

Farbstoffe für die Energieumwandlung*

Jürgen Rochlitz**

Fachhochschule für Technik, Mannheim, BRD

Abstract

The conversions of the energy of light into the electrical energy of photocurrents and photovoltages by organic dyestuffs has been reviewed. The primary and secondary processes of these conversions are very similar to those of the sensitization of photographic layers. Therefore some recent results with regard to the photographic sensitization are rounding the view of the practical application of charge carriers resulting from excited dye-molecules.

Whereas during the process of photographic sensitization dyestuffs are used for more than hundred years, the replacement of Selenium in electrophotographic layers by similar and more efficient organic dyestuffs only succeeded in recent years. On the other hand till last year no dyestuffsystem was known, which was able to convert lightenergy into photovoltages at least nearly as efficient as inorganic semiconductors. However recently two dyestuffs have been found, which allow to assume converting-efficiencies for special dyestuffs in the same order of magnitude as those of inorganic semiconductors.

Reaching the efficiency of selenium by dyestuffs was possible by a new process of sensitizing semiconductors. Instead of solved or dispersed dyestuffs a layer of the dye, only a few tenth of a micron thick, evaporated within high vacuum onto the grounding metal, sensitizes a transparent layer of an organic semiconductor, which only has a charge transporting function. Such dyestuff-double-layers with charge injecting dyes possess far better efficiencies than common organic photoconducting layers. Those dyestuffs are characterized by coloristic fastness and by slightly polarizable atoms. This last structural feature seems to be favorable for dyestuffs suitable in photovolta-cells, too.

The dyestuff-double-layers are suitable for the investigation of charge-injection and -transport; this knowledge can lead to the conception of efficient photovolta-cells using dyestuffs, which could be less expensive than those using silicon for example.

Seit 1973 – dem Jahr der ersten sogenannten Ölkrise – wissen wir alle, wie schnell der Energieverbrauch der Industrieländer die Lagerstätten fossiler Energieträger erschöpfen kann. Die Untersuchung aller Art von Energie-Umwandlungen ist mittlerweile Forschungsschwerpunkt in vielen Ländern geworden. Ein nicht unbeträchtlicher Teil der Untersuchungen gilt dabei der Nutzung unserer fast unerschöpflichen Energiequelle, der Sonne. Allerdings ist hierzu auch heute noch ein Wort des englischen Nobelpreisträgers Sir George Porter aus dem Jahre 1973 bemerkenswert: «Wenn Sonnenstrahlen Kriegswaffen wären, dann hätten wir sie schon lange genutzt.»

Die biologische Evolution hat die Umwandlung von Sonnenenergie in hochwertige Energieformen gelöst: Ihre Optimierungscyclen haben Farbstoffe entwickelt, die einen Umwandlungsgrad von max. 1% erreichen [1, 2, 3]. Es ist also naheliegend, sich mit der Umwand-

* Vortrag gehalten am 7. Internationalen Farbensymposium, 24.-27. September 1979 in Interlaken (Schweiz).

** Prof. Dr. J. Rochlitz, Fachhochschule für Technik, Speyerer Strasse 4, 6800 Mannheim, BRD

lung von Licht- in chemische oder elektrische Energie mit Hilfe unserer synthetischen Farbstoffe zu befassen. Farbstoffe sind einer ganzen Reihe von Energie-Umwandlungen fähig ausser der trivialen von Licht in Wärme (Abb. 1).

Abb. 1

Energieumwandlungen mit Farbstoffen			
Primär-Energie	Sekundär-Energie	Phänomen	Nutzung
Licht	Licht	Fluoreszenz	opt. Aufheller Szintillatoren Laser
Licht	elektr. E.	Fotoströme Fotospannungen (Fotovolta-Effekt etc.)	Elektrofotografie Solarzellen Strahlungsdetektoren
Licht	chem. E.	Sensibilisierung	Fotosynthese, Sehvorgang Fotografie Fotopolymerisation
chem. E.	elektr. E.	Elektrokatalyse	Brennstoffzellen Galvanische Elemente
chem. E.	Licht	Chemolumineszenz	
elektr. E.	Licht	Elektrolumineszenz	Leuchtdioden

Befassen wird sich diese Übersicht im wesentlichen mit der Umwandlung von Lichtenergie in die elektrische Energie von Fotoströmen und Fotospannungen; sie will damit einen Einblick in die jüngsten Entwicklungen auf diesem Gebiet liefern, das schon früher unter dem gleichen Gesichtspunkt vom Autor behandelt wurde [4]. Die bei diesen Umwandlungen ablaufenden Elementarreaktionen sind sehr verwandt mit denen der Sensibilisierung von fotografischen Schichten. Daher sind auch einige Bemerkungen zu dieser wohl ältesten Nutzenanwendung einer Energie-Umwandlung mittels Farbstoffen zu machen.

Abb. 2

Umwandlung von Sonnenenergie	
Eingestrahle Energie:	35°nördl. B 5-12 kWh/m ² d (12-18 kg Steinkohle)
	55° " 0,5-5 " (1,2-12 ")
<u>Umwandlungswirkungsgrade</u>	
a) biologisch:	praktisch 0,1-1% (theoretisch 9,6%)
b) photochemisch (in freie Produktenthalpie):	praktisch: 15-16% (max 27%), incl. Speicherung in energie-reicher Verbindung
	Nachteile: Systeme für sichtbares Licht fehlen
c) in elektrische Energie:	praktisch: 10-16% (theoret 24% Si-Solarzellen)
	Nachteile: Preis: 5 · 10 ⁴ DM/kW (Kernenergie: 1,5 · 10 ³ DM/kW)
	Energie zur Herstellung ist erst in 20 Jahren zurückgewonnen
siehe hierzu: E. Schumacher Chimia 32, 193 (1978)	
	H. Moesta Naturwissensch 63, 451 (1976)
	H. Labhart " 64, 247 (1977)

Einige der Umwandlungsmöglichkeiten der Abb. 1 könnten in Zukunft *technisch* zur Energie-Umwand-

lung von Sonnenlicht genutzt werden. Jedoch sind die Entwicklungsrisiken gross für den Weg zu den schon anderweitig erreichten Zielen der Abb. 2 [5-10]. Der entscheidende Nachteil der praktisch im Weltraum und gelegentlich auf der Erde genutzten Si-Solarzellen ist ihr hoher Herstellungspreis sowie der für die Herstellung so hohe Energie-Einsatz. Synthetische Farbstoffe könnten demnach – zumindest theoretisch – konkurrieren mit den übrigen Möglichkeiten, zu billigeren anorganischen Solarzellen zu gelangen. Sie könnten auch Hilfsdienste leisten bei der Sensibilisierung von photochemischen Reaktionen, die zu energiereichen Verbindungen führen [1, 8]. Bei allen Unternehmungen, den Umwandlungswirkungsgrad der Si-Solarzellen zu erreichen ist zu beachten, dass Umwandlungswirkungsgrad und benötigte Fläche zur Einstrahlung im umgekehrten Verhältnis zueinander stehen; so benötigt man für ein 100 MW Kraftwerk eine Fläche von 1,5 km² bei einem Umwandlungswirkungsgrad von 10% sowie günstigen klimatischen Verhältnissen. Auch die Randbedingungen der Energie-Umwandlungseinheiten wie grossflächige Architektur, aufwendige und energieverbrauchende Zu- und Ableitungssysteme, etc. werden bei den Kosten- und Umweltbetrachtungen eine grosse Rolle spielen. Die Lösung dieser Probleme könnte erleichtert werden, wenn das know-how aus dem derzeit bedeutendsten Anwendungsgebiet der Halbleiter, der Elektronik und Mikroelektronik eingebracht wird in diese Problematik.

Reaktionen angeregter Farbstoffmoleküle – Sensibilisierung

Allen Energie-Umwandlungen, bei denen Licht in andere Energieformen umgewandelt wird, und wobei entweder halbleitende anorganische Systeme beteiligt sind oder den Farbstoffen selbst solche Eigenschaften zugesprochen werden können, ist gemeinsam, dass sie über den angeregten Zustand verlaufen. Der angeregte

Singulett-Zustand kann die bekannten Zustandsänderungen erfahren, wie Fluoreszenz, Übergang in den Triplett-Zustand (Intersystem Crossing) und Desaktivierung über Schwingungszustände (Internal conversion). Das angeregte Farbstoffmolekül kann jedoch auch mit der nächsten Nachbarschaft in Wechselwirkung treten. Hierbei sind drei Reaktionsmöglichkeiten denkbar:

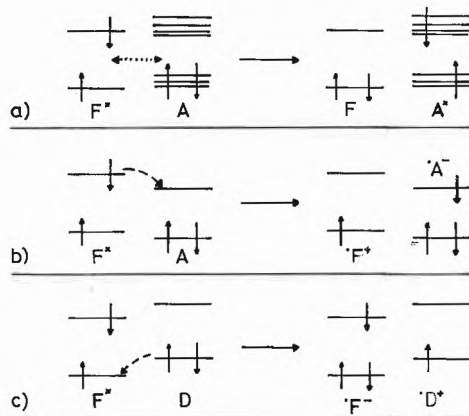
Energieübertragung auf einen Energie-Akzeptor (Abb. 3a), Elektronenübertragung auf einen geeigneten Elektronenakzeptor (Abb.3b) und Elektronenübertragung von einem geeigneten Elektronen-Donator auf das angeregte Farbstoffmolekül (Abb.3c).

Diese Reaktionen können in homogener Lösung, zwischen Lösung und Festkörper sowie zwischen zwei festen Phasen ablaufen. Die Gesetzmässigkeiten der drei Elementarreaktionen lassen sich zudem an geordneten Monoschichten beobachten. Die genannten verschiedenen Systeme werden von folgenden Arbeitsgruppen untersucht:

- a) homogene Lösung, *A. Weller* [11]
- b) Lösung/Halbleiter, *H. Gerischer* [12]
- c) feste Lösung/Halogensilber, *P. B. Gilman* [13, 14]
- d) fester Farbstoff/organischer Halbleiter, *P.J. Regensburger, J. W. Weigl (Xerox)* [15, 16], *J. Rochlitz, W. Wiedemann (Kalle)* [4, 17]
- e) Monoschichten, *H. Kuhn* [18, 19]

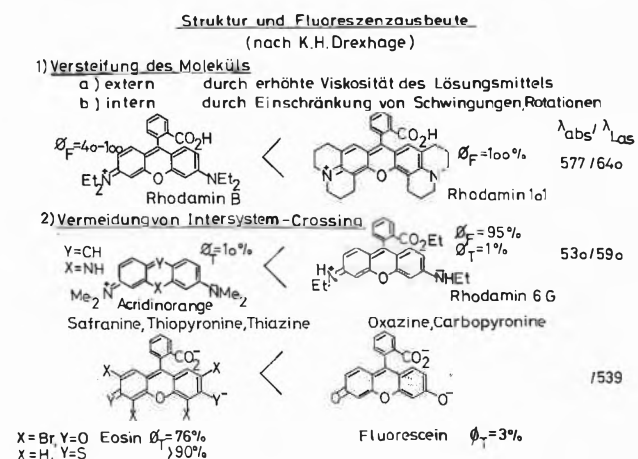
Wie empfindlich der angeregte Zustand innerhalb des Moleküls und durch die Nachbarschaft gestört werden kann, zeigen die Fluoreszenzeigenschaften von Farbstoffen in Abhängigkeit von der Struktur (Abb. 4) [20].

