. Chem. 428, 25 (1997).
- [118] Ref. [10], S. 154.
- [119] R. Könenkamp, Phys. Rev. B 61, 11057 (2000).
- [120] M. J. Peanasky, H. G. Drickamer, J. Appl. Phys. 56, 3471 (1984).
- [121] C. A. Mead, Solid-State Electronics 9, 1023 (1966).
- [122] A. Stanley, D. Matthews, Aust. J. Chem. 48, 1293 (1995).
- [123] J. H. Werner, U. Rau, in *Silicon-Based Millimeter-Wave Devices*, editiert von J.
 F. Luy und P. Russer (Springer, Berlin, 1994), S. 126.

- [124] J. H. Werner, H. H. Güttler, J. Appl. Phys. 69, 1522 (1991).
- [125] Y. P. Song, R. L. van Meirhaeghe, W. H. Laflère, Solid-State Electronics 29, 633 (1986).
- [126] H. H. Güttler, J. H. Werner, Appl. Phys. Lett. 56, 1113 (1990).
- [127] R. T. Tung, Appl. Phys. Rev. Lett. 58, 2821 (1991).
- [128] J. P. Sullivan, R. T. Tung, M. R. Pinto, W. R. Graham, J. Appl. Phys. 70, 7403 (1991).
- [129] W. Shockley, Bell. Syst. Tech. J. 28, 435 (1949).
- [130] M. Hirsch, Quantenausbeute- und Admittanzspektroskopie zur Analyse der Ladungsträgerrekombination in Silizium-Solarzellen (Dissertation, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart, 1995).
- [131] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy* (John Wiley & Sons, New York, 1987), S. 39-40.
- [132] Scribner Associates, Inc., Zview Version 2.1b, Southern Pines, 1998.
- [133] B. van der Zanden, A. Goossens, J. Phys. Chem. 104, 7171 (2000).
- [134] H. Jäger, W. Kosak, Solid-State Electronics 16, 357 (1973).
- [135] M. A. Green, J. Shewchun, Solid-State Electronics 16, 1141 (1973).
- [136] J. Werner, A. F. J. Levi, R. T. Tung, M. Anzlowar, M. Pinto, Phys. Rev. Lett. 60, 53 (1988).
- [137] T. Misawa, J. Phys. Soc. Japan 12, 882 (1959).
- [138] A. Zaban, A. Meier, B. A. Gregg, J. Phys. Chem. B 101, 7985 (1997).
- [139] J. Y. W. Seto, J. Appl. Phys. 46, 5247 (1975).
- [140] T. Dittrich, J. Weidmann, F. Koch, I. Uhlendorf, I. Lauermann, Appl. Phys. Lett. 75, 3980 (1999).
- [141] A. C. Fisher, L. M. Peter, E. A. Ponomarev, A. B. Walker, K. G. U. Wijayanthe, J. Phys. Chem. B 104, 949 (2000).

- [142] N. Kopidakis, E. A. Schiff, N. G. Park, J. van de Lagemaat, A. J. Frank, J. Phys. Chem. B 104, 3930 (2000).
- [143] S. Kambe, S. Nakade, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, J. Phys. Chem. B 106, 2967 (2002).
- [144] D. Nistér, K. Keis, S. E. Lindquist, A. Hagfeldt, Sol. En. Mat. Sol. Cells 73, 411 (2002).
- [145] M. Gómez, E. Magnusson, E. Olsson, A. Hagfeldt, S. E. Lindquist, C. G. Grandqvist, Sol. En. Mat. & Sol. Cells 62 (2000), 259.
- [146] S. Chappel, A. Zaban, Sol. En. Mat. & Sol. Cells **71** (2002), 141.
- [147] J. Hagen, W. Schaffrath, P. Otschik, R. Fink, A. Bacher, H. W. Schmidt, D. Haarer, Synth. Met. 89 (1997), 215.
- [148] A. Kumar, P. G. Santangelo, N. S. Lewis, J. Phys. Chem. 96 (1992), 834.
- [149] R. Brendel, H. J. Queisser, Sol. En. Mat. & Sol Cells 29 (1993), 397.
- [150] A. M. Barnett, R. B. Hall, J. A. Rand, W. R. Bottenberg, in Proc. 6th Int. Photovoltaic Science and Engeneering Conf. (International Science, New York, 1992), S. /37.
- [151] A. W. Blakes, J. H. Werner, E. Bauser, H. J. Queisser, Appl. Phys. Lett. 60 (1992), 2752.
- [152] P. Würfel, *Physik der Solarzellen* (Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1995), S. 89.
- [153] Ref. [108], S. 151.
- [154] Ref. [10], S. 145.
- [155] J. Ferber, R. Stangl, J. Luther, in Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Barcelona, 1997), S. 1805.
- [156] N. Papageorgiou, M. Grätzel, P. P. Infelta, Sol. En. Mat. & Sol. Cells 44, 405 (1996).
- [157] J. Ferber, R. Stangl, J. Luther, Sol. En. Mat. & Sol. Cells 53, 29 (1998).

