

5 Degradationsuntersuchungen

Obwohl die Langzeitstabilität bei Solarzellen ein entscheidendes Kriterium ist, wurden an Farbstoffsolarzellen diesbezüglich erst wenige Untersuchungen vorgenommen. Um das Anwendungspotential der Zelle richtig einschätzen zu können, wurden deshalb in der vorliegenden Arbeit umfassende Degradationsuntersuchungen vorgenommen. Die Ergebnisse werden in diesem Kapitel vorgestellt.

5.1 Einführende Überlegungen

Wie bereits in Kapitel 2.3 ausgeführt, kann die Stabilität der Zelle durch einen konstruktionsbedingten und einen chemischen und physikalischen Anteil beschrieben werden. Ersterer, also in der Hauptsache das Problem der Versiegelung, ist nicht Teil der hier durchgeführten Untersuchungen. Dies bedeutet jedoch nicht, daß sie unbeachtet bleiben kann, da eine instabile Versiegelung, bedingt durch das Eindringen von Fremdstoffen, immer auch Auswirkungen auf die chemische und physikalische Stabilität haben kann. Diese ist ihrerseits hauptsächlich durch die chemischen Reaktionen an der Gegenelektrode, im Elektrolyten und an der Photoelektrode bestimmt. Da eine direkte Band-Band-Anregung des TiO_2 vermieden wurde, kann letztere auf die Stabilität des Farbstoffes beschränkt werden. Diese Untersuchung der *photoinduzierten Degradation*, also der Auswirkung einer Langzeitbelichtung auf die Stabilität des Farbstoffes war der Hauptbestandteil der vorliegenden Arbeit. Da immer wieder auch eine Entfärbung des Elektrolytsystems auftrat, wurde auch dieses Phänomen untersucht. Die chemische Stabilität der Gegenelektrode wurde nicht untersucht.

Die Wahl der Untersuchungsmethoden

Für die Untersuchung ergeben sich zwei grundlegende Fragen. Zum einen ob und in welchem Ausmaß eine Degradation auftritt, und zum anderen, welche chemischen und physikalischen Prozesse dabei ablaufen.

Die Beantwortung der ersten Frage kann prinzipiell mit Hilfe der Kennlinie der Solarzelle erfolgen. Unterzieht man eine Zelle einer Langzeitbelichtung und zeichnet in bestimmten Abständen eine Kennlinie auf, so können Veränderungen der Zellparameter wie Kurzschlußstrom, Leerlaufspannung, Füllfaktor und Wirkungsgrad bestimmt werden. Degradiert der Farbstoff, so würde man einen Rückgang des Kurzschlußstroms erwarten, da aufgrund der geringeren Anzahl von Farbstoffmolekülen die Zahl der injizierten Elektronen zurückgehen würde. Theoretisch wäre es denkbar, zwei identische Zellen herzustellen, wovon die eine belichtet und die andere im Dunkeln aufbewahrt wird. Der Rückgang des Kurzschlußstroms der belichteten Zelle gegenüber der unbelichteten wäre dann ein Maß für die Farbstoffdegradation.

In der Praxis läßt sich dies jedoch aus verschiedenen Gründen nicht umsetzen:

1. Beobachtet man an einer belichteten Zelle einen Rückgang des Kurzschlußstroms, so ist dies zwar eine notwendige aber keine hinreichende Bedingung für den Nachweis einer Farbstoffdegradation. Der Rückgang könnte auch durch eine Veränderung anderer Zellparameters, wie z.B. eines wachsenden inneren Zellwiderstandes im Elektrolyten oder an der Gegenelektrode verursacht worden sein.
2. Die Zellparameter sind nur schwer zu reproduzieren. In identischer Weise hergestellte Zellen zeigen deshalb meist Unterschiede in ihren charakteristischen Größen, also auch im zu untersuchenden Photostrom. Auf lange Sicht, d.h. bei einer Langzeitbelichtung würden sich diese Zellen unterschiedlich verhalten, selbst wenn sie beide belichtet würden. Dies wird noch dadurch verstärkt, daß oft eine unterschiedliche Stabilität in der Versiegelung auftritt.
3. Der Hauptgrund ist aber, daß im Dunkeln gelagerte Zellen nicht frei von Degradation sind. Wie im folgenden noch zu sehen sein wird, hat sich im Gegenteil immer wieder gezeigt, daß bei einer Lagerung im Dunkeln eine wesentlich stärkere Degradation auftritt als unter Belichtung. Selbst wenn es also gelänge zwei völlig identische Zellen herzustellen, wäre eine solche Untersuchung der photoinduzierten Degradation nicht möglich.

Wie kann man nun aber den Anteil der photoinduzierten Degradation des Farbstoffes von allen anderen auftretenden Degradationserscheinungen trennen? Eine elegante Lösung dieser Probleme erreicht man durch orts aufgelöste Photostrommessungen¹, wie man sie mit Hilfe der in Kapitel 3.1 auf Seite 31 beschriebenen Meßmethode erhält. Dadurch wird es möglich, nur bestimmte Zellbereiche durch eine Maske zu belichten und die Auswirkungen auf den Photostrom zu beobachten, indem man sie dem in Abbildung 5.1 dargestellten Meßzyklus unterwirft. Dabei erfolgt nach jeder orts aufgelösten Photostrommessung ohne Maske für eine bestimmte Zeit eine Langzeitbelichtung mit 100 mW/cm^2 simuliertem solarem Spektrum. Als Ergebnis läßt sich die durch die Bestrahlung entstandene Degradation direkt im Vergleich zu den unbelichteten Bereichen verfolgen. Dies ist gleichbedeutend mit der Schaffung eines internen Zellstandards. Eventuelle Veränderungen anderer Zellparameter wirken sich durch die Transportprozesse innerhalb des Elektrolytsystems auch auf die nicht belichteten Zellbereiche aus.

Versieht man die lichtoffene Fläche mit einem Graukeil, welcher einen Gradienten bezüglich der Lichtintensität auf die Zelle projiziert, kann man die Intensitätsabhängigkeit der Degradation beobachten.

Eine Antwort auf die Frage nach den chemischen Abläufen bei einer vorhandenen Degradation kann die FTIR-Spektroskopie liefern. Sie ist das geeignete Mittel, da es sich bei dem zu untersuchenden Farbstoff um eine organische Verbindung mit ausgeprägtem IR-Spektrum handelt. Aus den Veränderungen im Spektrum während einer Langzeitbelichtung kann somit direkt auf chemische Reaktionen geschlossen werden. Leider kann aufgrund der hohen Ladungsträgerkonzentration des FTO-Glases und der daraus resultierenden hohen IR-Absorption, keine Untersuchung in Transmission erfolgen. Will man

¹Oft auch als LBIC (LaserBeam Induced Current) bezeichnet.

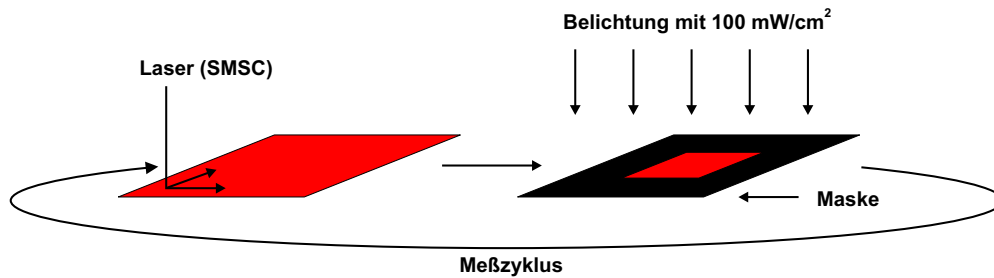


Abbildung 5.1: Prinzip der Langzeiterperimente mit internem Zellstandard. Eine ortsaufgelöste Photostromaufnahme der Zelle wird von einer Langzeitbelichtung der mit einer Maske versehenen Zelle gefolgt. Die mehrmalige Wiederholung dieser Prozedur liefert Informationen zur belichtungsabhängigen Degradation. Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Degradation von der Lichtintensität wurde die lichtoffene Fläche mit einem Graukeil versehen.

also in situ-Messungen vornehmen muß man sich andere, vom ursprünglichen Aufbau der Zelle abweichende Konzepte und Zellkonstruktionen überlegen, welche die Funktion der Zelle nicht beeinträchtigen. Diese sind in Kapitel 3.2.4 ab Seite 36 beschrieben. Auch den immer wieder auftretenden Veränderungen im Elektrolytssystem kann mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie nachgegangen werden.

5.2 Ortsaufgelöste Photostrommessungen

Die ortsaufgelösten Photostrommessungen bilden den Kern der vorliegenden Arbeit. Es wurden hauptsächlich Maskenbelichtungen durchgeführt, um das Ausmaß der Degradation und die verschiedenen Einflüsse bezüglich der Herstellung zu untersuchen. Daneben wurde noch die Abhängigkeit der Degradation von der Belichtungsintensität untersucht. Weitere interessante Phänomene, wie eine inhomogene Degradation und auftretende Photostrommuster, die beobachtet werden konnten, sind ebenfalls in diesem Kapitel beschrieben.

5.2.1 Maskenbelichtungen

Wie bereits erwähnt, unterlagen die Zellen immer wieder einer Degradation des Elektrolyt-systems. Da diese einen starken Rückgang des Photostroms während der Langzeitbelichtung zur Folge haben (die Langzeitbelichtung erfolgte unter Kurzschlußbedingungen), ist dabei auch mit einem veränderten Degradationsverhalten zu rechnen. Demzufolge muß die Bestimmung der photoinduzierte Degradation mit und ohne Entfärbung des Elektrolyt-systems getrennt behandelt werden.