Abb. 3



Primärreaktionen angeregter Farbstoffmoleküle

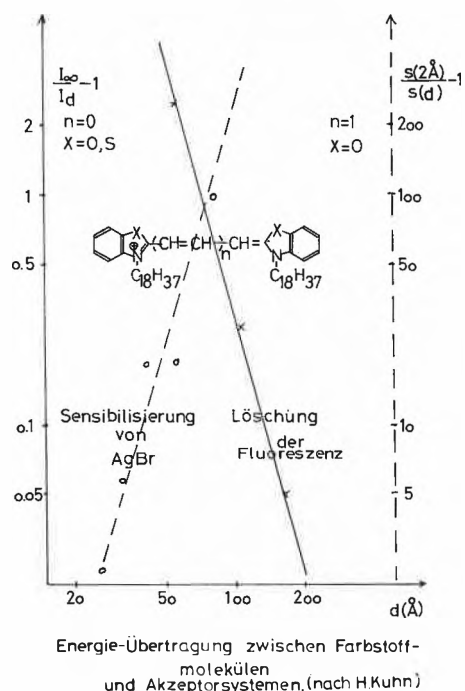
Abb. 4



Sowohl interne als auch externe Einschränkung von Schwingungen und Rotationen führt zu einer Erhöhung der Fluoreszenz-Quantenausbeute. Der Ersatz von Sauerstoff- oder Kohlenstoffatomen in Heterocyclen durch Stickstoff- oder Schwefelatome begünstigt dagegen das Intersystem-crossing ebenso wie die Einführung von Substituenten wie Br- oder S- (S=); die Folge ist eine drastische Verminderung der Fluores-

zenzquantenausbeute. Die Ausbeute der stimulierten Fluoreszenz weist in noch stärkerem Masse auf Desaktivierungsmöglichkeiten des angeregten Zustandes hin, da eine grosse Zahl von Anregungsprozessen in dem als Laser arbeitenden Farbstoff wirksam wird. Daher ist es bemerkenswert, dass gerade die wirkungsvollsten Laserfarbstoffe als effektive Sensibilisatoren von Halbleiterströmen dienen können. Sowohl die Fluoreszenz- wie auch die Sensibilisierungseigenschaften scheinen demnach abhängig zu sein von einem möglichst «stabilen», d.h. kaum zu desaktivierenden Anregungszustand.

Abb. 5

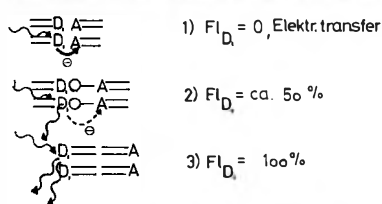


In Übereinstimmung damit befinden sich die Untersuchungsergebnisse von *Costa et al.* [21] über die Sensibilisierung von fotografischen Halogensilberschichten. Oxacyaninfarbstoffe mit guter sensibilisierender Wirkung zeigten im direkten Kontakt mit Silberbromid eine drastische Fluoreszenzlöschung gegenüber einer hohen Fluoreszenzausbeute im Gelatinesystem ohne Silberbromid. Andererseits zeigte der desensibilisierende Farbstoff Phenosafranin keine Fluoreszenzlöschung im Kontakt mit Silberbromid. Diese Versuche könnten sowohl mit Hilfe einer Energie-Übertragung als auch mit Hilfe einer Elektronen-Übertragung erklärt werden. Versuche im Arbeitskreis von *H. Kuhn* mit molekularen Monoschichten zeigen, dass es experimentelle Anordnungen gibt, in denen vorwiegend eine Energie-Übertragung [18, 22] vom Farbstoff zum Substrat stattfindet. So wurde an den folgenden Cyaninen sowohl für die Löschung der Fluoreszenz (Energie-Übertragung) als auch für die Sensibilisierung ein Förstersches Abstandsgesetz (d^{-1} bzw. d^{-4}) gefunden (Abb. 5). Die bei diesen Versuchen zwischen den Energie austauschenden Systemen be-

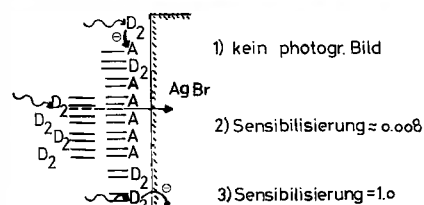
findlichen langkettigen Fettsäuren (Arachidat-Monoschichten) erlauben nur die Energie-Übertragung. Dies wird bei neueren Versuchen von *Möbius* bzw. *Steiger* und *Möbius* [19, 23] zur Konkurrenz zwischen Energie- und Elektronen-Übertragung deutlich (Abb. 6):

Abb. 6

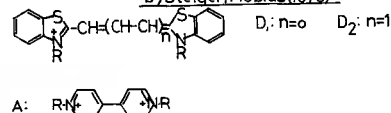
Fluoreszenz Energie- und Elektronentransfer



a) D. Möbius (1978)



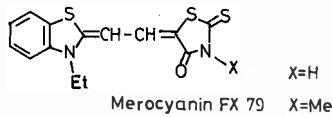
b) Steiger, Möbius (1979)



Beim unmittelbaren Kontakt zwischen den Farbstoffmolekülen und einem molekularen oder halbleitenden Akzeptor (AgBr) findet Elektronen-Transfer statt; die Fluoreszenz des Farbstoffs wird gelöscht; im Falle des AgBr als Akzeptor wird starke Sensibilisierung beobachtet. Bei Abstandsvergrößerung zwischen Farbstoffmolekülschicht und Akzeptorschicht vermindert sich der Umfang der Elektronen-Übertragung; die Folge ist Zunahme der Fluoreszenzintensität des Farbstoffs bzw. Ermöglichung einer Energie-Übertragung zum AgBr mit schwacher Sensibilisierung. Die in diesem letzteren Versuch (Abb.6b) an der Oberfläche des AgBr. befindlichen Akzeptormoleküle würden möglicherweise die Kohlenwasserstoffschichten durchtunnelnden Elektronen wie im ersten Versuch (Abb. 6a) abfangen.

Jene Versuchsanordnungen, bei denen ein elektrisches Feld zwischen Farbstoff und Halbleiter liegt, begünstigen die Elektronen-Übertragung, selbst wenn – wie im obigen Versuch – Potentialbarrieren existieren. Andererseits können Farbstoffe im direkten Kontakt mit Silberjodid – wie *H. Meier* zeigen konnte [24] – eine Fotovoltaizelle bilden; sie sind also in der Lage, durch Elektronenübertragung ein «inneres» elektrisches Feld aufzubauen. *H. Meier* beobachtete mit dem Mero-cyanin FX 79 (Abb. 7) bei Belichtung eine *negative* Aufladung des Silberjodids bis 200 mV, mit dem desensibilisierenden Rhodamin B jedoch eine *positive* Aufladung des Silberjodids bis 300 mV. Die Aufla-

Abb. 7



Merocyanin (A.K.Ghosh) X=CH₂CO₂H

dungsrichtung beweist eine Elektronenüberführung vom Sensibilisator zum Silberhalogenid bzw. vom AgJ zum Desensibilisator. Genau dies ist auch das Ergebnis einer Abschätzung der Lage der Energie-Niveaus in Relation zum Valenz- und Leitfähigkeitsband von Silberhalogenid für einige Cyaninfarbstoffe von Gilman et al. [13] (Abb. 8): Das angeregte Farbstoffmolekül injiziert Elektronen in das Leitfähigkeitsband und wirkt damit sensibilisierend ($Ag^+ + e \rightarrow Ag^0$); ein desensibilisierender Farbstoff kann dagegen im angeregten Zustand Elektronen aus dem Valenzband übernehmen, wodurch die Latentbildentstehung verlangsamt wird. Auch die Ergebnisse der Untersuchungen zur Supersensibilisierung durch Gilman [14] können diesen Mechanismus der Elektronen-Übertragung stützen.

Abb. 8

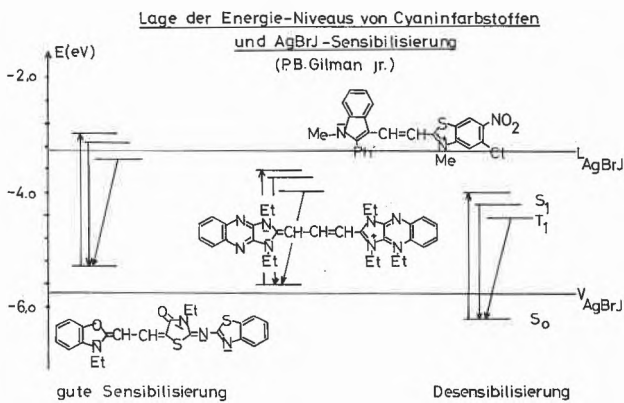
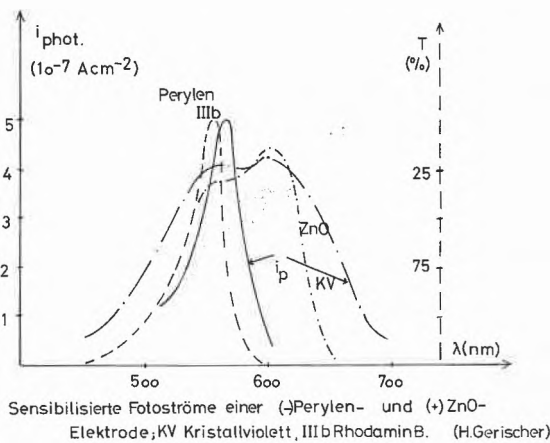


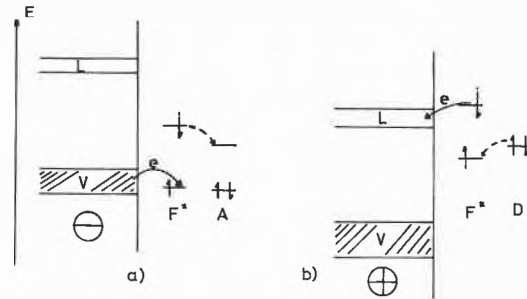
Abb. 9



Damit sind die Primärschritte der Sensibilisierung fotografischer Schichten identisch mit denen der Sensibili-

sierung von Fotoströmen in Halbleiter/Elektrolytzellen mit Hilfe von im Elektrolyt gelösten Farbstoffen, wie sie von H. Gerischer u. a. [12, 25] untersucht wurden. Diese sensibilisierten Fotoströme folgen in ihrer spektralen Abhängigkeit dem Absorptionsspektrum des Farbstoffs (Abb. 9).

