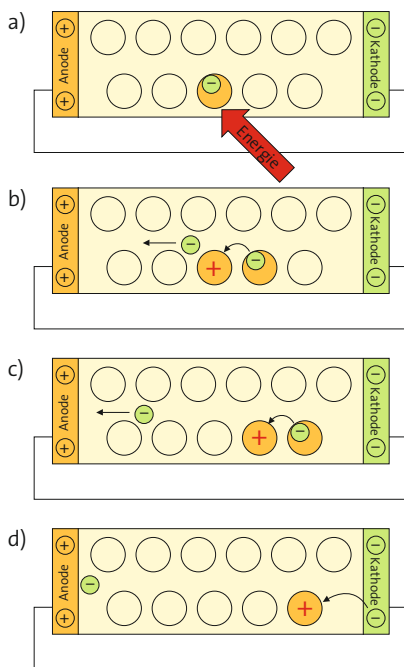




Stromleitung in Halbleitern

Elektronen und Löcher – Ladungsträger und Halbleiter
Silicium ist ein typischer **Halbleiter**. Bei Raumtemperatur ist in Halbleitern fast kein Stromfluss messbar, bei Energiezufuhr hingegen schon (V1). Diese Beobachtung lässt sich auf der Teilchenebene wie folgt erklären: Bei Energiezufuhr in Form von Wärme oder Licht werden **Elektron-Loch-Paare** gebildet. Ein „Loch“ kann man sich als ein Elektronendefizit bzw. als positiven Atomrumpf vorstellen.

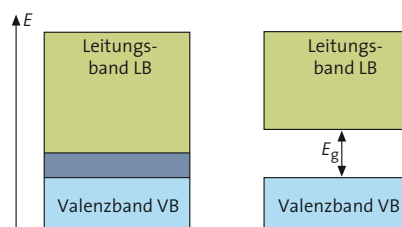
Die Elektronen und Löcher driften beim Anlegen einer Spannung auseinander. Die Elektronen wandern in Richtung Anode und die Löcher zur Kathode. Diese Wanderung ist so zu erklären, dass jeweils ein Loch durch ein Elektron eines Nachbaratoms ausgeglichen wird (B1). An dieser Stelle befindet sich nun ein positiver Atomrumpf, auf den wiederum von einem weiteren Nachbaratom ein Elektron übergehen kann. Der Übergang eines Elektrons von einem Nachbaratom auf einen Atomrumpf findet so lange statt, bis das Loch die Kathode erreicht und dort durch ein Elektron aus dem äußeren Stromkreis ausgeglichen wird.



B1 Bei Energiezufuhr driften Elektron und Loch auseinander und der Halbleiter wird schwach leitfähig. **A:** Formulieren Sie für die Bildteile a) bis d) geeignete Überschriften.

Halbleiter und Bändermodell

Die elektrische Leitfähigkeit von Leitern (Metallen) und Halbleitern kann auf der Teilchenebene erklärt werden, aber auch anhand des **Energiebändermodells**. Nach diesem können die Valenzelektronen von Atomen in einem Feststoffgitter unterschiedliche Energiezustände einnehmen. Dem **Valenzband VB** gehören alle Energiezustände an, die an einen bestimmten Atomrumpf gebundenen Elektronen haben. Freie Elektronen, die nicht bestimmten Atomen zuzuordnen sind, sondern sich praktisch durch das ganze Gitter bewegen können, haben Energien, die dem **Leitungsband LB** entsprechen. Bei Leitern (Metallen) überlappen sich das VB und das LB teilweise (B2), bei Halbleitern gibt es zwischen VB und LB eine **Energielücke E_g** (energy gap). Durch Energiezufuhr können Elektronen diese Energielücke überwinden. Im Gegensatz zu Leitern nimmt daher die elektrische Leitfähigkeit von Halbleitern bei Erwärmen oder Bestrahlung mit Licht zu.



B2 Das Bändermodell für Leiter (links) und Halbleiter (rechts)

Versuch

V1 Legen Sie an einer Siliciumscheibe eine Spannung von 5 V an und messen Sie die Stromstärke bei Raumtemperatur und Erwärmen wie in V2 von S. 78.

Auswertung

- Betrachten Sie die Siliciumscheibe vor und nach der Messung und stellen Sie fest, ob sie sich stofflich verändert hat.
- Beschreiben Sie den Einfluss der Energiezufuhr auf die Leitfähigkeit von Silicium.
- Ergänzen Sie Ihre Tabelle nach B3 auf S. 78 um eine Zeile „Halbleiter“ und füllen Sie die entsprechenden Zellen aus.