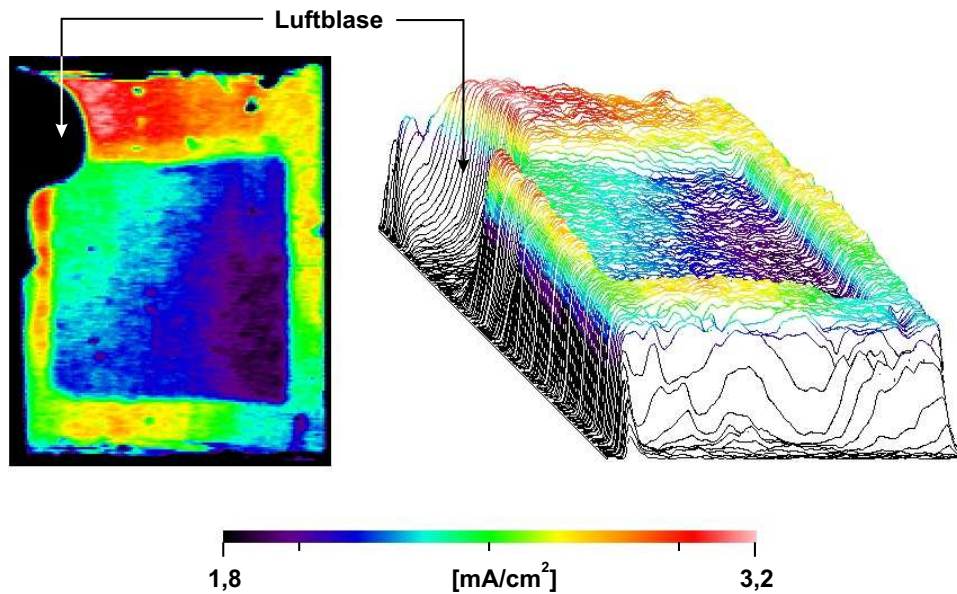


Abbildung 5.2: Ortsaufgelöstes Photostrombild einer Zelle nach einer Belichtungszeit von 400 Stunden durch eine quadratische Maske. In den belichteten Bereichen ist ein deutlicher Rückgang des Photostroms (ca. 25–30%) zu sehen. Gleichzeitig ist ein Photostrom-Gradient von links oben nach rechts unten zu erkennen, welcher schon vor der Belichtung vorhanden war; die Herkunft ist ungeklärt. Da dieser in späteren Messungen nicht mehr auftrat, konnte er nicht weiter untersucht werden.
 Zellparameter: TiO_2 — Variante A; Verklebung — manuell; Elektrolyt — Standard
 Meßparameter: Argon-Laser (514 nm) — Auflösung $100\ \mu\text{m}$

5.2.1.1 Maskenbelichtungen ohne Elektrolytdegradation

Um die vermutete lichtabhängige Degradation zu untersuchen, wurde in einem ersten Experiment eine Zelle 400 Stunden durch eine quadratische Maske dauerbelichtet. Hierbei sollte untersucht werden, ob und in welchem zeitlichen Rahmen eine Degradation zu beobachten ist. Die Herstellung der TiO_2 -Schicht erfolgte nach der in Kapitel 4.1.1.1 beschriebenen Variante A; die Schichtdicke betrug $5\ \mu\text{m}$. Nach der Adsorption des Farbstoffes wurde die Zelle manuell verklebt und kapillar mit Elektrolyt befüllt. Zum Verschluss der beiden Befüllungsöffnungen wurde Torr Seal (Varian, Darmstadt) verwendet. Die Belichtung erfolgte mit dem in Kapitel 3.4.1 beschriebenen LZBA 1 durch eine quadratische Maske und mit einer Lichtintensität von $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$.

Die in Abbildung 5.2 dargestellte, nach der Langzeitbelichtung vorgenommene SMSC-Messung, zeigt als Ergebnis eine deutliche Abnahme des Photostroms um ca. 25–30% im lichtoffenen Bereich. Der angegebene Photostrom ist wie in Kapitel 3.1 beschrieben auf einen HeNe-Laser mit einer Intensität von $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$ normiert.

Im linken oberen Teil des Photostrombildes erkennt man einen kleinen Bereich in dem kein Photostrom fließt. Der Grund hierfür ist eine Luftblase, welche durch eine unvollständige Befüllung der Zelle entstanden ist. Regt der Laser beim Scannen der Zelle in diesem Bereich Farbstoffmoleküle an, können diese nach erfolgter Injektion des

Elektrons nicht reduziert werden, da kein Elektrolyt und damit kein Iodid vorhanden ist. Der Stromkreislauf ist unterbrochen.

Der Ursprung des beobachteten Photostromgradienten, der sich von links oben nach rechts unten über die komplette Zelle erstreckt, ist unklar. Da er bereits direkt nach der Herstellung der Zelle vorhanden war, kann die vorgenommene Langzeitbelichtung als Ursache ausgeschlossen werden. Auch eine eventuelle Beeinflussung des Degradationsverhaltens muß aufgrund der Tatsache, daß der Gradient auch nach 400 Stunden Belichtung nach wie vor auch im belichteten Bereich vorhanden ist, von untergeordneter Bedeutung sein. Da der Effekt nur wenige Male zu Beginn der Arbeit zu beobachten war, könnte seine Ursache in einem durch einen Produktionsfehler verursachten Leitfähigkeitsgradienten des FTO-Glases liegen.

Es stellte sich jetzt natürlich die Frage, durch welche Zellparameter diese starke Degradation bestimmt wurde, oder ob sie, in diesem Fall, durch einen zellspezifischen Faktor ausgelöst wurde. Als mögliche Ursache wurde die manuelle Verklebung der Zelle in Betracht gezogen, welche ein verstärktes Eindringen von Wasser bzw. Sauerstoff ermöglicht haben könnte. Es zeigten sich bei dieser Art der Verklebung unter der Surlyn-Klebefläche immer wieder Blasen. Dies bedeutet keine Undichtigkeit der Zellen, sondern daß der Weg für Verunreinigungen wie O_2 oder H_2O ins Innere der Zelle durch Kanäle wesentlich verkürzt ist. Aber auch bei vollständiger Verklebung ist ein Eindringen von Fremdstoffen nicht ausgeschlossen. Für Surlyn 1702, wie es hier verwendet wurde, werden für eine $25 \mu m$ starke Folie Durchlässigkeiten von $458 \text{ mg/m}^2 \text{ h atm}$ für H_2O -Dampf bzw. $225,8 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ h atm}$ für O_2 [109] angegeben. Für eine Solarzelle mit einer Zellfläche von 1 cm^2 ergibt sich eine Kontaktfläche zur Umgebung von ca. $4 \text{ cm} \cdot 50 \mu m$, wobei 4 cm bzw. $50 \mu m$ die Werte für den inneren Umfang des Rahmens, sowie die Dicke der Surlyn-Folie nach der Verklebung darstellen. Die Rahmen werden üblicherweise auf eine Breite von ca. 3 mm zugeschnitten. Daraus ergeben sich für eine Standardzelle von 1 cm^2 Zellfläche Durchlässigkeiten von $7,6 \text{ ng/h atm}$ für H_2O -Dampf bzw. $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{h atm}$ für O_2 . Auch wenn diese Angaben nicht den realen Gegebenheiten der Zellumgebung entsprechen, so läßt sich daraus doch erkennen, daß vor allem über einen längeren Zeitraum betrachtet ein Eindringen von H_2O und O_2 in die Zelle möglich ist. Dies wurde auch durch in situ-FTIR-Messungen am Elektrolyten mit Hilfe spezieller Transmissionsmeßzellen (siehe Kapitel 4.2.2 auf Seite 57) bestätigt. Abbildung 5.3 zeigt eine deutliche Zunahme des Wassergehalts im Elektrolyten, obwohl die Zelle dicht verschlossen ist, d.h. keine Bildung von Luftblasen innerhalb der Zelle zu beobachten ist. Im Gegensatz dazu ist ein Entweichen des Elektrolyten aufgrund der Größe der Acetonitrilmoleküle nicht möglich. Dies konnte mittels Massenspektroskopie gezeigt werden [85]. Ist die Zelle zusätzlich nur unvollständig verklebt oder haben sich durch Alterung feinste Kanäle an der Grenzfläche Glas/Surlyn gebildet, so ist mit einem verstärkten Eindringen von O_2 und H_2O und gleichzeitig mit dem Austreten von Acetonitril zu rechnen.

Um zu untersuchen ob dieses verstärkte Eindringen von O_2 bzw. H_2O die Ursache für die starke Degradation ist, wurde eine weitere Zelle in analoger Weise hergestellt. Zur Minimierung der Umwelteinflüsse wurde sie jedoch an der Klebestelle zwischen den beiden Gläsern zusätzlich mit einem vakuumdichten Epoxyd-Kleber (Torr Seal — Varian) abgedichtet. Die Zelle hatte zu Beginn der Belichtung bei einem Kurzschlußstrom von $5,75 \text{ mA/cm}^2$, einer Leerlaufspannung von 674 mV und einem Füllfaktor von $56,5 \%$ einen

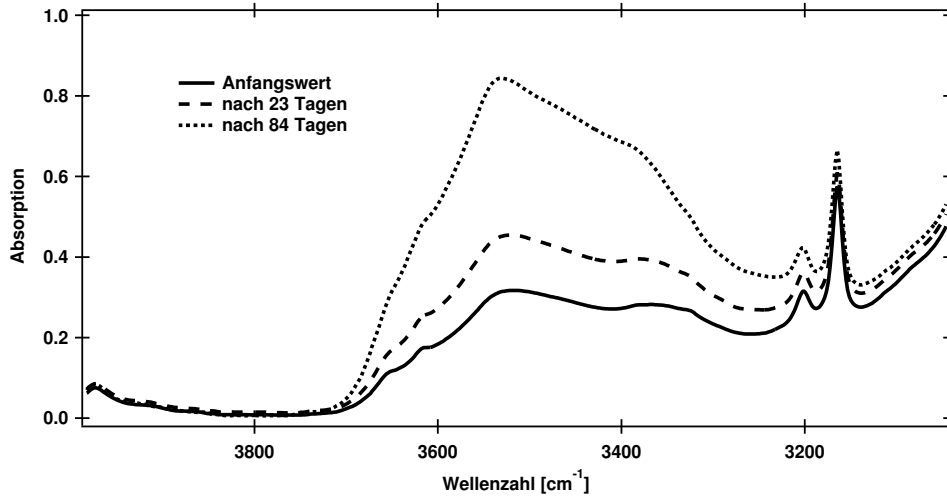


Abbildung 5.3: Zunahme des Wassergehalts innerhalb einer versiegelten Zelle. Das Signal der OH-Streckschwingung bei ca. 3500 cm^{-1} vergrößert sich im Laufe der Zeit erheblich.

Wirkungsgrad von 2,2%. Die Zellfläche betrug $10 \times 15\text{ mm}^2$. Die Langzeitbelichtung erfolgte analog zu Zelle 5.2 (LZBA 1) durch eine Maske mit zwei runden Öffnungen, welche jeweils einen Durchmesser von 5 mm hatten.

Das Ergebnis ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Bereits nach 24 Stunden ist in den belichteten Bereichen ein Rückgang des Photostroms deutlich erkennbar, der sich mit jeder weiteren Belichtungsperiode vergrößert. Die genaue Bestimmung der Degradation anhand der Photostrombilder ist aufgrund der breiten Farbübergänge sehr ungenau. Hierzu bedient man sich besser der zweidimensionalen Photostromprofile, die man sich aus einem Schnitt durch die dreidimensionalen Photostrombilder entstanden denken kann. Führt man sich nochmals vor Augen, daß das aufgezeichnete Photostrombild einer zweidimensionalen Matrix mit x-y Elementen entspricht, so wird klar, daß ein Photostromprofil durch eine Extraktion einer bestimmten Reihe oder Spalte dieser Matrix gewonnen werden kann.