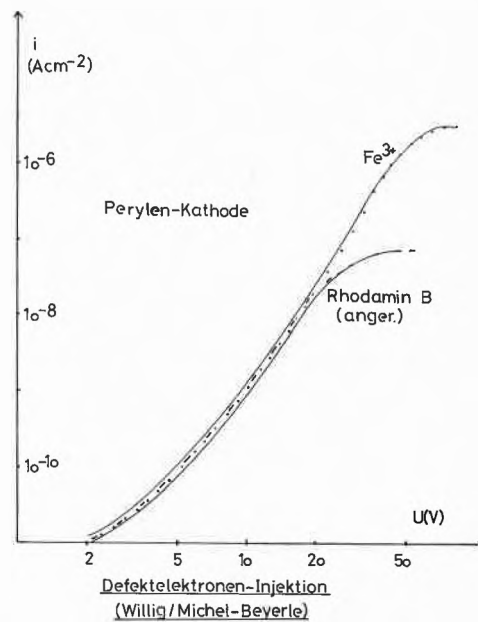
Abb. 10



Sensibilisierung und Supersensibilisierung der Fotoströme in Halbleiterelektroden (kathodisch bzw. anodisch polarisiert). L: Leitfähigkeits-, V: Valenzband

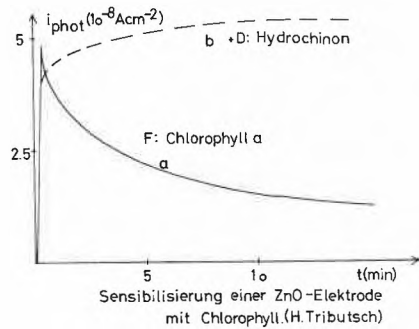
Sie kommen zustande, wenn der negativ polarisierte Halbleiter als Elektronendonator für das angeregte Farbstoffmolekül fungiert (Abb. 10a) oder wenn die angeregten Farbstoffmoleküle Elektronen in das Leitfähigkeitsband des positiv polarisierten Halbleiters injizieren (Abb. 10b). Beweisend für den Mechanismus der Elektronenübertragung ist u. a. ein Versuch von Michel-Beyerle [25] am Perylen, das bekanntlich ein ausgesprochener Elektronen-Donator ist. Bei kathodischer Polarisierung ist daher die Injektion von Defektelektronen bevorzugt; diese erfolgte nach derselben Strom-Spannungs-Charakteristik ganz gleich ob der angeregte Sensibilisator Rhodamin B oder das Redoxsystem Fe^{3+}/Fe^{2+} sie im Dunkeln bewirkte (Abb. 11).

Abb. 11



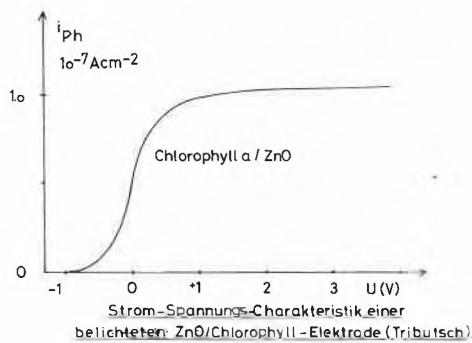
Weiterhin stützt auch die Supersensibilisierung der Halbleiter-Elektrolyt-Fotoströme den Mechanismus der Elektronen-Übertragung: Nur Reduktionsmittel mit ausreichendem Reduktionspotential verhelfen dem im Sensibilisierungs-Elementarakt oxidierten Farbstoff zu einer vollständigen Elektronenzahl und verhindern dadurch eine eventuelle photochemische Zerstörung, wie sie ohne Zugabe von Hydrochinon am Chlorophyll/ZnO-System von *Tributsch* beobachtet wurde [26] (Abb. 12).

Abb. 12



Nun könnte eingewendet werden, dass die geschilderten Sensibilisierungen durch Elektronenübertragung erfolgen, weil ein diese Übertragung erleichterndes Potential angelegt ist. Tatsächlich sind Fälle von Memming [27] und *Tributsch* [26] gefunden worden, in denen der sensibilisierte Fotostrom noch beim Potential 0 zu beobachten ist. Hierzu gehört auch das eben zitierte Beispiel der Chlorophyll/ZnO-Elektrode (Abb. 13), die damit einen fotogalvanischen Effekt zeigt. Dies ist analog zu dem von *Meier* gefundenen Fotovoltaeffekt an mit Merocyanin FX 79 sensibilisiertem Silberjodid.

Abb. 13

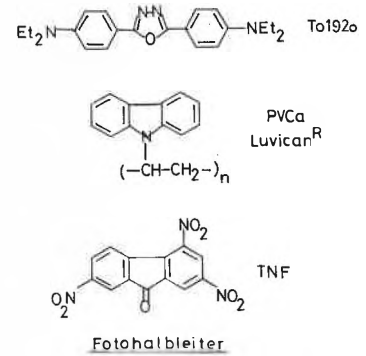


Sensibilisierung von Fotoströmen in organischen Schichten

Sowohl die Sensibilisierung der fotografischen Schichten als auch die der Fotoströme in Halbleiter-Elektroden liefern also Hinweise zur Umwandlung von Licht in elektrische Energie mit Hilfe von Farbstoffen. Bei der technischen Anwendung von Fotoleiterschichten in der Elektro- und Xerografie wird Licht in elektrische Energie von Fotoströmen umgewandelt. Die xero-

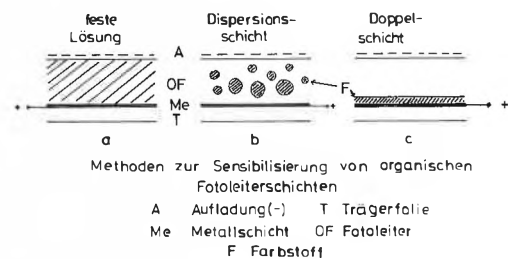
grafischen Kopiergeräte, die mit Selen als Fotoleiter arbeiten, sind jedermann bekannt. Die Funktion der Selen-schicht besteht darin, nach einer Aufladung im Dunkeln, an den anschliessend belichteten Stellen einen Abfluss der Ladungen zu gestatten. So entsteht ein latentes Ladungsbild, das mit einem elektrisch aufgeladenen, gefärbten Pulver entwickelt und dieses dann auf Papier übertragen werden kann. Die Funktion des Selen kann auch mit etwa gleicher Effektivität von organischen Fotoleitern übernommen werden, auf die nun eingegangen werden soll.

Abb. 14



Organische fotoleitende Schichten bestehen aus einer weitgehend im UV absorbierenden Elektronendonator- oder -akzeptorverbindung, deren Empfindlichkeit mit Hilfe von Sensibilisatoren bis weit in den sichtbaren Bereich ausgedehnt werden kann. Als solche fotoleitende Grundsubstanzen kommen z. B. die folgenden Verbindungen in Frage (Abb. 14) [28].

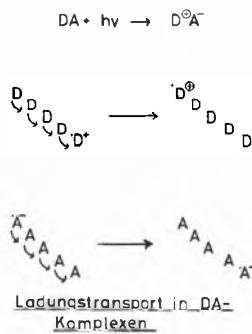
Abb. 15



Die Sensibilisierung kann durch den homogen verteilten Farbstoff, durch eine Farbstoff-Dispersion oder durch eine besondere Farbstoffschicht erfolgen (Abb. 15). An Stelle eines homogen verteilten Farbstoffs kann auch eine kürzerwellig absorbierende Elektronenakzeptorverbindung sensibilisierend wirken [29, 30, 28]. Die Wirkung der Elektronenakzeptoren wie z. B. des TNF (Abb. 14) besteht darin, dass durch Absorption im Bereich der sichtbaren CT-Absorptionsbande eine Elektronenübertragung stattfindet. Es entstehen Ladungsträger, nämlich Radikalkationen und -anionen mit zunächst noch fixierten Ladungen. Unter dem Einfluss des äusseren elektrischen Feldes können diese jedoch zwischen benachbarten gleichartigen Molekülen delokalisiert werden, d.h. transportiert werden. Ist die Konzentration von Donator- und Akzeptormolekülen

ausreichend gross, kann ein Ladungstransport sowohl der positiven Ladung als auch der negativen Ladung über verschiedene Molekülstränge als Radikalkation- bzw. Radikalanionzustand erfolgen (Abb. 16).

Abb. 16



Dieser Ladungstransport wird erleichtert, wenn ein Partner des CT-Komplexes eine gewisse Vororientierung besitzt, wie in dem polymeren Donator Polyvinylcarbazol (Abb. 14). Mit TNF (Abb. 14) bildet es einen nicht kristallinen 1:1 CT-Komplex, der zusammen mit den wirkungsvollen anorganischen Fotoleitern wie Selen zu den empfindlichsten Systemen zählt, die in Kopiergeräten eingesetzt werden können [30]. Der Mechanismus der Sensibilisierung organischer Fotohalbleiter durch Farbstoffe kann beschrieben werden wie derjenige durch Elektronenakzeptoren; das angeregte Farbstoffmolekül wirkt als Elektronenakzeptor (Abb. 17).