Halbleiter in Solarzellen



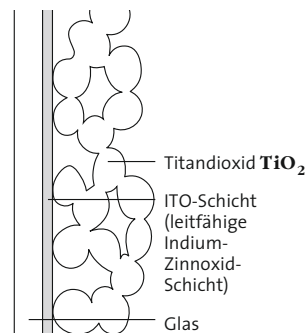
B1 Hausdach mit Silicium-Solarzellen

Silicium für Solarzellen

Das Element Silicium gibt es „wie Sand am Meer“, da es das zweithäufigste Element der Erdkruste ist. Sand und Quarz bestehen aus Siliciumdioxid SiO_2 . Durch Reduktion kann man daraus Rohsilicium gewinnen, das für den Einsatz in Solarzellen unter großem Energieaufwand zu hochreinem „solar-grade“-Silicium Si_{sg} aufgearbeitet werden muss. In diesem Reinstsilicium kommt auf 10 Milliarden Silicium-Atome nur ein Fremdatom. Die Silicium-Solarzellen werden in Reihe oder parallel zu Modulen geschaltet. Die Module sind in einer Schutzschicht eingebettet und kommen mit einem Rahmen gefasst an den verschiedensten Orten zum Einsatz (B1).

Titandioxid für Solarzellen

Neben Solarzellen mit Silicium werden auch solche erforscht, in denen der Halbleiter Titandioxid TiO_2 eingesetzt wird. Man verwendet Titandioxidpulver, dessen Partikel nanoskaliert sind, also Größen um 50 bis 100 nm haben. Titandioxid wird u. a. als Weißpigment in Wandfarben oder als UV-Absorber in Sonnencremes verwendet. Es ist günstig, gesundheitlich unbedenklich und in großen Mengen verfügbar¹. Für den Einsatz in Solarzellen muss das Titandioxidpulver zunächst als Suspension auf einen leitfähigen Träger aufgebracht und bei ca. 450 °C gesintert werden. Man erhält dann Photoelektroden (B2), die je nach Verarbeitung sogar transparent sein können. Versetzt man das Titandioxid schließlich mit geeigneten Farbstoffen als Sensibilisatoren, so kann man kostengünstige Solarzellen herstellen, die das Sonnenlicht in elektrische Energie umwandeln.



B2 Aufbau einer photogalvanischen 2-Topf-Zelle (links) mit Titandioxid-Photoelektrode (schematischer Querschnitt rechts). Zur Herstellung der Photoelektroden vgl. Chemie 2000+ Online. A: Vergleichen Sie den Aufbau der 2-Topf-Zelle aus V1 mit dem Aufbau des DANIELL-Elements von S. 66 und nennen Sie Gemeinsamkeiten und Unterschiede.

Versuch

V1 Photogalvanische 2-Topf-Zelle

Setzen Sie die photogalvanische Zelle gemäß B2 und den Angaben in Chemie 2000+ Online zusammen.

- Bestrahlen Sie die Photoelektrode und messen Sie die Spannung. Dunkeln Sie die Photoelektrode ab und beobachten Sie die Spannung. Führen Sie Bestrahlung und Abdunkelung mehrfach durch.
- Messen Sie die Stromstärke der Zelle bei Bestrahlung und im Dunkeln. Bestrahlen Sie dann die Zelle 15 bis 20 min lang unter Kurzschlussbedingung und beobachten Sie die Elektroden genau.

Auswertung

- Die TiO_2 -Photoelektrode bildet in V1 den Minuspol (Anode) und verändert sich während der Messungen in V1 nicht. Stellen Sie eine Vermutung darüber auf, welche Teilchen aus der Lösung in V1 an der Photoelektrode in welcher Weise reagieren und formulieren Sie dazu eine Reaktionsgleichung.
- In V1b) kann man nach längerer Bestrahlung kleine farblose Gasbläschen an der Platin-Elektrode (Kathode) erkennen. Formulieren Sie dazu eine Reaktionsgleichung.