Abbildung 5.5 zeigt die so erzeugten Photostromprofile von Zelle 11 zu den verschiedenen Belichtungszeiten. Eine Mittelung der Querschnitte im belichteten Bereich (s. Abbildung) liefert für jede Belichtungsdauer den degradationsbedingten Photostrom $\bar{I}_{Ph}(t)$. Die Degradation kann dann aus dem Verhältnis dieses Photostroms zum ursprünglichen Photostrom \bar{I}_{Ph}^0 berechnet werden:

$$D(t) = 1 - \frac{\bar{I}_{Ph}(t)}{\bar{I}_{Ph}^0} \quad (5.1)$$

Der sich daraus ergebende Degradationsverlauf ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Es zeigt sich anfangs eine sehr schnelle Degradation, welche dann jedoch mit zunehmender Belichtungsdauer deutlich langsamer voranschreitet. Nach 224 Stunden Belichtungszeit ist der Photostrom um 30,2% (linke Öffnung) bzw. 31,4% (rechte Öffnung) geringer als

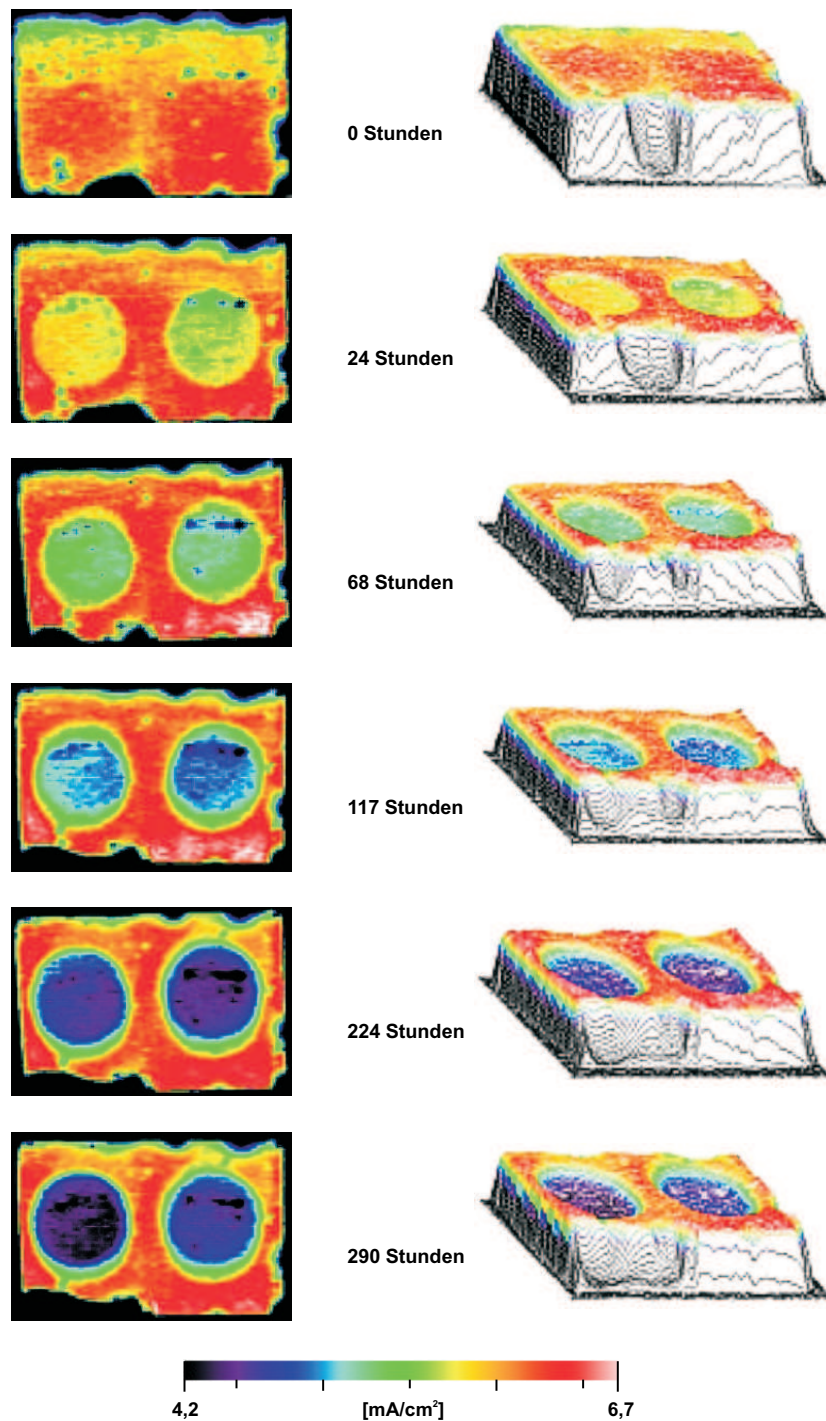


Abbildung 5.4: Der Degradationsverlauf von Zelle 5.4 zeigt eine Abnahme des Photostroms in den belichteten Bereichen mit zunehmender Belichtungsdauer.
 Zellparameter: TiO₂ – Variante A; Verklebung – manuell mit Zusatzabdichtung durch vakuumdichten Epoxydkleber; Elektrolyt – Standard
 Meßparameter: Argon-Laser (514 nm); Auflösung – 80 µm

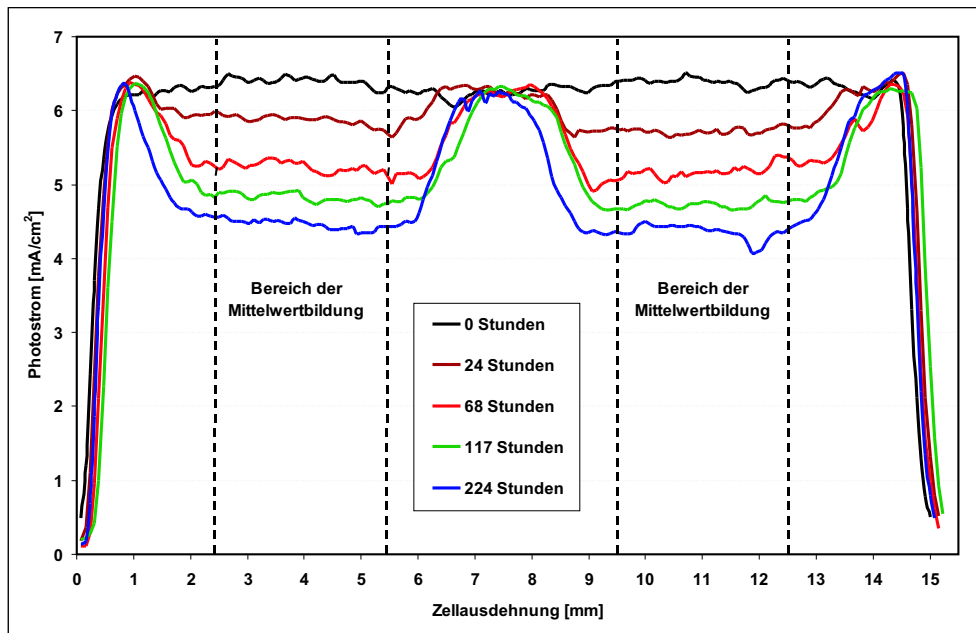


Abbildung 5.5: Zweidimensionale Profile des in Abbildung 5.4 dargestellten Degradationsverlaufs. Die Profile wurden jeweils in der Zellmitte erzeugt. Die Mittelwertbildung erfolgte über den eingezeichneten Bereich von jeweils 3 mm Länge.

in den nicht belichteten Bereichen, was das Ergebnis des ersten Experiments bestätigte. Der vermutete verstärkte Austausch mit der Umgebung durch eine unvollständige Verklebung ist demnach nicht der Grund für die starke Degradation.

Es galt nun die Frage zu klären, ob die Degradation eventuell durch mangelnde Diffusion im Elektrolyten zustande kommen konnte. Dies hätte zur Folge, daß die I^- -Konzentration im Umfeld der Farbstoffmoleküle absinkt und so eine mangelnde Regeneration der oxidierten Spezies verursacht. Die von der TiO_2 -Schicht angefertigten TEM-Aufnahmen zeigen eine deutliche Schwammstruktur mit Partikelgrößen von ca. 10 bis 20 nm (Abbildung 4.2 auf Seite 52). Demzufolge ist eine Limitierung der Diffusion durch die TiO_2 -Schichtparameter nicht zu erwarten [110]. Für weder zu hohe, noch zu niedrige Lichtintensitäten ist der Photostrom proportional zur Lichtintensität [111]. Dies gilt jedoch nur, falls keinerlei Diffusionsbeschränkung des Elektrolytsystems vorliegt. Um dies zu prüfen, wurde eine Kennlinienmessung der Zelle bei unterschiedlichen Lichtintensitäten durchgeführt. Zur Einstellung der Lichtintensitäten von 1, 5, 10, 25, 70,8 und 100 mW/cm^2 wurden Graufilter verwendet. Der in Abbildung 5.7 zu sehende lineare Anstieg des Photostroms mit zunehmender Lichtintensität beweist, daß keinerlei Einschränkung der Diffusion vorhanden ist. Wäre die Diffusion durch die TiO_2 -Schicht behindert, würde man ein Abknicken der Kurve für höhere Lichtintensitäten erwarten. Eine mangelhafte Diffusion kann also ebenfalls nicht die Ursache für die starke Degradation sein.

Um Informationen über eine mögliche Regeneration des Farbstoffes zu erhalten, wurde die linke Öffnung der Maske nach 224 Stunden Belichtungszeit wieder verschlossen.

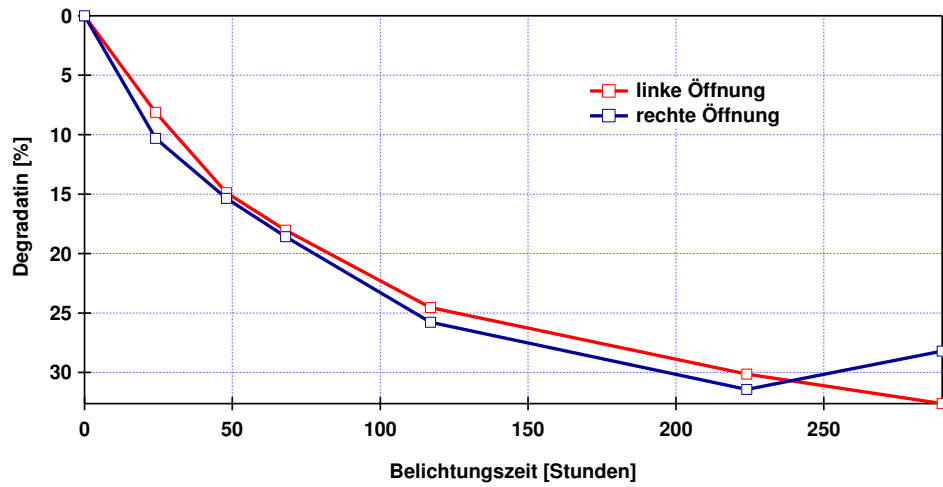


Abbildung 5.6: Degradationsverlauf von Zelle 5.4. Nachdem zu Beginn der Belichtung ein starker exponentieller Abfall (bis ca. 100 Stunden) zu erkennen ist, tritt danach eine deutliche Verlangsamung der Degradation ein. Die rechte Öffnung wurde nach 224 Stunden Belichtungszeit wieder verschlossen. Danach zeigte sich in diesem Bereich eine leichte Erholung des Photostroms. Eine weitere Beobachtung der Zelle war aufgrund einer instabilen Versiegelung nicht möglich.