Abb. 17

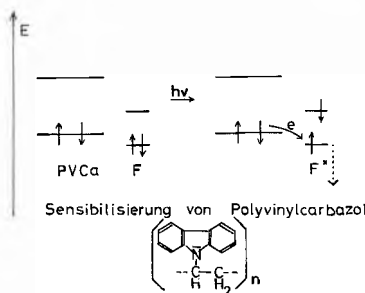


Abb. 18

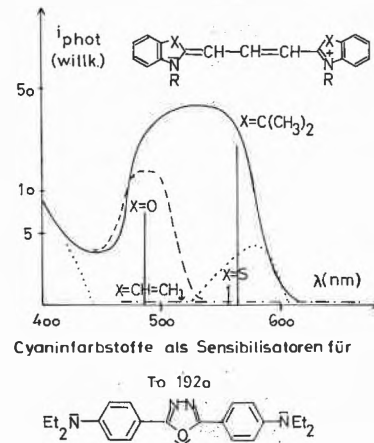
Substituenteneinfluss auf die Sensibilisierung von elektrototografischen Luvican-(PVCa)-Schichten (I. Minegishi)

Farbstoff	Substituent	λ_{abs} (nm)	$E_{1/2}$ (Lux.sec)	Hammett- σ -Konst.
	OCH ₃	591	110	-0.27
	CH ₃	586	130	-0.17
	H	581	51	0.0
	Br	590	86	+0.23
	NO ₂	617	33	+0.78
	H		6.0	0.0
	OCH ₃		7.2	-0.27
	NMe ₂		11.2	-0.6
	OCH ₃	545	63	-0.27
	H	552	42	0.0
	J	570	259	+0.28
	NO ₂	599	81	+0.78

In dem gewählten Beispiel (PVCa) sorgt das angelegte elektrische Feld für die Trennung der Ladungsträger und für den Transport der dabei innerhalb der Kette

von Carbazolresten erzeugten Defektelektronen (Radikalkationzustände des Carbazols). Dieser Mechanismus wird gestützt durch Arbeiten von Morimoto [31] und Minegishi [32], denen entnommen werden kann, dass bei Erhöhung der Elektronenaffinität des Farbstoffs die Sensibilisierungswirkung steigt: Abb. 18; bei der Sensibilisierung von To 1920 (Abb. 14) sind wir zum gleichen Ergebnis gelangt (Abb. 19).

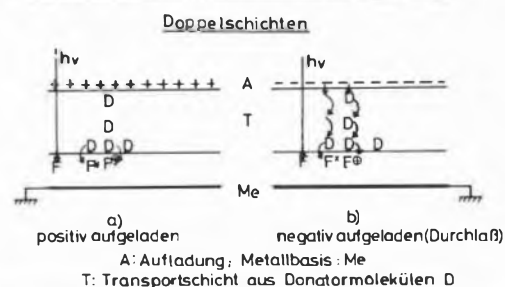
Abb. 19



Die Sensibilisierung von Fotoleiterschichten mit Hilfe von Farbstoffdispersionen hatte den Vorteil, dass man bisher wenig untersuchte Pigmentfarbstoffe auf ihre Sensibilisierungsfähigkeit untersuchen konnte [33,34,4]. Nicht vorhersehbare Einflüsse der verschiedenen Modifikationen der Pigmentfarbstoffe sowie wahrscheinlich auf die Vielzahl der Korngrenzflächen zurückzuführende hohe Fehlstellenkonzentrationen verleihen diesen Schichten besondere Eigenschaften, auf die hier nicht eingegangen werden soll (siehe hierzu [4]). Ihre schwer zu erreichende Reproduzierbarkeit lenkte die Aufmerksamkeit auf die Entwicklung der Doppelschichten (Abb. 15c).

Erstmals wurde eine solche Doppelschicht-Sensibilisierung von Regensburger am PVCa mit Selen durchgeführt [15], eine Idee, die letztlich auf die nobelpreisgewürdigten Transistor-Ideen des einstigen Xerox-Mitarbeiters Bardeen [35] zurückgeht. In weiterer Verfolgung dieser Idee wurden in verschiedenen Industrielaboratorien, vor allem bei Xerox und Kalle-Hoechst Doppelschichten aus einer dünnen Farbstoff- und einer dicken Fotoleiterschicht untersucht. In diesen Schich-

Abb. 20 Gleichrichterwirkung fotoleitender Farbstoff-(F)-Doppelschichten



ten übernimmt die Farbstoffschicht die Ladungsträgererzeugung (Sensibilisierung), die Schicht mit dem nur im UV absorbierenden organischen Fotoleiter den Ladungstransport (Abb. 20). Da die Fotoleitermoleküle je nach ihrem Charakter als Elektronendonator oder -akzeptor bevorzugt nur eine Ladungsträgerart transportieren können (Donatormoleküle sind geeignet zum Defektelektronentransport: p-Halbleiter, Akzeptormoleküle zum Elektronentransport: n-Halbleiter) resultiert der charakteristische Gleichrichtereffekt, der in Abb. 20 schematisch dargestellt ist. Nur bei negativer Aufladung einer Donator/Farbstoffschicht beobachtet man einen sensibilisierten Fotostrom.

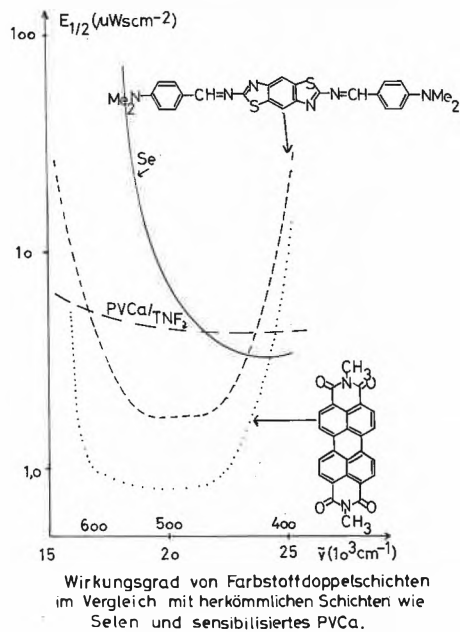


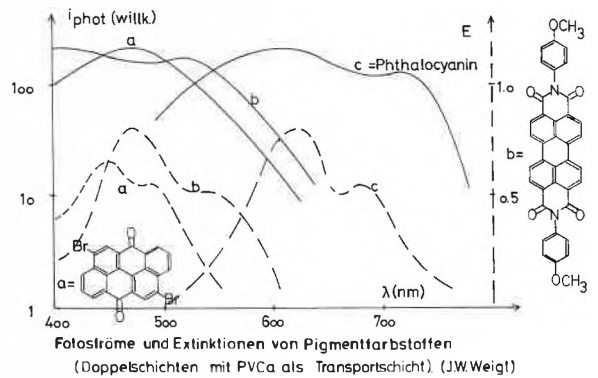
Abb. 21: $E_{1/2}$ ist die nötige Energie zur Entladung einer Schicht bis auf die Hälfte der ursprünglichen Spannung

Diese Doppelschichtsysteme sind einerseits wertvoll als Modellsysteme zur Untersuchung von Ladungsträgererzeugung und Ladungstransport, andererseits übersteigen ihre elektrofotografischen Empfindlichkeiten in einigen Fällen diejenigen des Selen und des PVCa/TNF-Systems beträchtlich (Abb. 21); so konnte beim Perylenpigment eine Quantenausbeute von 0,3 gefunden werden [36]. Weiterhin ist die Art ihrer Herstellung – Aufdampfen eines Farbstoffs im Hochvakuum auf eine metallisierte Folie und Beschichten mit einem Fotoleiter-Polymeren-Gemisch – einfacher Stand der Technik.

Für die Transportschicht kommen solche Materialien in Frage, die wie PVCa, Polyvinylpyren oder To 1920 besonders leicht Defektelektronen transportieren können, oder die wie 2,4,7-Trinitrofluorenon (TNF) leicht Elektronen transportieren können. Von den Farbstoffschichten muss dann die komplementäre Ladungsträgerart transportiert werden.

An drei exemplarischen Farbstoffen konnte Weigl zeigen, dass sich die Farbstoffe in der Doppelschicht wie

Abb. 22



Sensibilisatoren verhalten [16]: die Fotoleitfähigkeit folgt genau den Absorptionsspektren (Abb. 22). Die Absorptionen der drei Farbstoffe überdecken das gesamte sichtbare Spektrum, ein Mechanismus der Energieübertragung ist daher unwahrscheinlich. Für die wahrscheinlichere Ladungsträgerinjektion spricht die starke Feldstärkenabhängigkeit der sogenannten xerografischen Ausbeute (Abb. 23). Bei einer Energie-

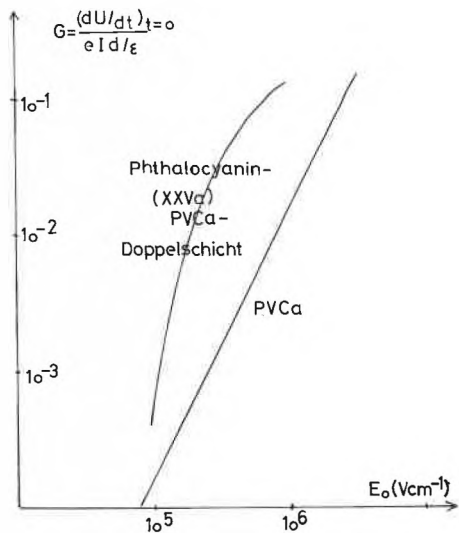
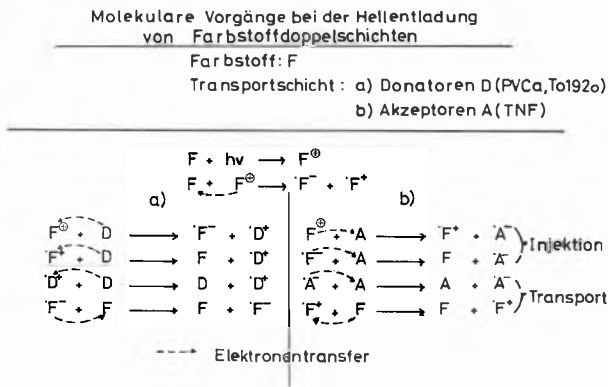


Abb. 23: Feldstärkenabhängigkeit einer Farbstoff-Doppelschicht mit PVCa als Transportmaterial im Vergleich zu der reinen Transportschicht [16].

Übertragung müsste die Feldstärkenabhängigkeit dieser modifizierten Quantenausbeute beim reinen PVCa und bei der Doppelschicht mit einer PVCa-Transportschicht identisch sein, da die Ladungsträger in beiden Fällen innerhalb der PVCa-Schicht erzeugt würden [16]. Tatsächlich besitzt die Ausbeute-Feldstärke-Charakteristik der Abb. 23 in grossen Bereichen (Phthalocyanindoppelschicht) das gleiche Steigungsmass wie die Strom-Spannungscharakteristik der Perylen/Rhodamin B bzw. Perylen/ Fe^{3+} -Zelle in der Abb 11. Dies deutet auf einen gleichartigen Injektionsmechanismus hin. Damit lassen sich folgende molekularen Vor-

gänge für den Mechanismus der Fotoleitung in Farbstoff-Doppelschichten formulieren (Abb. 24). Sowohl angeregte Farbstoffmoleküle als auch innerhalb des Farbstoffs durch Ladungstrennung (Feldeinwirkung) erzeugte Radikalionenzustände können sich an der Ladungsträgerinjektion beteiligen.