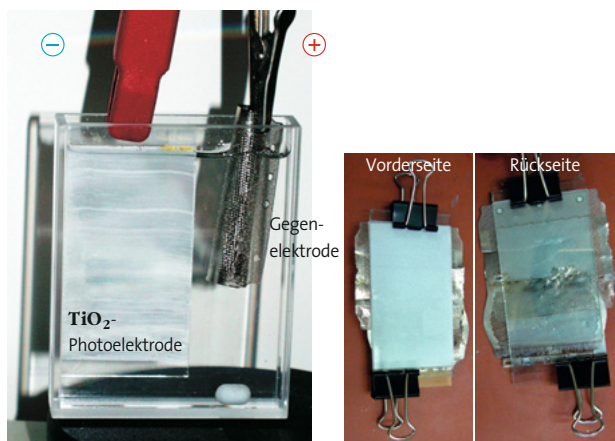
¹ Titandioxid kommt in verschiedenen Modifikationen vor: Rutil ist am weitesten verbreitet und wird als Weißpigment verwendet. In Solarzellen wird die photoaktivere Anatas-Modifikation eingesetzt.



ERWEITERUNG · VERTIEFUNG · ANWENDUNG

Aus Licht wird Strom – Photogalvanische Zellen

Die Umwandlung von **Licht in elektrische Energie** ist ein wichtiges Forschungsfeld in den Naturwissenschaften, weil man zukünftig auf die Nutzung des Sonnenlichts als alternative Energiequelle setzen muss. Elektrochemische Kenntnisse helfen beim Verständnis der dabei ablaufenden Elementarprozesse.



B1 Der Aufbau einer photogalvanischen 1-Topf-Zelle und der einer Kompaktzelle mit Titandioxid-Photoelektrode

Versuche

V1 Photogalvanische 1-Topf-Zelle

Setzen Sie nach den Angaben in *Chemie 2000+ Online* die Zelle wie in B1 dargestellt zusammen. Verwenden Sie als Elektrolyt eine Lösung des Dinatriumsalzes der Ethylendiamintetraessigsäure **EDTA**, $c = 0,2 \text{ mol/L}$, die mit etwas Natronlauge*, $c = 2 \text{ mol/L}$, auf $pH = 7$ gebracht wurde, und als Gegenelektrode eine gebrauchte Rasierscherfolie aus platinisiertem Metall.

- Bestrahlen Sie die Titandioxid-Photoelektrode mit einer LED-UV-Taschenlampe und ggf. mit Sonnenlicht und messen Sie die Spannung. Dunkeln Sie die Photoelektrode ab und beobachten Sie den Wert der Spannung. Führen Sie Bestrahlung und Abdunkelung mehrfach durch.
- Messen Sie die Stromstärke der Zelle bei Bestrahlung und im Dunkeln.
- Bauen Sie eine möglichst hohe Zellspannung auf und schließen Sie dann einen kleinen, empfindlichen Elektromotor an.

V2 Photogalvanische Kompaktzelle

Bauen Sie aus einer Titandioxid-Photoelektrode, einem doppelt gefalteten, mit EDTA-Lösung (EDTA-Dinatriumsalz, $c = 0,5 \text{ mol/L}$, mit Natronlauge* auf $pH = 8$ gebracht) getränktes Filterpapier, zwei Rasierscherfolien und zwei Klemmen die Kompaktzelle aus B1 zusammen (vgl. genaue Anleitungen im Video unter *Chemie 2000+ Online*).

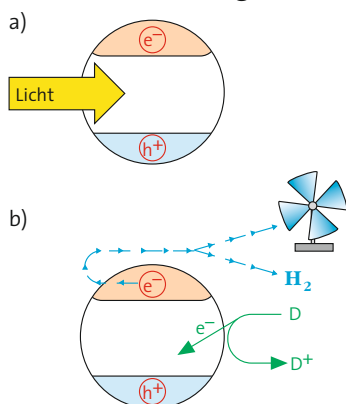
- Messen Sie nun wie in V1 die auftretenden Spannungen und Ströme bei Belichtung der Photoelektrode und bei Abdunkelung.
- Bauen Sie eine möglichst hohe Zellspannung auf und schließen Sie dann einen kleinen, empfindlichen Elektromotor an.

Auswertung

- Die Titandioxid-Photoelektrode verändert sich während der Messungen in V1 und V2 nicht. EDTA-Teilchen aus der eingesetzten Lösung sind in der Lage, sowohl Protonen abzuspalten als auch Elektronen abzugeben. Stellen Sie eine Vermutung darüber auf, wie EDTA-Teilchen an der Photoelektrode (Minuspol) reagieren und welches Gas sich an der Kathode (Scherfolie) bildet.
- Je kompakter die Zellgeometrie ist, desto höher sind die messbaren Werte für die Stromstärke. Begründen Sie dies.
- Vergleichen Sie die 2-Topf-Zelle von S. 81, die 1-Topf-Zelle und die Kompaktzelle miteinander bezüglich des Aufbaus, der verwendeten Stoffe und hinsichtlich des praktischen Einsatzes als Solarzelle.