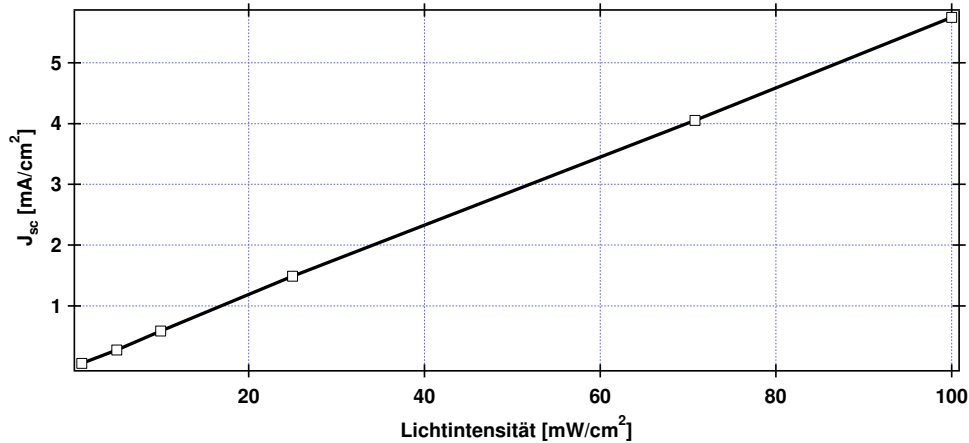


Abbildung 5.7: Photostrom Zelle 5.4 in Abhängigkeit der Lichtintensität zur Untersuchung der Diffusion innerhalb der Zelle. Der lineare Anstieg zeigt, daß eine mangelhafte Diffusion nicht für die Degradation verantwortlich sein kann. Die unterschiedlichen Lichtintensitäten wurden mit Hilfe von Graufiltern eingestellt.

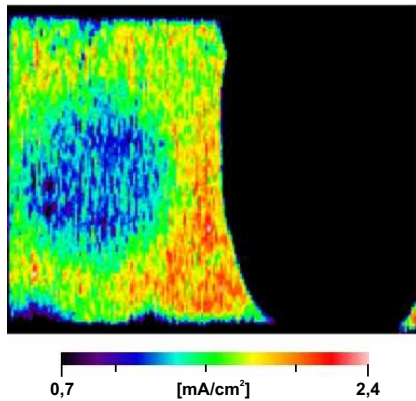


Abbildung 5.8: Photostrombild von Zelle 5.4 nach 4 Monaten Lagerung im Dunkeln. Es zeigt sich sowohl für den belichteten als auch den unbelichteten Bereich eine Verschlechterung der Photoströme um mehr als 65 %.

Meßparameter: Argon-Laser (514 nm); Auflösung — 80 μm

Nach 66 weiteren Belichtungsstunden, also nach einer gesamten Belichtungszeit von 290 Stunden, konnte in diesem Bereich eine leichte Erholung des Photostroms um 3,2 % beobachtet werden, während bei der weiterhin offen gebliebenen rechten Öffnung ein Fortschreiten der Degradation um 2,5 % beobachtet wurde. Da die Zelle jedoch danach 50 % ihres Elektrolyten verlor, konnte die Beobachtung an der arbeitenden Zelle nicht weiter verfolgt werden. Es wurde jedoch nach einer Lagerung im Dunkeln für 4 Monate bei offenem Stromkreis eine weitere orts aufgelöste Photostrommessung vorgenommen. Dabei zeigte sich, wie in Abbildung 5.8 zu sehen, eine deutliche Verschlechterung des Photostroms. Aus Abbildung 5.9 läßt sich aus dem Quotienten der Skalen berechnen, daß diese über 65 % beträgt. Das Degradationsprofil hingegen zeigte keine Veränderung. Dies bedeutet, daß diese Art der Degradation in belichteten und unbelichteten Bereichen gleichermaßen stattgefunden hat. Dieses Ergebnis bestätigte sich, wie wir noch sehen werden, auch bei späteren Untersuchungen, sowohl bei Zellen aus eigener Herstellung, als auch bei Zellen, die von anderen Arbeitsgruppen präpariert wurden. Über die Ursachen für diese immense Degradation bei einer Lagerung im Dunkeln ist nichts bekannt.

Das überraschende an den bisherigen Ergebnissen war die schnelle und ausgeprägte Degradation. Zu Vergleichszwecken wurde deshalb eine Zelle untersucht die nicht aus eigener Herstellung stammt, sondern freundlicherweise vom Freiburger Materialforschungszentrum (FMF) zur Verfügung gestellt wurde. Prinzipiell unterscheidet sich diese Zelle nicht von den selbst präparierten Zellen. Die TiO_2 -Schicht ist mit 8 μm zwar dicker, wurde aber in analoger Weise hergestellt. Ein Unterschied liegt im Elektrolyten bei dem, mit 0,5 statt 0,2 mol/L, eine höhere Konzentration von *tert.*-Butylpyridin verwendet wurde. Abbildung 5.10 zeigt die FTIR-Spektren des eigenen und des FMF-Elektrolyten im Vergleich. Außer einer höheren Intensität der Absorptionsbanden von *tert.*-Butylpyridin sind keinerlei Unterschiede im Spektrum zu erkennen. Abbildung 5.10 zeigt die FTIR-Spektren des eigenen und des FMF-Elektrolyten im Vergleich. Außer einer höheren Intensität der Absorptionsbanden von *tert.*-Butylpyridin sind keinerlei Unterschiede im Spektrum zu erkennen. Zu Beginn der Belichtung hatte die Zelle einen Wirkungsgrad von 2,6 %. Dabei betrug der Kurzschlußstrom 6,17 mA/cm^2 , die Leerlaufspannung 654 mV und der Füllfaktor 65,0 %.

Das Ergebnis der Langzeitbelichtung der Freiburger Zelle ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Nach 113 Stunden Belichtungszeit ist die zentral positionierte runde Öffnung der Maske mit einem Durchmesser von 5 mm nur schwach zu erkennen; nach 250 Stunden

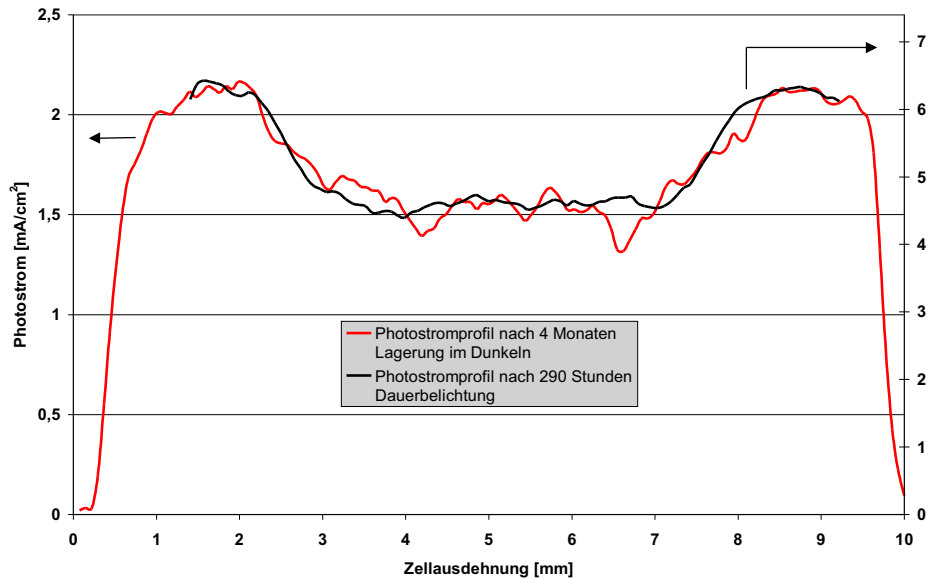


Abbildung 5.9: Photostromprofile von Zelle 5.4 nach 290 Stunden Dauerbelichtung und nach 4 Monaten Lagerung im Dunkeln bei offenem Stromkreis. Es zeigt keine Veränderung des Profils; eine Regeneration des Farbstoffes hat demnach nicht stattgefunden. Die im Text angesprochene Degradation der Zelle während der Lagerung im Dunkeln kann aus dem Quotienten der Photostromskalen berechnet werden. Sie beträgt über 65 %.

bildet sie sich deutlicher ab. Ein Blick auf die Photostromskala zeigt ein stabileres Verhalten als bei den bisher untersuchten Zellen. Deutlicher wird dies bei der Betrachtung der in Abbildung 5.12 dargestellten Photostromprofile.

Um den Fehler bei der genauen Bestimmung der prozentualen Degradation durch die Photostromprofile weiter zu minimieren wurde eine Mittelwertbildung über 10 nebeneinander liegende Scans erzeugt. Der Bereich dieser Mittelung ist in Abbildung 5.11 durch die weißen Linien im Photostrombild markiert. Die daraus entstandenen Photostromprofile sind in Abbildung 5.12 dargestellt. Eine weitere Mittelwertbildung im eingezeichneten Bereich zwischen 3 und 7 mm liefert schließlich \bar{I}_{Ph}^0 und $\bar{I}_{\text{Ph}}(t)$. Es ergeben sich folgende Werte:

- $\bar{I}_{\text{Ph}}^0 = 5,93 \text{ mA/cm}^2$
- $\bar{I}_{\text{Ph}}(113 \text{ Stunden}) = 5,50 \text{ mA/cm}^2$
- $\bar{I}_{\text{Ph}}(250 \text{ Stunden}) = 5,25 \text{ mA/cm}^2$

Daraus ergibt sich gemäß Gleichung 5.1 eine Degradation von 7,3 % nach 113 Stunden bzw. 11,5 % nach 250 Stunden Dauerbelichtung.