Abb. 24



Zunächst ist es aber entscheidend für eine hohe Quantenausbeute des Fotostroms, dass in möglichst geringem Umfang der angeregte Singulett-Zustand durch Konkurrenzreaktionen desaktiviert wird. So kann die Fluoreszenz als Konkurrenz zur Ladungsträgererzeugung durch steigende Feldstärken eingeschränkt werden (Abb. 25) [39, 40]. Wir hatten schon oben (Abb. 6) gesehen, wie auch Farbstoffmonoschichten, die im direkten Kontakt mit einem Halbleiter stehen, ihre Fluoreszenzfähigkeit einbüßen; es erfolgt dabei Injektion von Ladungsträgern in den Halbleiter.

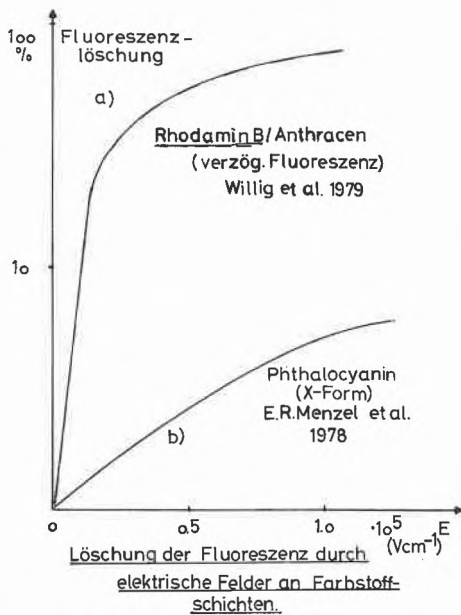
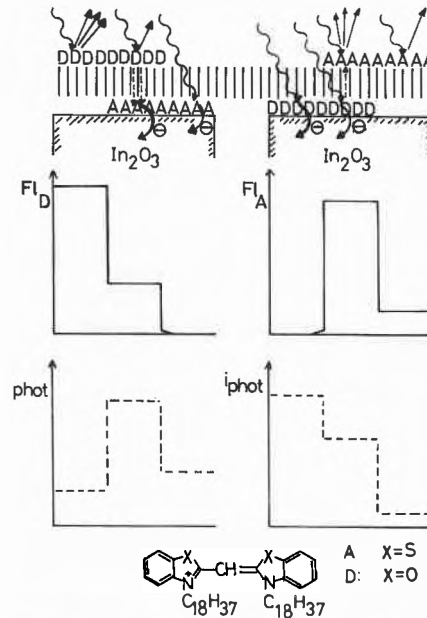


Abb. 25: Fluoreszenzlöschung durch elektrische Felder: a) Anthracenelektrode mit Rhodamin B-Elektrolytlösung [39]; b) elektrofotografische Schicht (dispertiertes Phthalocyanin) [40].

Dieser Effekt ist auch wirksam, wenn die Farbstoffmoleküle durch Energieübertragung angeregt werden



Fluoreszenz und Fotoströme organisierter Farbstoffmonoschichten im Kontakt mit einem Halbleiter (Arden Fromherz) 1978

Abb. 26: Zur Konkurrenz zwischen Fluoreszenz, Energie-Übertragung und Injektion von Ladungsträgern (Fotoströme) in organisierte Farbstoffmonoschichten im Kontakt mit einem Halbleiter (mit positivem Hilfspotential):

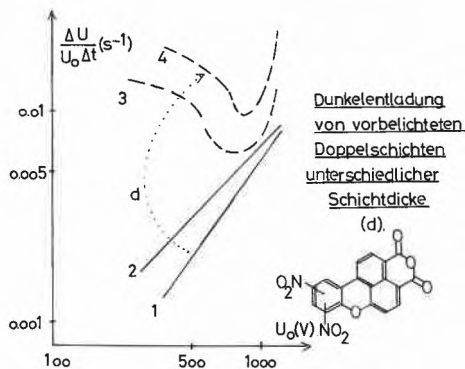
- a) mittlerer Teil der Versuchsanordnung: Energie-Übertragung zu A vermindert die Fluoreszenzintensität von D; angeregte A-Moleküle injizieren Elektronen in den Halbleiter;
- b) linker Teil der Versuchsanordnung: angeregte D-Moleküle fluoreszieren im Kontakt mit dem Halbleiter überhaupt nicht; es erfolgt nur Elektroneninjektion; mittlerer Teil der Versuchsanordnung: die angeregten D-Moleküle übertragen teilweise ihre Anregungsenergie auf A-Moleküle, daher Verminderung des Fotostroms und Fluoreszenz der A-Moleküle [41].

(Abb. 26, linke Seite: Fluoreszenzlöschung durch Energie-Übertragung und anschließende Elektroneninjektion); andererseits kann die Energie-Übertragung ebenso wie die Fluoreszenz die Wahrscheinlichkeit der Ladungsträgererzeugung vermindern (Abb. 26, rechte Seite: Abnahme des Fotostroms durch Energieübertragung mit anschließender Fluoreszenz) [41].

Farbstoffdoppelschichten aus dem besonders gut Defektelektronen transportierenden To 1920 und solchen Pigmentfarbstoffen, die dank mehrerer Carbonylfunktionen für den Elektronentransport geeignet sind, ergaben besonders hohe Empfindlichkeiten (Abb. 21) (Zusammenstellung in [4]). Zu diesen Pigmenten zählen die Perylentetracarbonsäure-, Benzothioxanthendicarbonsäure-, die Thioindigo- und chinoiden Pigmente.

Der Einfluss der Elektronentransport-Eigenschaften der Farbstoffe äussert sich in der Schichtdicken-Abhängigkeit der Dunkel- und Fotoströme. Doppelschichten mit relativ dicken (0,2 μ) Farbstoffschichten zeigen nach definierter Vorbelichtung bei niedrigen Spannungen einen um eine Zehnerpotenz höheren Dunkelstrom als die ca. 1/10 dünneren Farbstoffschichten (Abb. 27).

Abb. 27



Die bei der Vorbelichtung gebildeten Ladungsträger sind in den dickeren Schichten nicht vollständig «abtransportiert» worden. Mit zunehmender Schichtdicke des Farbstoffs in den Doppelschichten wächst auch das Steigungsmass der Spannungsabhängigkeit der Fotoströme, das bei Doppelschichten generell grösser ist als bei homogenen Schichten [4]. Demnach ist der Elektronentransport in der Farbstoffschicht behindert; erst mit stärker zunehmender Spannung werden mehr Ladungsträger freigesetzt.

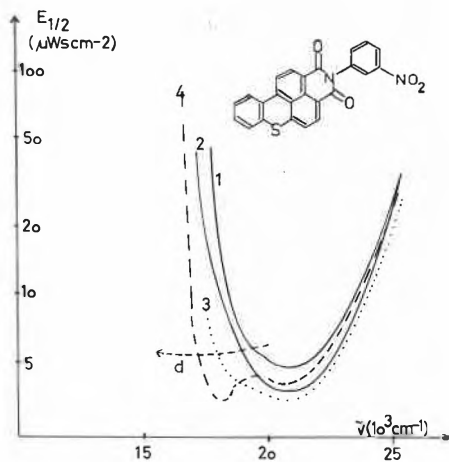


Abb. 28: Aktionsspektren von Doppelschichten mit unterschiedlichen Farbstoffdicken [4].

Das Maximum der spektralen Empfindlichkeit hat die Tendenz, sich mit steigender Schichtdicke nach längeren Wellen zu verschieben (Abb. 28). Es befindet sich dann in der Flanke des Absorptionsmaximums; die höhere Empfindlichkeit besteht also in dem Wellenlängenbereich, für den eine grössere Eindringtiefe des Lichts möglich ist. Demnach werden die Ladungsträger nicht nur an den Grenzflächen der Doppelschicht erzeugt, sondern in der gesamten Tiefe der Farbstoffschicht.

Welchen Einfluss hat die Struktur der Farbstoffe auf die Empfindlichkeit der Doppelschichten? An Indigo-Doppelschichten fand Wiedemann eine Vergrösserung der Fotoströme (Empfindlichkeit) durch Mehrfachsubstitution mit Halogenen und eine Überlegenheit so-

wohl der Thio- als auch der Bromverbindungen (Abb. 29) [17]. Auch die Benzo-thio-xanthendicarbonsäure-Pigmente erwiesen sich als wirkungsvoller als die O-Anlagen. Ausserdem fanden wir eine Reihe von Farbstoffen mit einem S-Heterocyclus, die hervorragende Empfindlichkeiten aufweisen (z.B. Abb. 21). Allgemein lässt sich festhalten:

Für Doppelschichten hoher Empfindlichkeit sind Farbstoffe geeignet, die einerseits hohe coloristische Echtheit aufweisen, bei denen also die Ladungsträgererzeugung nicht durch konkurrierende Prozesse gestört wird, und die andererseits Atome mit hoher Polarisierbarkeit besitzen.

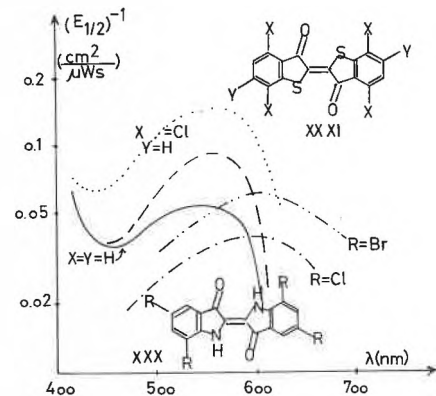


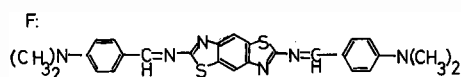
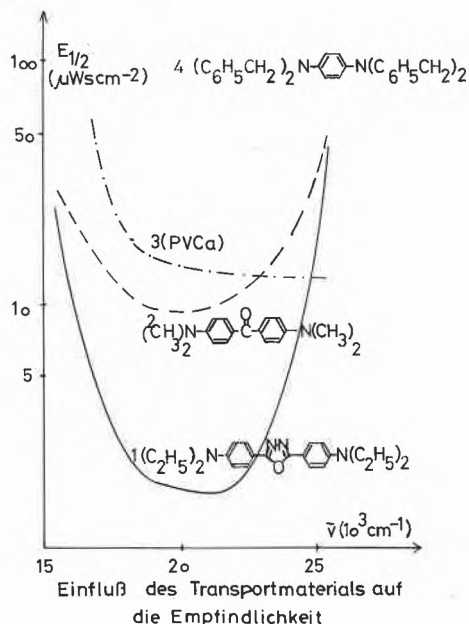
Abb. 29: Effekt leicht polarisierbarer Substituenten auf die Empfindlichkeit (reziproke Energie zur Entladung der Schichten) von Doppelschichten mit Indigo- und Thioindigo farbstoffen [17].