- [158] N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhôte, H. Pettersson, A. Azam, M. Grätzel, J. Electrochem. Soc. 143, 3009 (1996).
- [159] G. F. Froment, K. B. Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Design* (John Wiley & Sons, New York, 1979), S. 142 ff.
- [160] J. van Brakel, P. M. Heertjes, Int. J. Heat Mass Transfer 17, 1093 (1974).
- [161] F. A. L. Dullien, *Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure* (Academic Press, New York, 1979), S. 225 ff.
- [162] P. M. Adler, *Porous media: Geometry and Transports* (Butterworth-Heinemann, Boston, 1992), S. 20-27, 55 ff.
- [163] N. Wakao, J. M. Smith, Chem. Eng. Sci. 17, 825 (1962).
- [164] P. B. Weisz, A. B. Schwartz, J. Catalysis 1, 399 (1962).
- [165] R. N. Foster, J. B. Butt, H. Bliss, J. Catalysis 7, 179 (1967).
- [166] M. L. F. Johnson, W. E. Stewart, J. Catal. 4, 248 (1965).
- [167] C. F. Feng, W. E. Stewart, Ind. Eng. Chem. Fundam. 12, 143 (1973).
- [168] J. W. Beekman, G. F. Froment, Ind. Eng. Chem. Fundam. 21, 243 (1982).
- [169] E. R. Bennett, W. E. Bolch, Anal. Chem. 43, 55 (1971).
- [170] P. Levitz, J. Phys. Chem. 97, 3813 (1993).
- [171] V. A. Macagno, M. C. Giordano, A. J. Arvia, Electrochim. Acta 14, 335 (1969).
- [172] A. Hauch, A. Georg, Electrochim. Acta 46, 3457 (2001).
- [173] Z. Kebede, S. E. Lindquist, Sol. En. Mat. & Sol. Cells 51, 291 (1998).
- [174] N. Papageorgiou, C. Barbe, M. Grätzel, J. Phys. Chem. B 102, 4156 (1998).
- [175] Ref. [36], S. 371.
- [176] S. N. Frank, A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc. 99, 4667 (1977).
- [177] K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Arakawa, Sol. En. Mat. & Sol. Cells 70, 151 (2001).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

- Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Jürgen H. Werner, der mir die Promotion am Institut f
 ür Physikalische Elektronik unter hervorragenden Bedingungen ermöglichte und immer am Fortgang der Arbeit sehr interessiert war.
- Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Joachim Luther für die freundliche Übernahme des Mitberichts.
- Herrn Dr. rer. nat. habil. Uwe Rau, der mich in unzähligen Diskussionen mit vielen hilfreichen Denkanstößen ganz wesentlich unterstützte. Sein außergewöhnliches physikalisches Verständnis gekoppelt mit seiner menschlich einwandfreien Persönlichkeit werden mir immer von großem Vorbild bleiben.
- Dr. Akio Yasuda, Dr. Gabriele Nelles, Dr. Tsenka Miteva, Dr. Michael Dürr, Stephane Gaering und Markus Obermeier für die großzügige und stets freundliche Unterstützung in diesem Projekt und das zur Verfügung Stellen einer hervorragenden Infrastruktur in ihren Labors. In zahlreichen Diskussionen konnten sie mir als kompetente Gesprächspartner immer einen Schritt weiter helfen.
- Meinen beiden Exkollegen und Freunde Dr. Nils Jensen und Dr. Ralf Dassow für eine sehr nette und lustige Zeit am Institut.
- Allen anderen Kolleginnen und Kollegen, besonders erwähnt seien Christian Gemmer, Thomas Wagner, Christopher Berge und Lydia Diegel, für das angenehme Arbeitsklima und mancherlei Unterstützung.
- Meiner Freundin Kerstin Müller, die mich mental immer unterstützte, meine Arbeit mehrfach Korrektur las (und ihrer Meinung nach deswegen zumindest ein Physik-Vordiplom verdient) und sehr oft ihre privaten Interessen in Hinsicht auf ein Gelingen meiner Arbeit vernachlässigte.

Lebenslauf

Gregor Kron

geboren am 17.04.1972 in Würzburg

| 1978 – 1982 | Grundschule in Würzburg |
|---------------------------------|---|
| 1982 - 1991 | Mozartgymnasium in Würzburg |
| Juni 1991 | Abitur |
| Oktober 1991 bis September 1992 | Wehrdienst |
| Oktober 1992 bis August 1995 | Studium der Physik an der Universität Würzburg Vordiplom im September 1994 |
| September 1995 – August 1996 | Studium der Physik an der State University of New York in Albany Abschluß: Master of Science |
| September 1996 – Mai 1999 | Weiterführung des Studiums der Physik an der Universität Würzburg mit dem Abschluß Diplom |
| März 1997 – August 1997 | Werkstudent bei Siemens/IBM Halbleiter in Essonnes/Frankreich |
| Juni 1999 – August 1999 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Experimentelle Physik II der Universität Würzburg |
| September 1999 – Mai 2003 | wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Physikalische Elektronik der Universität Stuttgart |
| seit Juni 2003 | Wissenschaftler bei Sony International (Europe) GmbH, Materials Science Laboratories, Stuttgart |