Auch wenn die Photostrombilder zunächst den Anschein erwecken, trat bei dieser Zelle keine Instabilität der Versiegelung auf. Bei den zu erkennenden Blasen handelt es sich

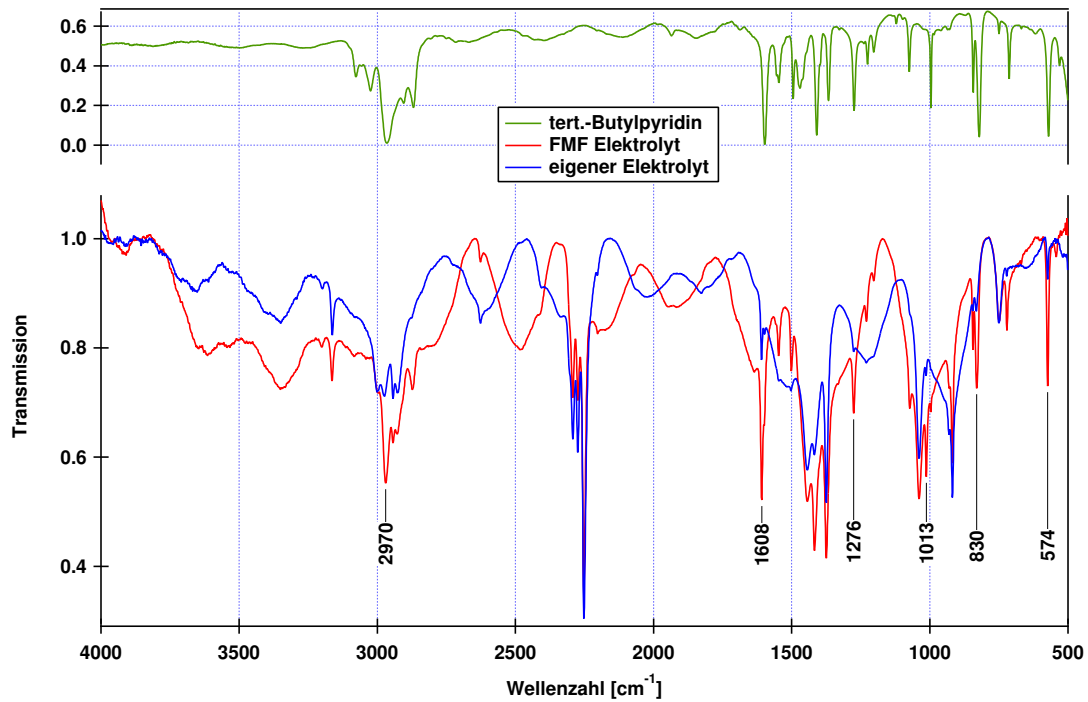


Abbildung 5.10: Vergleich der FTIR-Spektren des eigenen und des FMF-Elektrolyten. Außer einer höheren Intensität der Absorptionsbanden von tert.-Butylpyridin sind keinerlei Unterschiede im Spektrum zu erkennen. Einige Banden sind zur Verdeutlichung beispielhaft herausgegriffen.

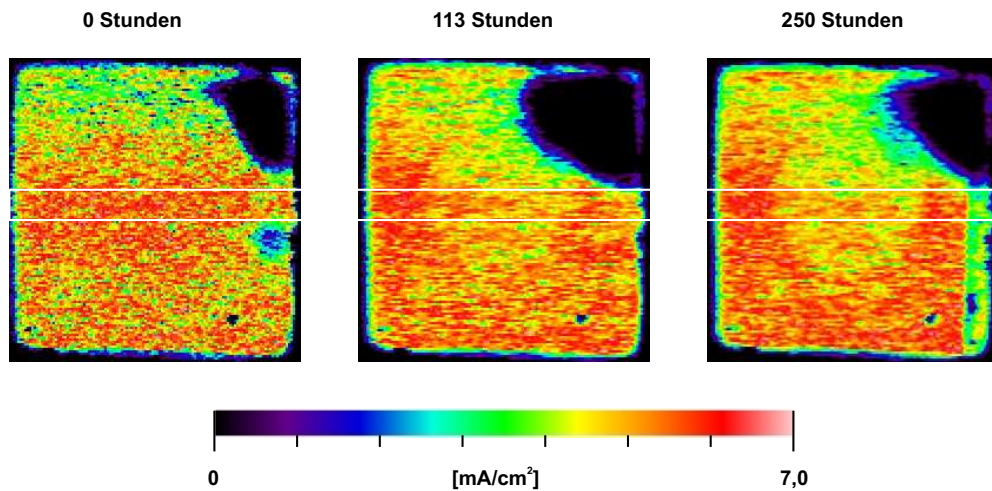


Abbildung 5.11: Ortsaufgelöste Photostrombilder des Degradationsverlaufs von Zelle 5.11. Die beiden weißen Linien markieren den Bereich der Mittelwertbildung (s. Text). Zellparameter: TiO_2 — Herstellung FMF; Verklebung — maschinell FMF; Elektrolyt — Standard mit $0,5 \text{ mol/L}$ tert.-Butylpyridin
Meßparameter: Argon-Laser (514 nm); Auflösung — $80 \mu\text{m}$

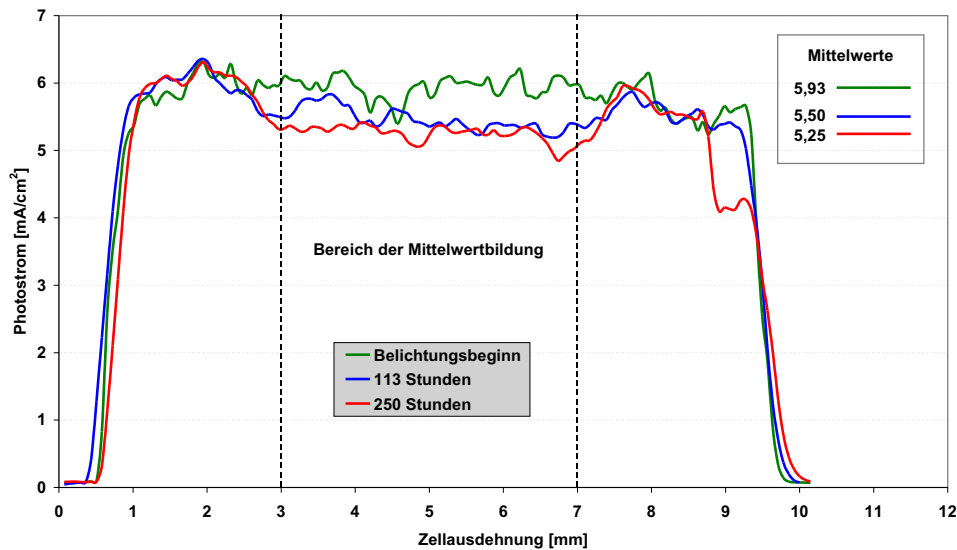


Abbildung 5.12: Degradationsprofile der Zelle 5.11 mit den Mittelwerten aus der Mittelwertbildung über den eingezeichneten Bereich von 4 mm.

um Luftblasen, die aus der verwendeten Befüllungstechnik resultieren. Hierbei erfolgt die Befüllung der Zelle durch zwei diagonal angebrachte Löcher in der Gegenelektrode. Diese werden anschließend durch das Aufkleben eines Glasplättchens² über die gesamte Rückseite der Zelle verschlossen. Eine saubere Verklebung ist jedoch nur möglich, wenn die Löcher nicht bis zum Rand aufgefüllt werden. Demzufolge bleibt nach der Verklebung ein Luftreservoir zurück. Wird die Zelle dann belichtet heizt sich die Photoelektrode auf, während die Gegenelektrode meist gekühlt wird. Durch Kondensation des Acetonitrils wird die Luft dann, wie hier geschehen, in den eigentlichen Zellraum verdrängt.

Auch eine Entfärbung des Elektrolytsystems war bei dieser Zelle nicht zu erkennen. Trotzdem konnte die Belichtung dieser Zelle, wegen eines kurzfristig nicht zu behebbenden Lampendefekts, nicht fortgesetzt werden. Sie wurde deshalb im Dunkeln bei offenem Stromkreis gelagert, um die Belichtung mit einem neuen Langzeitbelichtungsaufbau fortsetzen zu können.

Die deutlich geringere Degradation dieser Zelle im Vergleich zu den beiden zuvor untersuchten wirft natürlich die Frage nach dem Grund auf. Ein verstärktes Eindringen von O₂ bzw. H₂O sowie eine mangelhafte Diffusion konnten als Ursachen bereits ausgeschlossen werden. Weitere mögliche Ursachen ergeben sich aus einem Vergleich der Zelle 5.11 mit den Zellen eigener Produktion:

1. Höhere Temperaturen bei der Verklebung der Zelle

Da bei der manuellen Verklebung eine exakte Bestimmung der Temperatur nicht möglich war, wurde das Schmelzen der Surlyn-Folie als Indikator für den Beginn

²Verwendet wird dazu wiederum Surlyn 1702.

des Pressvorgangs verwendet. Der Schmelzpunkt von Surlyn 1702 liegt bei $93\text{ }^{\circ}\text{C}$, also im Grunde nur unwesentlich höher als die bei der maschinellen Verklebung verwendeten $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, die auch bei der Freiburger Zelle 5.11 verwendet wurden. Da jedoch die Heizplatte bei der manuellen Verklebung auf ca. $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingestellt war, ist davon auszugehen, daß bei diesem Klebevorgang örtlich Temperaturen von über $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht wurden. A. Hauch konnte zeigen, daß mit steigenden Temperaturen bei der Verklebung eine Zunahme des Durchtrittswiderstands an der Gegenelektrode auftritt [83]. Dies wurde der Tatsache zugeschrieben, daß aus der Klebefolie beim Erhitzen ein flüchtiger Stoff entweicht, welcher eine zunehmende Vergiftung des an der Gegenelektroden abgeschiedenen Platins zur Folge hat. Demnach ist bei einer manuellen Verklebung, bedingt durch die höheren Temperaturen, mit einer höheren Konzentration dieses flüchtigen Stoffes zu rechnen. Es ist gut vorstellbar, daß dieser Stoff an der TiO_2 -Oberfläche adsorbiert wird und dort Auslöser für eine verstärkte Degradation ist.

2. Unterschiedliche Konzentration des *tert.*-Butylpyridin

Ein weiterer Unterschied ist, wie bereits angesprochen, die unterschiedliche Konzentration von *tert.*-Butylpyridin im Elektrolyten. Es ist durchaus denkbar, daß eine höhere Konzentration *tert.*-Butylpyridin, welches ja wie der Farbstoff an der Oberfläche des TiO_2 adsorbiert ist, eine stabilisierende Wirkung auf diesen hat.

3. Kontakt zwischen Elektrolyt und Torr Seal

Wie oben erwähnt, wurden die Öffnungen bei der FMF-Zelle nach der Befüllung mit Surlyn verschlossen. Die Zellen aus eigener Produktion wurden jedoch mit Torr Seal verschlossen. Dabei kommt es zu einem Kontakt zwischen dem Elektrolyten und Torr Seal. Es ist möglich, daß hierbei Stoffe herausgelöst werden, die sich negativ auf die Stabilität des Farbstoffes auswirken.