Diese letztere Bedingung dient einem verbesserten Transport der Ladungen. Nach Zusammenstellungen von Meier [24] und Kossmehl [42] kommen einer grossen Zahl von S-Heterocyclen und von Polymeren mit S-heterocyclischen Untereinheiten eine bis zu 7 Zehnerpotenzen höhere Dunkelleitfähigkeit zu als vergleichbaren Verbindungen ohne S. Diese erhöhte Dunkelleitfähigkeit gipfelt in den metallischen Leitfähigkeiten der CT-Komplexe des Tetrathio- und Tetraselenofulvalens sowie in der noch nicht endgültig gesicherten Supraleitfähigkeit des polymeren Schwefelstickstoffs [43, 44, 45]. Die Ursache für die erhöhte Dunkelleitfähigkeit und für die von uns beobachtete erhöhte Fotoleitfähigkeit der S-Heterocyclen ist in einer grösseren Elektronenaustauschgeschwindigkeit auf Grund der grösseren Polarisierbarkeit zu suchen. In Lösung, also ohne Einwirkung eines äusseren Feldes, wurden für angeregte Thiazin- und Selenazinfarbstoffmoleküle zehnmals höhere Elektronenübertragungsgeschwindigkeiten gemessen als für den analogen Oxazinfarbstoff [46]. Die molekularen Vorgänge im Mechanismus der Fotoleitung von Doppelschichten werden also ebenso von unterschiedlichen «Nukleophilitäten der Reaktionspartner» beherrscht, wie die Reaktionen in Lösung z.B. beim Elektronenübergang zum angeregten Rhodamin B-Molekül, der nur vom Jodid-Ion aus möglich ist. Dieser Elektronenübergang

ist die Ursache für die vollständige Löschung der Fluoreszenz im Rhodamin B-Jodid.

Eine Veränderung des Materials der Transportschicht hinsichtlich dessen Donatorkraft führt zu drastischen Änderungen der Empfindlichkeit (Abb. 30). Die Defekt-elektroneninjektion kann nur dann optimal sein, wenn das oberste besetzte Orbital der Donatormoleküle über dem der Farbstoffmoleküle liegt.

Abb. 30

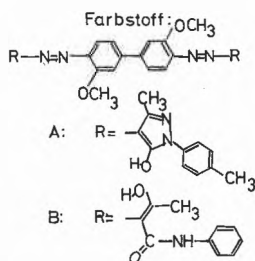


Wählt man als Ladungstransportschicht-Material einen Elektronenakzeptor, dann werden Farbstoffe benötigt,

Abb. 31

Dunkel- und Hellentladung von Farbstoffdoppelschichten auf einer Basis aus Gold

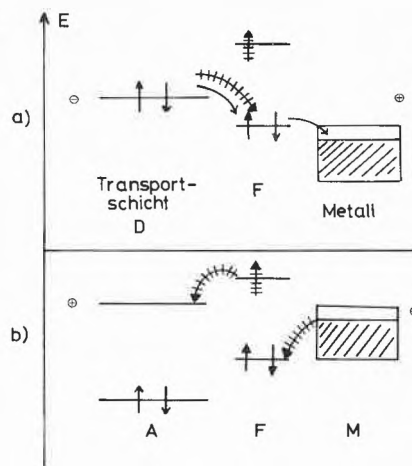
Farbstoff	Transportmolekül	Halbwertszeit		Vorzeichen Schichtaufladung
		Dunkelentladung sec	Hellentladung msec	
A	To 1920	2,1	1600	-
A	TNF	3,8	38	•
B	To 1920	1,2	615	-
B	TNF	4,5	45	•



die Donatoreigenschaften besitzen, d.h. solche, die bevorzugt Defektelektronen transportieren können. Methoxy-substituierte Bisazofarbstoffe besitzen diese Eigenschaft; sie zeigen nur mit TNF in der Transportschicht und bei positiver Schichtaufladung hohe Empfindlichkeiten.

Kombiniert man diese p-leitenden Farbstoffe auf einer Metallbasis mit hoher Austrittsarbeit (Gold) mit dem ebenfalls p-leitenden Donator To 1920, dann ist ein hoher Dunkelstrom und ein sehr kleiner Fotostrom zu beobachten; werden diese Farbstoffe jedoch mit dem n-leitenden Akzeptormolekül TNF auf Gold kombiniert, so resultieren Doppelschichten mit schwacher Dunkelentladung bei positiver Aufladung aber grossen Fotoströmen (Abb. 31). Das Energieniveauschema der Abb. 32 erklärt dieses unterschiedliche Verhalten. Bei positiver Aufladung der Metallbasis vermag ein Metall mit hoher Austrittsarbeit, Defektelektronen in die Farbstoffschicht zu injizieren. Dieser Vorgang ist schon im Dunkeln möglich; die Defektelektronen können dann unter dem Feldeinfluss bis zur Transportschicht wandern, wo sie durch Elektronen aus der Donatorschicht neutralisiert werden können; die Folge davon sind in die Donatorschicht injizierte Defektelektronen. Bei Belichtung ist keine nennenswerte Verstärkung des Elektronentransports zu erwarten. Im zweiten Fall mit Akzeptormolekülen in der Transportschicht (Abb. 32b) ist im Dunkeln keine Elektroneninjektion möglich; erst die angeregten Farbstoffmoleküle bewirken eine Elektroneninjektion in die Akzeptorschicht; die verbleibenden Defektelektronen werden in der Farbstoffschicht zur Metallgrenze transportiert, wo ihre Neutralisation stattfindet.

Abb. 32



Energieniveauschema für Ladungsträgerinjektionen in Farbstoffdoppelschichten mit Gold-Elektroden

— Elektronenübergang im Dunkeln
 - - - - - " " bei Belichtung
 a) Transportmoleküle D = To 1920
 b) " " A = 2,4,7-Trinitrofluorenon

Sowohl ein erleichteter Transport von Ladungsträgern als auch Ladungsträgerinjektionen im Dunkeln

sind von Farbstoffen zu fordern, die in Fotovoltazellen Verwendung finden sollen.

Fotospannungen in Farbstoffschichten

Schon den früheren Arbeiten über Farbstoffe als Bestandteile von Fotovoltazellen, verknüpft mit den Namen *Akamatu* [47], *Calvin* [48], *Kallmann* [49], *Meier* [24], *Nelson* [49] und *Putseiko* [50], kann eine Betrachtung der Farbstoffe als Halbleiter entnommen werden. Einige Ergebnisse dieser Arbeiten sind in Abb. 33 zusammengestellt. Die bemerkenswerten Fotospannungen sind jedoch meist verknüpft mit sehr geringen Umwandlungswirkungsgraden, wie z. B. bei den Farbstoffen, die von Meier auch mit anorganischen Halbleitern kombiniert wurden (Abb. 34).

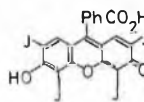
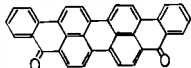
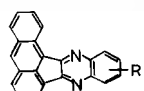
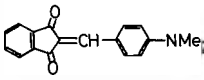
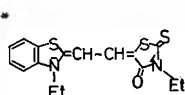
	o.5 V	Nelson	1958
Phthalocyanin, o-Chloranil	o.1 V	Calvin	196o
	o.3 V 1o-8W	Akamatu	1961
Tetracen + TCQD	4.1o-6A 2.1o-8 W	Golubovic	1967
	3.1o-7W	"	
Pinacyanol, CdS	o.5 V	Nelson	1960
	12 V	Mukherjee	1971
Mg-Phthalocyanin	o.9 V	Ghosh	1974
VO-Phthalocyanin	2.2%	Komissarow	1978

Abb. 33: Fotospannungen bzw. Leistungsabgaben verschiedener Fotovoltazellen [47, 48, 49, 51, 52, 53, 54].

Abb. 34

Fotospannungen von Farbstoff/CdS- und Farbstoff/Ag-Systemen (H Meier)

Farbstoff	ΔU_{CdS}	ΔU_{Ag}	(mV)
Agfa 1o *	28o	25o	
Erythrosin		2oo	
Pinacyanol	3oo	11oo	
Malachitgrün	3o	7oo	
Kristallviolett	3o	9oo	
Rhodamin B		12oo	
Orthochrom T		11oo	
Phenosafranin		8oo	
Phthalocyanin	21o		



max. Leistung der Al₁₀/CdS-Zelle:
1.1 · 10⁻³ μW (2 · 10⁻⁶ %)

Zur Erklärung des Fotovolta-Effektes an Farbstoffen werden diese wie p- bzw. n-leitende Halbleiter behandelt [24]. Daraus resultieren die Modellvorstellungen der Abb. 35, nach denen z.B. von einem Metall mit kleiner Elektronenaustrittsarbeit im Dunkeln Elektronen in einen p-leitenden Farbstoff diffundieren und damit ein inneres elektrisches Feld aufbauen (Schottky-Barriere) können. Analog können Elektronen im Dunkeln aus einem n-leitenden Farbstoff in einen p-leitenden Farbstoff diffundieren. In beiden Fällen sorgt dieses an den Kontaktflächen entstandene innere Feld für eine Ladungsträgertrennung, sobald innerhalb des Feldbereichs angeregte Zustände durch Lichteinstrahlung erzeugt werden. Die Folge der Ladungsträgertrennung ist der Aufbau einer Fotospannung mit Elektronenquellen am Metall Me₁ bzw. am n-leitenden Farbstoff (Abb. 35). Aus der Modellvorstellung

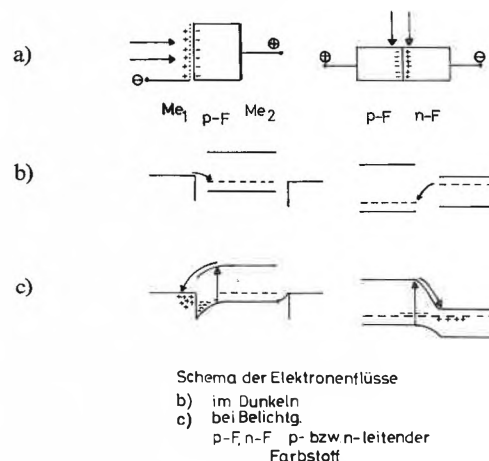


Abb. 35: Zur Entstehung einer Fotospannung an den Grenzflächen von Farbstoffen:

a) Polarität der belichteten Fotovoltazellen; b) Ausbildung der Schottkybarrieren zwischen Farbstoff und einem Metall mit kleiner Austrittsarbeit (Me₁) bzw. zwischen zwei Farbstoffen; ein Metall mit höherer Austrittsarbeit (Me₂) bildet einen ohmschen Kontakt; c) angeregte Zustände der Farbstoffe im Bereich der Schottkybarriere dissoziieren in Ladungsträger.

der Abb. 35 ist auch die Gleichrichterwirkung solcher Zellen im Dunkeln abzuleiten: Stromdurchlass erfolgt nur, wenn das Metall mit der kleinen Austrittsarbeit (Me₁) negativ geladen ist. Bei einem Metall hoher Austrittsarbeit (Me₂) ist die Schottky-Barriere schwächer ausgeprägt oder überhaupt nicht vorhanden; unter diesen Bedingungen sollte man an der Farbstoff-Me₂-Zelle ohmsches Verhalten beobachten. Genau diese Erscheinungen zeigt die Abb. 36 am Beispiel einer Metall/Chlorophyllzelle [55].

