

9 Übungsblatt Photovoltaik

9.1 (Farbstoffsolarzelle)

1. Ein auf den Farbstoff treffendes Photon hebt ein Elektron des Farbstoffs vom Valenzband in das Leitungsband des Farbstoffs. Alternativ kann man auch so formulieren: $h\nu + D \rightarrow D^*$, wobei das * den angeregten Zustand ausdrückt, sich also das Farbstoffmolekül in einem angeregten Zustand befindet.
2. Da sich das Leitungsbandniveau des Titandioxids unter dem des Farbstoffes befindet und die Elektronen im Leitungsband frei beweglich sind, werden die Elektronen vom Farbstoffleitungsband in das Leitungsband des Titandioxids laufen und bilden somit einen Diffusionsstrom. Die alternative Formulierung ist hier, dass das angeregte Dye-Molekül ein Elektron an das Titandioxid abgibt und somit als positives Ion im Grundzustand zurückbleibt $D^* \rightarrow D^+ + e^- (\text{TiO}_2)$.
3. Vom Leitungsband laufen die Elektronen in Richtung der Anode, wobei ein zurücklaufen in Richtung Kathode nicht möglich ist, da das Leitungsband des Farbstoffes höher liegt als das Leitungsband des Titandioxids. Es findet also ein Transport des e^- im TiO_2 Netzwerk statt.
4. Das Elektron wird an der Anode über einen Kontakt dem Verbraucher zugeführt.
5. An der Platinkathode erhält der Elektrolyt Elektronen, welche er zur späteren Regeneration des Farbstoffes an das I^-/I_3^- Paar weitergibt. Hier bestehen nun verschiedene Möglichkeiten die Reaktionsgleichungen zu formulieren, wir wählen $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$, eine der alternativen Formulierungen wäre auch $3I_2 + 2e^- \rightarrow 2I_3^-$, wobei man in diesem Fall auf I^- verzichten könnte, was jedoch nicht der Abbildung entspricht. (Leider geben die Vorlesungsunterlagen nicht äquivalente Reaktionsgleichungen an).
6. Die Regeneration des Farbstoffes findet dann mit $D^+ + I^- \rightarrow D + I$ (siehe Vorlesungsunterlagen) statt. Es ist wichtig, dass ein Elektron abgegeben wird, damit der positiv geladene Farbstoff regeneriert wird und in diesem durch ein Photon erneut ein Elektron ins Leitungsband gehoben werden kann. Alternativ kann man auch formulieren, dass $2I_3^- + 2D^+ \rightarrow 2D + 3I_2$ wobei 2 Elektronen von I_3^- zu den D^+ übertragen werden. Der Farbstoff ist in diesem Fall regeneriert und I_2 kann wieder über den Elektronenstrom zu I_3^- ionisiert werden. Die auf Grund der Regeneration induzierte Spannung (der Elektrolyt ersetzt die fehlenden Elektronen des Farbstoffes sehr schnell) führt dann zum Elektronenstrom.

9.2 (Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt)

a)

Das Potential wird im wesentlichen an den Grenzflächen (also überall, wo der Halbleiter mit dem Elektrolyten im Kontakt ist) zwischen n -Halbleiter und Elektrolyten abfallen, dies resultiert daraus, dass das chemische Potential des Halbleiters, welches äquivalent zur Fermienergie ist höher liegt als das Potential des Elektrolyten, somit kommt es im Bändermodell zur Ausbildung einer Bandverbiegung, welches einen Potentialwall darstellt. (ähnlich zum pn -Kontakt)

b)

Es fließen zwei Ströme, der Strom vom Leitungsband (n -Halbleiter besitzt freie Elektronen auf Grund der Donatoratome) zu den oxidierten Teilchen (diese sind positiv geladen, d.h. die Elektronen fließen zu den positiv geladenen Teilchen) und der Strom von den reduzierten Teilchen (diese sind negativ geladen, an sich stellen sie das Valenzbandniveau dar, jedoch ist auf Grund der thermischen Fluktuation ihr Band verbreitert, somit überlappt es also zum Teil bis ins Leitungsband, womit die negativ geladenen reduzierten Teilchen einen Strom in dieses bilden können) ins Leitungsband. Wir vernachlässigen die Zahl der unbesetzten Zustände im Leitungsband. Es sind die Teilströme mit Hilfe der Elektronenkonzentration im Halbleiter n , der Ratenkonstante für den Elektronentransfer k , sowie der Verteilungsfunktion $W(E)$ und der Konzentration c der jeweiligen Teilchen zu definieren. Betrachten wir den Strom vom Leitungsband zu den oxidierten Teilchen. Wir erhalten für diesen:

$$I_{LB \rightarrow Ox} \propto kn c W(E)$$

während der Strom von den reduzierten Teilchen ins Leitungsband mit

$$I_{Red \rightarrow LB} \propto \frac{ckW(E)}{n}$$

ist. Die Begründung liegt darin, dass eine geringere Anzahl an Elektronen im Leitungsband im zweiten Fall dafür sorgt, dass die reduzierten Teilchen eine geringere negative Ladung sehen und somit noch stärker in diesen Bereich eintreten wollen. Im ersten Fall sorgt eine hohe Anzahl von Teilchen im n -Bereich dafür, dass auch viele übertreten können in den oxidierten Teilchenbereich. Die Ratenkonstante stellt einen Faktor dar und ist daher in beiden Fällen im Zähler. Die Konzentration der oxidierten Teilchen stellt die Anzahl der freien Zustände bzw. rekombinationsfähigen Zustände dar, die von den Leitungsbandelektronen gesehen werden und geht daher proportional zum Strom ein, auch für den Strom der reduzierten Teilchen in das Leitungsband ist die Konzentration dieser proportional zum Strom, da die größere Anzahl der Teilchen zu einem größeren Strom führen wird. Die Verteilungsfunktion ist abhängig von der Energie und geht in beiden Fällen proportional ein, dies kann man sich auch an Hand der graphischen Darstellung überlegen, da im zweiten Fall die Teilchenzahl die genügend Energie besitzt durch $W(E)$

begrenzt wird und im ersten Fall nicht alle oxidierten Teilchen auf oder über dem Leitungsbandniveau liegen, da auf Grund der thermischen Fluktuationen die "Bänder" der oxidierten bzw. reduzierten Teilchen aufgespalten(kontinuumsmäßig)/verbreitert sind.

c)

Im Gleichgewichtsfall fließt kein effektiver Strom, es gilt gerade $I_{LB \rightarrow Ox} = I_{Red \rightarrow LB}$ d.h.

$$I_{LB \rightarrow Ox} \propto kncW(E) \propto \frac{ckW(E)}{n} \rightarrow n^2 \propto 1.$$

d)

Der Gesamtstrom ergibt sich als:

$$I_{ges} = I_{LB \rightarrow Ox} + I_{Red \rightarrow LB} \propto kcW(E) \left(n + \frac{1}{n} \right)$$

Es gilt die Nebenbedingung:

$$n_p(-x_p) = n_{p0} \exp\left(\frac{qU_{ext}}{kT}\right)$$

setzen wir dies in die Gleichung ein, erhalten wir:

$$I_{ges} = \propto \frac{kcW(E)}{n_{p0}} \left(n_{p0}^2 \exp\left(\frac{qU_{ext}}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{qU_{ext}}{kT}\right) \right).$$

9.3 (Ambipolare Diffusion)

Es gilt für die ambipolare Diffusion:

$$D_a = \frac{(n+p)}{\left(\frac{n}{D_p}\right) + \left(\frac{p}{D_n}\right)}$$

Wir wollen den Einfluss des Diffusionskoeffizienten der Ionen im Elektrolyten auf die Diffusion der Elektronen betrachten. Es gilt $n = p = 2 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ im Idealfall, dass jedes Photon ein Elektron-Loch-Paar erzeugt. Zusätzlich finden wir für diese Photonanregung einen ambipolaren Diffusionskoeffizienten von $D_a = 2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$. Für den Ionen Diffusionskoeffizienten gilt $D_p = 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$. Hieraus folgt für den Diffusionskoeffizienten der Elektronen, indem wir die Gleichung für die ambipolare Diffusion umstellen:

$$\begin{aligned} D_a &= \frac{D_p D_n (n+p)}{D_n n + D_p p} \\ D_a D_n n + D_a D_p p &= D_p D_n (n+p) \\ D_n (n(D_a - D_p) - D_p p) &= -D_a D_p p \\ D_n &= \frac{D_a D_p p}{D_p p - n(D_a - D_p)} \end{aligned}$$

In unserem Fall für $n = p$ vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$D_n = \frac{D_a D_p}{2D_p - D_a}$$

wir können einsetzen und erhalten:

$$D_n = -1.11 \cdot 10^{-5} \frac{cm^2}{s}.$$

Das Ergebnis ist negativ und macht physikalisch somit keinen Sinn, daraus folgt, dass $D_p \neq D_{Ionen/Elektrolyt}$.