Um zu klären, ob eine manuelle Verklebung und die damit verbundenen höheren Temperaturen die Ursache für die schnellere Degradation ist, wurde die Zellpräparation auf eine maschinelle Verklebung umgestellt (siehe Kapitel 4.1.4 auf Seite 54). Diese erlaubte jetzt, bei nur noch $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, eine blasenfreie Verklebung, erkennbar an einer einheitlich transparenten Klebefläche. Es wurde eine Reihe von Zellen angefertigt, von denen jedoch nur zwei keine Entfärbung des Elektrolytsystems zeigten. Bis auf die Verwendung unterschiedlicher TiO_2 -Suspensionen zur Fertigung der TiO_2 -Schicht wurden die beiden Zellen analog hergestellt. Im ersten Fall (Zellnummer 5.13-A) wurde dazu TiO_2 der Charge T8 verwendet, während im zweiten Fall (Zellnummer 5.13-B) T11 benutzt wurde. Nach der Herstellung zeigten sich deutliche Unterschiede im Wirkungsgrad der beiden Zellen. Zelle 5.13-A hatte einen Wirkungsgrad von 2,5 % (Kurzschlußstrom $5,69\text{ mA/cm}^2$; Leerlaufspannung 692 mV; Füllfaktor 62,3 %) während Zelle 5.13-B einen Wirkungsgrad von 3,6 % (Kurzschlußstrom $8,08\text{ mA/cm}^2$; Leerlaufspannung 636 mV; Füllfaktor 63,8 %) aufwies. Wie man sieht, liegt der Unterschied des Wirkungsgrades in der Hauptsache im wesentlich höheren Kurzschlußstroms beim zweiten Beispiel begründet, was sich auch in den ortsaufgelösten Photostrombildern in Abbildung 5.13 zeigt. In Beispiel 5.13-A beträgt der maximale Photostrom (ebenfalls Kurzschluß) ca. $2,6\text{ mA/cm}^2$ während in Beispiel 5.13-B ein maximaler Photostrom von $3,7\text{ mA/cm}^2$ erreicht wird,

also ein um ca. 42% höherer Wert. Auch für die Kennlinienmessung am Sonnensimulator ergibt sich für Zelle 5.13-B ein um 42% höherer Photostrom. Die Tatsache, daß sich hier für SMSC- und Kennlinienmessung exakt derselbe Wert ergibt muß jedoch als zufällig angesehen werden. Ein Vergleich der beiden Photoströme ist im allgemeinen nur größenordnungsmaßig möglich, da es sich im einen Fall um einen integralen und im anderen Fall um einen maximalen Photostrom handelt. Hinzu kommt noch ein mögliches unterschiedliches Verhalten der Zellen bezüglich des Stromtransports. Während bei den Kennlinienmessungen die transportierten Ströme im mA-Bereich liegen, fließen bei den SMSC-Messungen, bedingt durch den kleinen Laserspot von üblicherweise $100\ \mu\text{m}$, nur um etwa einen Faktor 1000 geringere Ströme im μA -Bereich durch die Zelle. Die den Ladungstransport betreffenden Zelleigenschaften spielen hier deshalb nur eine untergeordnete Rolle (siehe Kapitel 3.1 ab Seite 31).

Auch in der Homogenität der Photoströme zeigen sich deutliche Unterschiede. So ist die mit der TiO_2 -Charge T8 hergestellte Zelle wesentlich inhomogener. Die Erklärung für beide Phänomene ist aller Wahrscheinlichkeit nach im unterschiedlichen Alter der TiO_2 -Suspensionen zu finden. So lag die Herstellung der Charge T8 zum Zeitpunkt der Zellherstellung bereits 6 Monate zurück, während die Charge T11 erst wenige Wochen alt war.

Die Zellen wurden mit einer Maske, die mit einer runden Öffnung von 5 mm Durchmesser versehen war, belichtet. Verwendet wurde hierzu der Belichtungsaufbau LZBA 3, wie er auf Seite 42 beschrieben ist. Nach 677 Stunden Belichtung bildet sich die Öffnung der Maske, welche zentral über der Zelle positioniert war, auf dem Photostrombild ab. Dies läßt sich vor allem in Beispiel 5.13-A gut erkennen. In Beispiel 5.13-B zeigt ist diese Abbildung der Maske weniger deutlich zu sehen, was eine geringere Degradation bedeutet. Für beide Zellen fällt jedoch auf, daß neben der photoinduzierten Degradation noch eine weitere überlagerte Degradation unbekanntes Ursprungs stattgefunden hat, welche einen Rückgang des Photostroms in allen Zellbereichen gleichermaßen zur Folge hatte. Die genaue Berechnung dieser sekundären Degradation erfolgt ebenfalls mit Hilfe der Photostromprofile.

Schauen wir dazu zunächst Beispiel 5.13-A an. Das Maximum des Photostroms der Primärachse $I_{\text{ph}}^{\text{max}}$ liegt bei $2,5\ \text{mA}/\text{cm}^2$, das der Sekundärachse bei $1,4\ \text{mA}/\text{cm}^2$. Die sekundäre Degradation berechnet sich aus dem Verhältnis von Primär- und Sekundärachse zu 44,0%. Dies wird auch durch die vorgenommenen Kennlinienmessungen bestätigt. Hier zeigt sich ein Rückgang des Kurzschlußstroms von $4,64\ \text{mA}/\text{cm}^2$ auf $2,82\ \text{mA}/\text{cm}^2$. Rechnet man die photoinduzierte Degradation heraus, so erhält man für die Messung nach 677 Stunden einen Wert von $2,90\ \text{mA}/\text{cm}^2$. Die aus der Kennlinienmessung bestimmte sekundäre Degradation beträgt somit 37,5%. Erneut ist wieder, wie bereits zuvor erläutert nur ein größenordnungsmaßiger Vergleich der beiden Werte möglich, welcher jedoch eine gute Übereinstimmung liefert. In Beispiel 5.13-B kann ein Rückgang um 27,8% von $3,6$ auf $2,6\ \text{mA}/\text{cm}^2$ beobachtet werden. Die Kennlinienmessung liefert einen Wert von 22,6% für die sekundäre Degradation.

Auf die Auswertung der photoinduzierten Degradation hat diese überlagerte sekundäre Degradation jedoch keinen Einfluß, da diese ja relativ zum nicht belichteten Bereich der Zelle bestimmt wird, was nochmals den großen Vorteil der ortsaufgelösten Degradationsuntersuchung vor Augen führt. Um die überlagerte Degradation zu eliminieren,

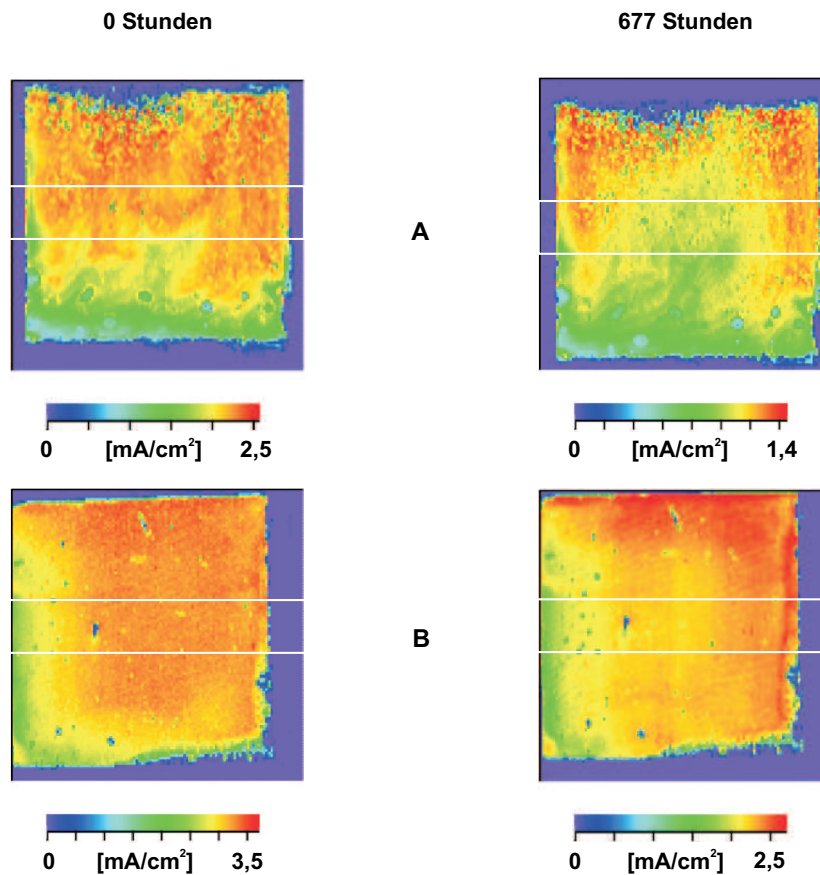


Abbildung 5.13: Photostrombilder einer Zellserie nach der Umstellung auf maschinelle Verklebung. Beide Zellen waren mit einer zentral über der Zellfläche positionierten Maske mit runder Öffnung von 5 mm Durchmesser versehen. Im oberen Beispiel A erkennt man nach 667 Stunden Belichtungszeit einen deutlichen Rückgang des Photostroms. In Beispiel B ist dieser wesentlich weniger ausgeprägt. Die weißen Linien kennzeichnen wieder den Bereich über den das gemittelte Photostromprofil erzeugt wurde (20 Scans).

Zellparameter: TiO_2 — T8 (Bsp. A) bzw. T11 (Bsp. B); Verklebung — maschinell; Elektrolyt — Standard

Meßparameter: He-Ne-Laser (633 nm); Auflösung — $100 \mu\text{m}$

wurde zur Auswertung der Photostromprofile eine Sekundärachsendarstellung gewählt. Die beiden Profile zeigen dann eine Übereinstimmung in den unbelichteten Bereichen, und die photoinduzierte Degradation in den belichteten Bereichen läßt sich leicht bestimmen.