Im Gegensatz zu den Anstrengungen, organische Ersatzmaterialien für den Fotoleiter Selen oder organische Systeme mit metallischer Leitfähigkeit zu finden, haben alle bisherigen Versuche, die Leistungsfähigkeit von Silizium als Fotovoltazelle zu erreichen, keinen Erfolg gehabt (Abb. 37). Erst im letzten Jahr wurden

Abb. 36

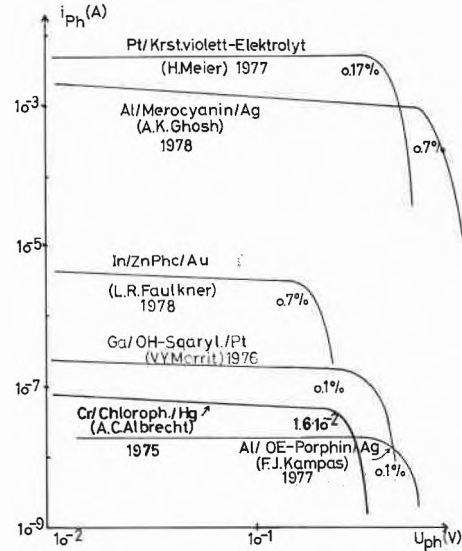
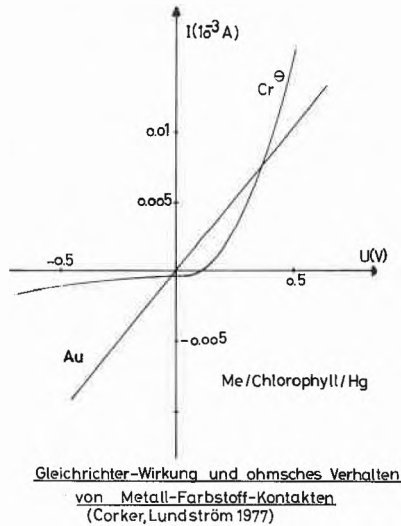


Abb. 38: Strom-Spannungscharakteristiken und Wirkungsgrade von Farbstoff-Fotovoltazellen [60, 61, 64, 65, 66]; zum Vergleich eine kombinierte Fotovolta-fotogalvanische Zelle mit Kristallviolett [63].

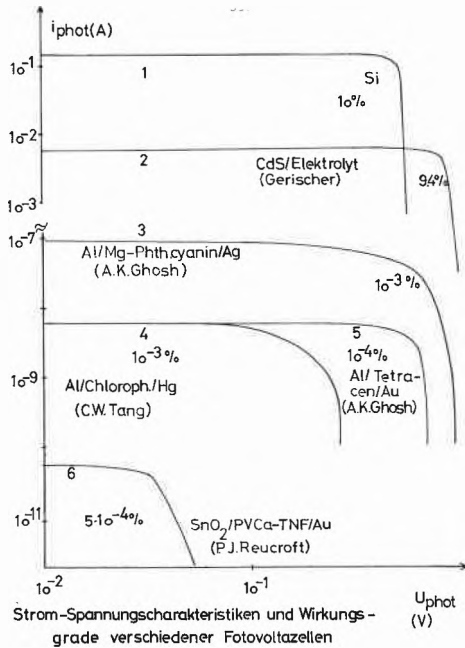
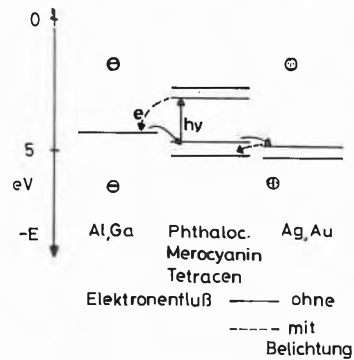


Abb. 37: Strom-Spannungscharakteristiken und Wirkungsgrade verschiedener Fotovoltazellen; zum Vergleich eine anorganische fotogalvanische Zelle (CdS) und Silizium [56, 57, 58, 59].

Farbstoffe gefunden, die knapp an die 1%-Grenze im Umwandlungswirkungsgrad kommen (Abb. 38) [60, 61]. Bemerkenswert an diesen Farbstoffen ist a) beim Merocyanin von Ghosh [60] die beiden aus anderen Versuchen (Abb. 7 [24]) schon bekannten Schwefelheterocyclen und b) beim Zink-Phthalocyanin von Faulkner [61] der für eine Solarzelle optimale Absorptionsbereich (s.u.). Unter Verwendung von Literatur bekannten Energie-Werten [62, 57] lässt sich ein Energieniveau-Modell für die beschriebenen Fotovoltazellen aufstellen (Abb. 39). Es ist in Übereinstimmung mit dem allgemeinen Halbleitermodell für Fotovoltazellen (Abb. 35). Danach ist der entscheidende Teil der Zellen die Farbstoff-Metall-Grenzfläche, die der Bereich für die Ladungsträger-

Abb. 39

Schema der Energieniveaus einiger Fotovoltazellen:



erzeugung ist. Die Aktionsspektren der Abb. 40 beweisen dies: Bei Belichtung durch die vordere (halb-durchlässige) Metallelektrode stimmen Aktionsspektrum und Absorptionsspektrum überein; nicht dagegen beim Belichten durch die hintere (ohmsche) Elektrode, wobei die Aktionsmaxima in den Flanken der Absorptionsspektren liegen. Nur das Licht, das bis zur vorderen Elektrode dringt, trägt dort zur Ladungsträger-Erzeugung bei.

Die bisherigen Arbeiten an Farbstoff-Fotovoltazellen erlauben noch keine Systematik zur Beziehung zwischen Farbstoffstruktur und Wirkungsgrad. Auch die Frage nach der prinzipiellen Möglichkeit, die anorganischen Solarzellen hinsichtlich Wirkungsgrad und Stabilität zu erreichen, lässt sich bisher nicht beantworten. Nach den Erfolgen mit Farbstoff-Doppelschichten für fotoleitende Systeme (Selenersatz) und mit metallisch leitenden CT-Komplexen, sowie nach der Annäherung an die 1%-Wirkungsgrad-Schwelle

sind Wirkungsgrade bis zu 10% mit organischen Farbstoffen nicht auszuschliessen.

Abb. 40

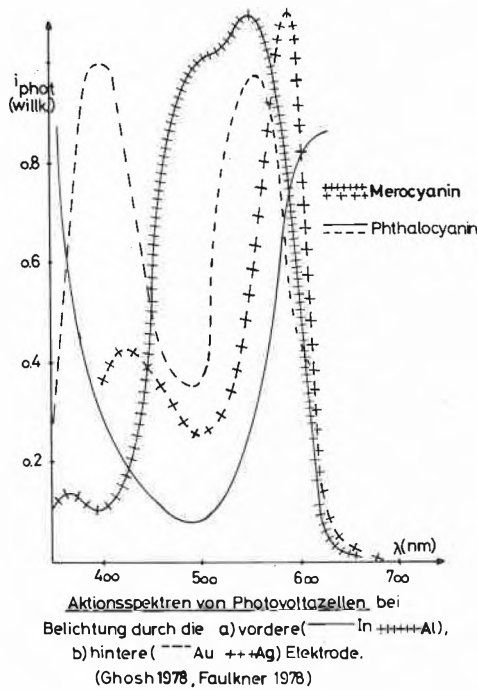
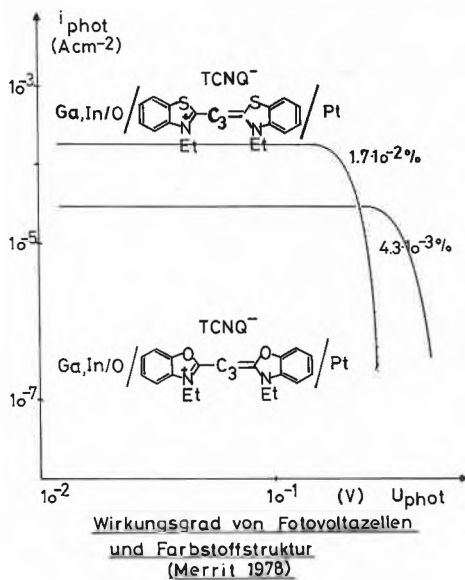


Abb. 41



Welche Bedingungen hierzu können aus den bisherigen Untersuchungsergebnissen abgeleitet werden? Die meisten bisher untersuchten Systeme besitzen als Fotoleiter im Vergleich zu Silizium ($1 - 10 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) eine um ca. 6 Zehnerpotenzen niedrigere Dunkelleitfähigkeit. Die Erhöhung der Dunkelleitfähigkeit durch Einbau von Schwefel- oder Selenatomen kann zur Verbesserung des Wirkungsgrades führen, wie das Bei-

spiel von Ghosh und die Ergebnisse von Merrit [67] (Abb. 41) zeigen. Auch sind die Möglichkeiten, durch Wahl besonderer Metall/Farbstoff-Kombinationen die Schottky-Barriere zu verstärken noch nicht ausgeschöpft. Nach den Fotovolta-Modellen lässt sich die maximale Fotospannung aus der Differenz der Metallniveaus bzw. der Niveaus des p-leitenden Farbstoffs ableiten; eine hohe Anregungsenergie ergäbe also eine hohe Fotospannung. Solche Stoffe besitzen jedoch einen kleinen Kurzschluss-Fotostrom und damit eine zu kleine Leistung; ausserdem sind sie im Bereich des sichtbaren Spektrums nicht brauchbar. Aus diesen Überlegungen ergibt sich unter Berücksichtigung des auf der Erdoberfläche ankommenden Sonnenspektrums ein maximaler Wirkungsgrad bei einem Bandabstand von 1,5 eV (ca. 800 nm) [9, 68, 69]. Am nächsten dieser Absorption kommen von den behandelten Farbstoffen die Phthalocyanine und ähnliche, wie das Chlorophyll. Aber auch das Merocyanin von Ghosh besitzt in einigen Bereichen eine bessere Anpassung an das Sonnenspektrum als das Silizium (Abb. 42).