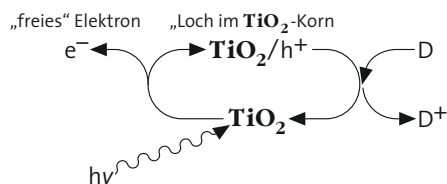
Aus Licht wird Strom – Photogalvanische Zellen



B2 Modell zum photovoltaischen Effekt: Durch Lichteinstrahlung werden Elektron-Loch-Paare erzeugt (a). Die Elektronen fließen in den äußeren Stromkreis ab, die Löcher werden durch Elektronen eines Donators gestopft (b). **A:** Erkunden und präsentieren Sie den Menüpunkt „Funktionsmodelle“ im Multimedia-Baustein photogalvanische Zellen in Chemie 2000+ Online.

Der photovoltaische Effekt

In den **photogalvanischen Zellen** aus V1 und V2 laufen auf der Teilchenebene folgende Prozesse ab: Bei Bestrahlung der Titandioxid-Photoelektrode mit Licht wird zunächst durch Absorption eines Lichtquants $h \cdot \nu$ aus dem violetten bis ultravioletten Bereich ein Elektron im Halbleiter Titandioxid angeregt, d. h. aus dem Valenzband ins Leitungsband angehoben (vgl. S. 80). Dieser erste Schritt bei der Umwandlung von Licht in elektrischen Strom wird als **photovoltaischer Effekt** bezeichnet und läuft auch in jeder Solarzelle ab.



Das angeregte Elektron hinterlässt im Valenzband ein Elektronendefizit, ein „Loch“ h^+ (*hole*). Es bildet sich also ein Elektron-Loch-Paar (B2a). Wenn in einem folgenden Schritt ein Elektronendonator D aus der Umgebung durch Abgabe eines Elektrons das Loch h^+ „stopft“, fließt das angeregte Elektron über die leitfähige Schicht der Photoelektrode in den äußeren Stromkreis und kann dort Arbeit verrichten (B2b). An der Gegenelektrode aus Platin wird es schließlich an einen Akzeptor (bei V1 und V2 ein Wasserstoff-Ion H^+) übertragen.



B3 Grätzel-Zelle im Schulversuch. **A:** Erkunden und präsentieren Sie den Menüpunkt „Funktionsmodelle“ im Multimedia-Baustein photoelektrochemische Zelle in Chemie 2000+ Online und erstellen Sie eine Übersicht über Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu den anderen photogalvanischen Zellen von S. 81 bis 83.

Kreisprozesse für den Dauereinsatz

Die Bandlücke (vgl. S. 80, B2) von Titandioxid ist so groß, dass nur Licht des violetten Bereichs des sichtbaren Lichts und UV-Strahlung in der Lage sind, Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband anzuregen. Um auch Anteile des energieärmeren Bereichs des sichtbaren Lichts zu nutzen, kann man geeignete Farbstoffe als **Sensibilisatoren** auf das Titandioxid aufbringen, z. B. die Anthocyane (vgl. S. 200, 201) aus Himbeersaft. Die Sensibilisatoren wirken wie Lichtantennen und fangen energieärmeres Licht auf. Dieses Licht ist in der Lage, in den Farbstoff-Molekülen Elektronen anzuregen (vgl. S. 200, 201), die dann in das Leitungsband des Titandioxids überführt werden.

Die sog. **Grätzel-Zellen** mit sensibilisiertem Titandioxid (B3) enthalten einen Redoxelektrolyten, der einen Kreisprozess durchläuft. In der einfachen Zellvariante handelt es sich um eine Lösung von Kaliumiodid und Iod. Die Iodid-Ionen wirken als Elektronen-Donatoren und die Iod-Moleküle als Elektronen-Akzeptoren. Durch die Redoxreaktionen im Elektrolyten regeneriert sich der Elektrolyt immer wieder selbst und theoretisch könnte die Zelle unendlich lang arbeiten.

Aufgabe

A1 Nennen Sie Aspekte, die die Langlebigkeit auch von Zellen mit einem sich immer wieder regenerierenden Redoxelektrolyten begrenzen.