In Abbildung 5.14 ist die Auswertung der Photostromprofile für das erste Beispiel 5.13–A dargestellt. Es fällt zunächst einmal auf, daß sie einen wesentlich gleichmäßigeren Übergang vom abgedunkelten zum belichteten Bereich zeigen, als es bei den bisherigen Messungen der Fall war. Dies liegt in der Tatsache begründet, daß der ab diesem Zeitpunkt verwendete Langzeitbelichtungsaufbau aufgrund seines speziellen Aufbaus (siehe

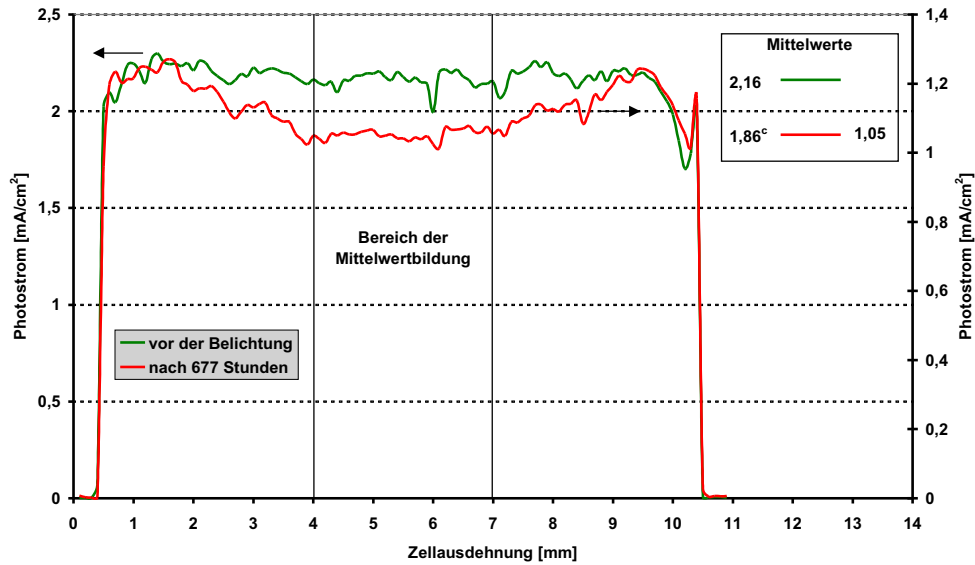


Abbildung 5.14: Degradationsprofil der Zelle 5.13–A. Aufgrund der Verwendung eines neuen Langzeitbelichtungsaufbaus (LZBA 3) ist der Übergang vom abgeschatteten zum lichtoffenen Bereich nicht mehr abrupt. Der Bereich der Mittelwertbildung zur Bestimmung des Photostroms wurde deshalb auf 3 mm reduziert. Die sekundäre Degradation errechnet sich aus dem Verhältnis von Primärachse und Sekundärachse zu 44 %.

hierzu LZBA 3 in Kapitel 3.4.1 ab Seite 3.4.1) eine sehr diffuse Lichtverteilung aufweist. Dadurch ist der Übergang vom abgeschatteten zum lichtoffenen Bereich nicht mehr abrupt sondern zeigt ein eher lineares Verhalten. Verringert man jedoch den Bereich der Mittelwertbildung von bisher 4 auf nun 3 mm kann ein Einfluß auf die Auswertung weitgehend ausgeschlossen werden. Die in diesem Bereich bestimmten Photoströme betragen $2,16 \text{ mA/cm}^2$ vor der Belichtung (\bar{I}_{Ph}^0) bzw. $1,05 \text{ mA/cm}^2$ ($\bar{I}_{Ph}(677\text{Stunden})$) nach der Belichtung. Die überlagerte sekundäre Degradation wird nun durch die Umrechnung dieses Wertes in den korrigierten Wert $\bar{I}_{Ph}^c(677\text{Stunden})$ relativ zur primären Achse eliminiert. Hierbei gilt allgemein:

$$\bar{I}_{Ph}^c(t) = \bar{I}_{Ph}(t) \cdot \frac{I_{Ph}^{max}}{I_{Ph}^{max}(t)} \quad (5.2)$$

Damit ergibt sich ein korrigierter Wert von:

$$\bar{I}_{Ph}^c(677\text{Stunden}) = 1,05 \text{ mA/cm}^2 \cdot \frac{2,5 \text{ mA/cm}^2}{1,4 \text{ mA/cm}^2} = 1,86 \text{ mA/cm}^2$$

Gleichzeitig macht aber das unterschiedliche Stabilitätsverhalten dieser beiden Zellen deutlich, daß die Verklebungstechnik nicht die einzige Ursache für ein mehr oder weniger stabiles Verhalten sein kann. Im Unterschied zum ersten Beispiel wurde bei der zweiten Zelle, wie bereits gesagt, eine andere TiO_2 -Charge (T11) verwendet. Um zu untersuchen

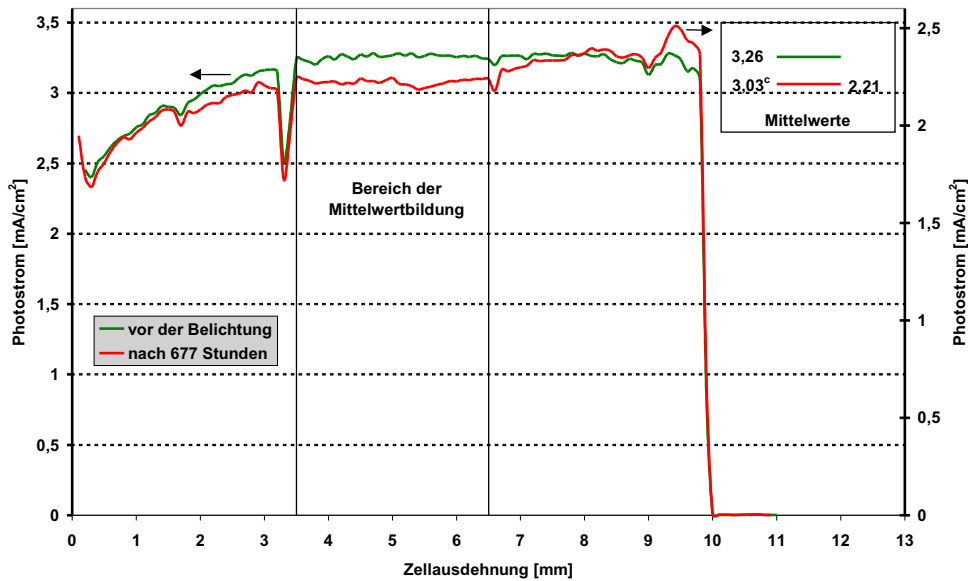


Abbildung 5.15: Degradationsprofil der Zelle 5.13-B. Die photoinduzierte Degradation liegt in diesem Beispiel bei nur 6,8 % nach einer Belichtungsdauer von 677 Stunden. Für die sekundäre Degradation ergibt sich ein Wert von 27,8 %.

ob dies vielleicht der Grund für die ausgeprägte Stabilität dieser Zelle ist, wurden weitere Zellen mit dieser Charge T11 produziert. Die dazu verwendeten TiO_2 -Schichten waren zur selben Zeit hergestellt worden wie bei Zelle 5.13-B. Sie wurden dann gelagert und vor der Zellherstellung nochmals für 30 Minuten auf 450°C erhitzt. Dieser als Vorziehen der Schichten bezeichnete Prozeß garantiert eine gleichbleibende Qualität der TiO_2 -Schichten auch bei längerer Lagerung. Die TiO_2 -Suspension dagegen ist nur bedingt haltbar, und macht so den direkten Vergleich von Zellen unmöglich. Eine ausführlichere Beschreibung hierzu findet sich in Kapitel 4.1.1.1.

Die nach der Herstellung im Sonnensimulator vorgenommene Bestimmung der charakteristischen Größen brachte als Ergebnis einen Wirkungsgrad von 2,7 % bei einem Kurzschlußstrom von $7,55 \text{ mA/cm}^2$, einer Leerlaufspannung von 567 mV und einem Füllfaktor von 63,0 %. Während der Photostrom ähnlich gute Werte wie in der analogen Zelle 5.13-B aufweist, bleibt die Photospannung deutlich hinter dem dort erreichten Wert zurück. Ursache hierfür ist jedoch nicht die Tatsache, daß die TiO_2 -Schicht bereits vorgezogen war. Andere, ebenfalls mit vorgezogenen Schichten hergestellte Zellen zeigen ein normales Verhalten der Zellparameter.

Die Photostrombilder in Abbildung 5.16, zeigen für diese Zelle eine schlechtere Stabilität als bei Zelle 5.13-B. Nach nur 336 Stunden Belichtung ist die Maske mit einem Durchmesser von 5 mm bereits gut im Photostrombild zu erkennen. Eine sekundäre Degradation ist bei dieser Zelle im SMSC nicht vorhanden. Das Maximum des Photostroms liegt sowohl vor als auch nach der Belichtung bei knapp über 5 mA/cm^2 .

Die Auswertung der in Abbildung 5.17 gezeigten Photostromprofile liefert für \bar{I}_{Ph}^0

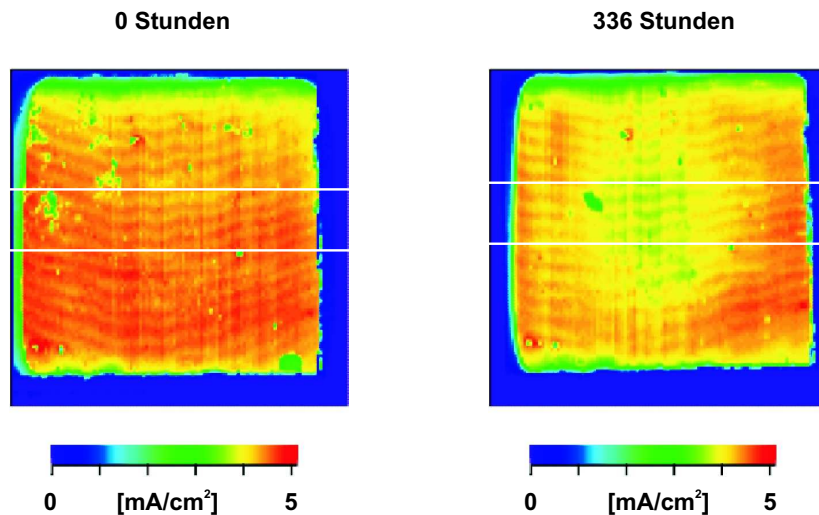


Abbildung 5.16: Photostrombild einer analog zu Beispiel 5.13-B präparierten Zelle. Die dort erreichte geringe photoinduzierte Degradation konnte, wie man deutlich am rechten Photostrombild erkennt, nicht reproduziert werden.