Abb. 42

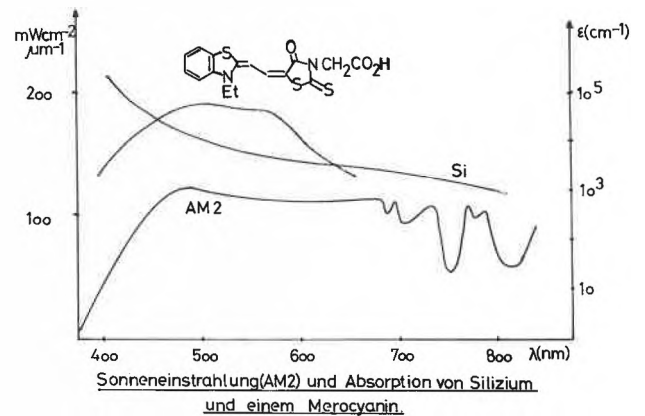
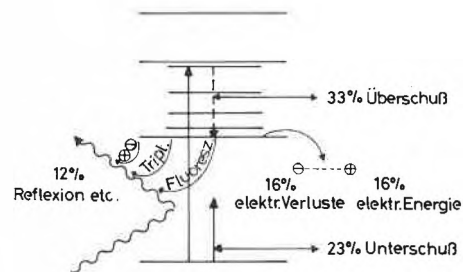


Abb. 43



Energieverlustfaktoren bei Solarzellen.
Zahlenangaben: Si, AM2
(nach Clayton 1979, Bonnet, Seiders 1979)

Selbst wenn alle diese Bedingungen optimal eingestellt sind, kann nur ein maximaler Wirkungsgrad von 16% unter terrestrischen Bedingungen erwartet werden, da

zu viele Verlustmechanismen für unerwünschte Umwandlungen der Sonnenlichtenergie sorgen: (Abb. 43). Danach könnten Farbstoffe durch eine bessere Anpassung an das Sonnenspektrum eine Verminderung der Verluste durch zu hohe oder zu niedrige Energie der Photonen gegenüber dem Silizium erbringen. Ich hoffe, durch diese Übersicht deutlich gemacht zu haben, dass die Farbstoffchemie herausgefordert ist. Herausgefordert ist aber auch die Grundlagenforschung: wir benötigen mehr Informationen über Anregungszustände und elektrische Eigenschaften von Farbstoffen. Das Ziel dieser Arbeiten wäre die Beantwortung der Frage nach der Möglichkeit einer wirkungsvoll elektrische Energie liefernden Farbstoffzelle, die sicherlich billiger und mit geringerem Energieaufwand in flächigen Elementen zu erhalten wäre als Silizium. Allerdings besitzt die anorganische Technologie der Energie-Umwandlung von Licht- in elektrische Energie einen grossen Vorsprung.

Literaturverzeichnis

- 1 E. Schumacher: *Chimia* 32 (1978) 193.
- 2 R. K. Clayton: *Adv. Chem. Ser.* 163 (1977) 93 (solid state chemistry 5).
- 3 M. Almgren: *Photochem. Photobiology* 27 (1978) 603.
- 4 J. Rochlitz: *Chem. Zeitg.* 100 (1976) 351.
- 5 H. Moesta: *Naturwissensch.* 63 (1976) 491.
- 6 H. Labhart: *ibid.* 64 (1977) 247.
- 7 O. F. Hagen: *Chem. Zeitg.* 102 (1978) 241.
- 8 G. Calzaferri: *Chimia* 32 (1978) 241.
- 9 M. Selders und D. Bonnet: *Phys. i. u. Zeit* 10 (1979) 3.
- 10 E. Bucher: *Appl. Phys.* 17 (1978) 1.
- 11 A. Weller, H. Beens: *Org. Mol. Photophys.* 2 (1975) 313; A. Weller: *Pure Appl. Chem.* 16 (1968) 115; D. Rehm, A. Weller: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 73 (1969) 834.
- 12 H. Gerischer: *Faraday Disc. Chem. Soc.* 58 (1974) 219; H. Gerischer: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 77 (1973) 771; T. Yamase, H. Gerischer, M. Lübke, B. Pettinger: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82 (1978) 1041.
- 13 L. Costa, F. Grum, P. B. Gilman: *Photogr. Science Engineering* 18 (1974) 261.
- 14 P. B. Gilman, jr.: *ibid.* 18 (1974) 418. P. B. Gilman, jr.: *J. Signalaufzeichn. mat.* 4 (1976) 5.
- 15 P. J. Regensburger: *Photochem. Photobiol.* 8 (1968) 429.
- 16 J. W. Weigl: *ibid.* 16 (1972) 291.
- 17 W. Wiedemann: *II Electrophotogr. Int. Conf. (SPSE) 1973*, 224; Washington DC, publ. 1974.
- 18 H. Kuhn, D. Möbius: *Angew. Chem.* 83 (1971) 672.
- 19 H. Kuhn: *J. Photochem.* 10 (1979) 111.
- 20 K. H. Drexhage: *Topics in Appl. Phys.* 1 (1973) 144.
- 21 D. F. O'Brien, T. M. Kelly, L. F. Costa: *Photogr. Sci. Engineering* 18 (1974) 76.
- 22 H. Kuhn et al.: *ibid.* 11 (1967) 233.
- 23 D. Möbius: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82 (1978) 848; R. Steiger: *Vortrag ETH Zürich* 8.2.79.
- 24 H. Meier: «Organic Semiconductors», Weinheim 1974.
- 25 F. Willig, M. E. Michel-Beyerle: *Photochem. Photobiol.* 16 (1972) 371.
- 26 H. Tributsch, M. Calvin: *ibid.* 14 (1971) 95.
- 27 R. Memming, G. Kürsten: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 76 (1972) 4.
- 28 J. Rochlitz: *Chem. Zeitg.* 96 (1972) 561.
- 29 H. Hoegl: *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 755.
- 30 R. M. Schaffert: *IBM J. Res. Develop.* 1971, 75.
- 31 M. Ikeda, K. Morimoto, Y. Murakami, H. Sato: *Jap. J. Appl. Phys.* 8 (1969) 759.
- 32 T. Minegishi, E. Kondo, T. Yamanouchi, K. Kinjo: *Z. phys. Chem.* 91 (1974) 13.
- 33 C. F. Hackett: *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 3178.
- 34 P. M. Borsenberger, A. Chewdey, D. C. Hoesterey, W. Mey: *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 5555.
- 35 J. Bardeen: *US Pat.* 3041166 (1958).
- 36 E. G. Schlosser: *J. Appl. Photogr. Eng.* 4 (1978) 118.
- 37 J. W. Weigl: *Angew. Chem.* 89 (1977) 386.
- 38 W. Wiedemann: *DOS* 2237539 (1972).
- 39 N. Müller, G. Papier, K. P. Charlé, F. Willig: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 83 (1979) 130.
- 40 E. R. Menzel, Z. D. Popovic: *Chem. Phys. Letters* 55 (1978), 177.
- 41 W. Arden, P. Fromherz: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82 (1978) 868.
- 42 G. Kossmehl: *ibid.* 83 (1979) 417.
- 43 P. M. Chaikin, P. U. Hansma, R. L. Greene: *Phys. Rev. B* 17 (1978) 1, 179.
- 44 J. Riga, J. J. Verbist, F. Wudl, A. Kruger: *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 3221.
- 45 A. D. Yoffe: *Chem. Soc. Rev.* 5 (1976) 51.
- 46 E. Vogelmann, H. Schmidt, U. Steiner, H. E. A. Kramer: *Z. f. Phys. Chem. NF* 94 (1975) 101.
- 47 H. Inokuchi, H. Akamatu: *Solid State Phys.* 12 (1961) 135.
- 48 M. Calvin, D. Kearns: *J. Chem. Phys.* 29 (1958) 950; D. R. Kearns, G. Tollin, M. Calvin: *ibid.* 32 (1960) 1020.
- 49 R. C. Nelson: *J. Chem. Phys.* 29 (1958) 388; N. Petruzella, J. Ferrier, M. Schaer, R. C. Nelson: *J. Chem. Phys.* 50 (1969) 3527. H. Kallmann, M. Pope: *J. Chem. Phys.* 30 (1959), 585
- 50 E. Putseiko: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 59 (1948) 471.
- 51 A. Golubovic: *Space Aeronautics* 48 (1967) 112.
- 52 N. A. Dimond, T. K. Mukherjee: *Disc. Faraday Soc.* 51 (1971) 102.
- 53 A. K. Ghosh, D. L. Morel, T. Feng, R. F. Shaw, C. A. Rowe jr.: *J. Appl. Phys.* 45 (1974) 230.
- 54 V. A. Ilatovskii, I. B. Dmitriev, G. G. Kommissarow: *Russ. J. Phys. Chem.* 52 (1978) 63.
- 55 G. A. Corker, I. Lundström: *Photochem. Photobiology* 26 (1977) 139.
- 56 H. Gerischer, J. Gobrecht: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 80 (1976) 327.
- 57 A. K. Ghosh, T. Feng: *J. Appl. Phys.* 44 (1973) 2781.
- 58 C. W. Tang, A. C. Albrecht: *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 2139; *ibid.* 63 (1975) 953.
- 59 P. J. Reucroft, K. Takahashi, H. Ullal: *J. Appl. Phys.* 46 (1975) 5218.
- 60 D. L. Morel, A. K. Ghosh, T. Feng, E. L. Stogryn, P. E. Purwin, R. F. Shaw, C. Fishman: *Appl. Phys. Letters* 32 (1978) 8, 495.
- 61 Fu-Ren Fan, L. R. Faulkner: *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 3341.
- 62 F. Gutmann, L. E. Lyons: «Organic Semiconductors» 1967.
- 63 H. Meier, W. Albrecht, U. Tschirwitz, E. Zimmerhackl, N. Geheeb: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 81 (1977) 592.
- 64 F. J. Kampas, M. Gouterman: *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 690.
- 65 C. W. Tang, A. C. Albrecht: *Nature* 254 (1975) 507.
- 66 V. Y. Merrit, H. J. Hovel: *Appl. Phys. Letters* 29 (1976) 7, 414.
- 67 V. Y. Merrit: *IBM J. Res. Develop.* 22 (1978) 353.
- 68 D. Bonnet: *Battelle Inf.* 19 (1974) 2.
- 69 S. Wagner: *Adv. Chem. Ser.* 163 (1977) 6, 111 (solid state chem.).