Zellparameter: TiO_2 — T11; Verklebung — maschinell; Elektrolyt — Standard

Meßparameter: He-Ne-Laser (633 nm); Auflösung — $100\ \mu\text{m}$

einen Wert von $4,42\ \text{mA}/\text{cm}^2$ und für \bar{I}_{Ph}^c (336 Stunden) einen Wert von $3,84\ \text{mA}/\text{cm}^2$. Die Degradation berechnet sich damit zu 13,3% innerhalb einer Belichtungsdauer von 336 Stunden. Dieses Ergebnis scheint der zuvor aufgestellten Vermutung, das TiO_2 wäre für das Ausmaß der photoinduzierten Degradation verantwortlich, zu widersprechen. Es wurde TiO_2 aus derselben Charge verwendet und trotzdem zeigt sich ein deutlicher Unterschied im Degradationsverhalten. Man muß sich demnach fragen, was die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten ist. Die Gegenelektrode wurde in beiden Fällen analog hergestellt. Der Elektrolyt wurde in beiden Fällen in identischer Weise aus denselben Chemikalien hergestellt. Da es auch in der Präparation keine offensichtlichen Unterschiede gab, muß man schlußfolgern, daß das unterschiedliche Degradationsverhalten entweder in der unterschiedlichen Aufbereitung der TiO_2 -Schicht, oder in einem anderen minimalen Unterschied seine Ursache hat. Denkbar wäre hier z.B. der bereits zuvor angesprochene Kontakt zwischen Torr Seal und Elektrolyt. Dieser ist zwar auch in beiden Zellen gegeben, es ist jedoch vorstellbar, daß das Herauslösen der Torr Seal-Bestandteile in einem unterschiedlichen Ausmaß stattgefunden hat. So könnte z.B. eine Luftblase am Eingang der abzudichtenden Stelle im ersten Fall die Kontaktfläche zwischen Elektrolyt und Torr Seal verringert haben und somit zu einer geringeren Degradation geführt haben.

Aufklärung brachte hier die Untersuchung fünf identischer und zum selben Zeitpunkt hergestellter Zellen. Von besonderem Interesse sind dabei, in Bezug auf das zuvor gesagte, die verwendeten TiO_2 -Schichten. Sie wurden per Siebdruckverfahren vom Institut für Angewandte Photovoltaik (INAP, Gelsenkirchen), dem auf dem Gebiet der Farbstoffsolarzellen führenden Institut in Deutschland, hergestellt. Die beim Siebdruckverfahren verwendete TiO_2 -Suspension weicht etwas von der üblichen ab; die genaue

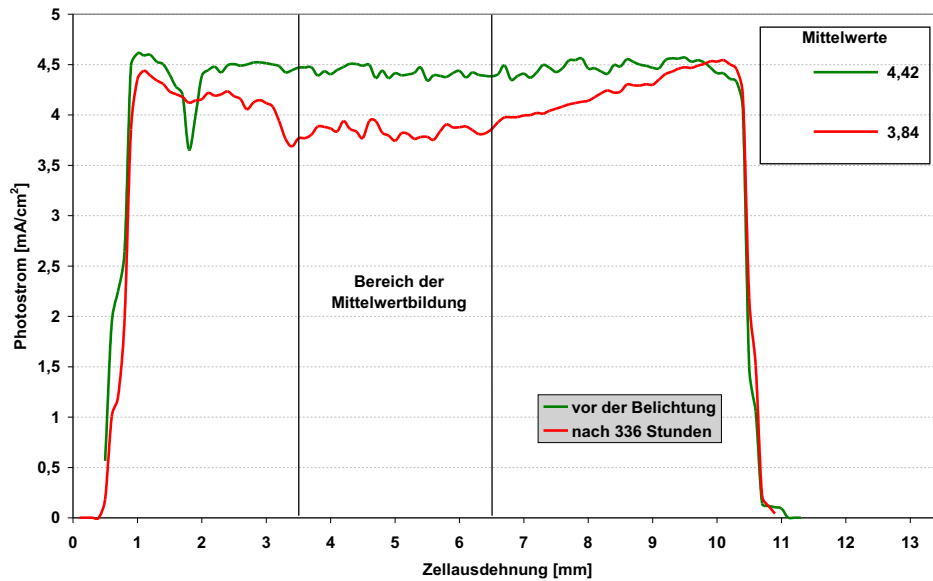


Abbildung 5.17: Degradationsprofil der Zelle 5.16. Die aus den eingezeichneten Mittelwerten bestimmte photoinduzierte Degradation liegt nach einer Belichtungszeit von 336 Stunden bei 13,3 %. Eine sekundäre Degradation war nicht zu beobachten.

Zusammensetzung ist jedoch geheim. Die Schichten sind sehr homogen und das Herstellungsverfahren erlaubt eine hohe Reproduzierbarkeit. Interessanterweise sind in den Photostrombildern oft Punktmuster zu erkennen, die auf diese Art der Schichtherstellung schließen lassen. Auf dieses Muster wird in Kapitel 5.2.3 noch näher eingegangen. Die Schichtdicke betrug in allen Fällen $9\ \mu\text{m}$. Ein wichtiger Unterschied im Vergleich zu den bisher untersuchten selbst hergestellten Zellen war, daß zum Verschluss der Einfüllöffnung für den Elektrolyten nicht Torr Seal, sondern Surlyn, wie bei der FMF-Zelle 5.11, verwendet wurde. Alle anderen Zellparameter waren identisch mit den bisher untersuchten, selbst hergestellten Zellen.

Zu Beginn der Belichtung lag der Wirkungsgrad von Zelle 5.18–A bei 1,6 %. Die Zelle lieferte dabei einen Kurzschlußstrom von $2,73\ \text{mA}/\text{cm}^2$ und eine sehr hohe Leerlaufspannung von 802 mV; der Füllfaktor betrug 72 %. Das nach einer Belichtungsperiode von 1248 Stunden aufgezeichnete Photostrombild zeigt eine deutliche Degradation in den durch eine Maske mit zwei runden Öffnungen von 5 mm Durchmesser belichteten Bereichen. Auch bei Zelle 5.18–B, einer Zelle analoger Präparation und Belichtung zeigt sich ein ähnliches Ergebnis. Die Kenngrößen dieser Solarzelle sind mit einem Wirkungsgrad von 1,9 %, einem Kurzschlußstrom von $3,27\ \text{mA}/\text{cm}^2$, einer Leerlaufspannung von 798 mV und einem Füllfaktor von 72,2 % nicht sehr verschieden zu 5.18–A. Der einzige Unterschied ist der etwas höhere Photostrom im zweiten Beispiel, was sich auch im resultierenden Photostrombild widerspiegelt. Die in Abbildung 5.18 dargestellten Photostrombilder zeigen die beiden Zellen nach einer Belichtungszeit von 1248 Stunden. In beiden Fällen ist eine deutliche photoinduzierte Degradation erkennbar.

Die Auswertung der Photostromprofile ist in den Abbildungen 5.19 und 5.20 darge-

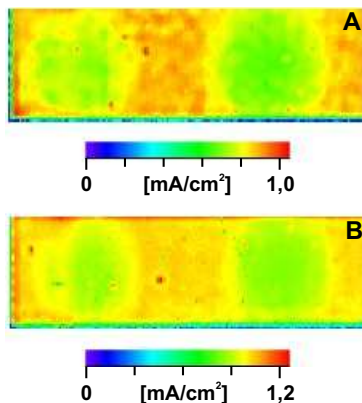


Abbildung 5.18: Photostrombilder der Zellen 5.18–A und 5.18–B nach 1248 Stunden Belichtungszeit. Auch mit den hier verwendeten per Siebdruck hergestellten TiO_2 -Schichten ist erneut eine photoinduzierte Degradation zu erkennen.

Zellparameter: TiO_2 — Siebdruck (INAP, Gelsenkirchen); Verklebung — maschinell; Elektrolyt — Standard
 Meßparameter: He-Ne-Laser (633 nm); Auflösung — $100\ \mu\text{m}$

stellt. In beiden Fällen zeigt sich erneut eine ausgeprägte Überlagerung einer sekundären Degradation. Sie kann wieder aus Sekundär- und Primärachse errechnet werden und beträgt 29,9% im ersten bzw. 31,2% im zweiten Beispiel. Die Tatsache, daß beide Werte sehr ähnlich sind und die beiden Zellen nicht nur analog sondern auch gleichzeitig präpariert wurden, läßt vermuten, daß die sekundäre Degradation durch herstellungsspezifische Faktoren ausgelöst wird.

Die Bestimmung der photoinduzierten Degradation wurde für beide Zellen in der üblichen Weise durchgeführt. Für Zelle 5.18–A in Abbildung 5.19 ergeben sich Werte von 17,2% ($\bar{I}_{\text{Ph}}^0 = 3,02\ \text{mA}/\text{cm}^2$; $\bar{I}_{\text{Ph}}^c(1248\ \text{Stunden}) = 2,50\ \text{mA}/\text{cm}^2$) für die linke bzw. 22,3% ($\bar{I}_{\text{Ph}}^0 = 2,93\ \text{mA}/\text{cm}^2$; $\bar{I}_{\text{Ph}}^c(1248\ \text{Stunden}) = 2,28\ \text{mA}/\text{cm}^2$) für die rechte Öffnung.

Dieses Ergebnis bringt einige interessante Erkenntnisse mit sich. Da ist zunächst einmal der Aspekt, daß auch mit TiO_2 -Schichten, die mit Hilfe des technisch anspruchsvolleren Siebdruckverfahrens hergestellt wurden, eine photoinduzierte Degradation von ähnlichem Ausmaß auftritt. Im weiteren kann Torr Seal als grundlegende Ursache für die photoinduzierte Degradation ausgeschlossen werden, da bei dieser Zelle kein Torr Seal verwendet wurde. Die wichtigste Erkenntnis ergibt sich aus dem Vergleich der beiden lichtoffenen Flächen. Während im linken Bereich die photoinduzierte Degradation zu 17,2% bestimmt wurde, lag sie im rechten mit einem Wert von 22,3% deutlich höher. Innerhalb EIN UND DERSELBEN Zelle tritt also ein Unterschied von 22,9% auf. Minimale Unterschiede während der Präparation der TiO_2 -Schicht haben demnach eine große Auswirkung in Bezug auf die photoinduzierte Degradation. Bei der in Kapitel 5.2.2 ab Seite 93 behandelten inhomogenen photoinduzierten Degradation wird dieses Phänomen nochmals aufgegriffen und ausführlicher diskutiert.

Auch die in Abbildung 5.20 gezeigte Auswertung der Zelle 5.18–B bestätigt diese Erkenntnis, wenn auch nicht in derselben Deutlichkeit. Für die linke Öffnung ergibt sich mit Werten von $\bar{I}_{\text{Ph}}^0 = 3,37\ \text{mA}/\text{cm}^2$ und $\bar{I}_{\text{Ph}}^c(1248\ \text{Stunden}) = 2,87\ \text{mA}/\text{cm}^2$ eine photoinduzierte Degradation von 14,6%. Für die rechte Öffnung beträgt sie 17,6% mit $\bar{I}_{\text{Ph}}^0 = 3,32\ \text{mA}/\text{cm}^2$ und $\bar{I}_{\text{Ph}}^c(1248\ \text{Stunden}) = 2,74\ \text{mA}/\text{cm}^2$. Der Unterschied zwischen den beiden lichtoffenen Flächen, ist mit 17,0% aber immer noch sehr deutlich. Bei Zelle 5.4, welche ebenfalls mit einer Maske mit zwei lichtoffenen Flächen versehen war, betrug

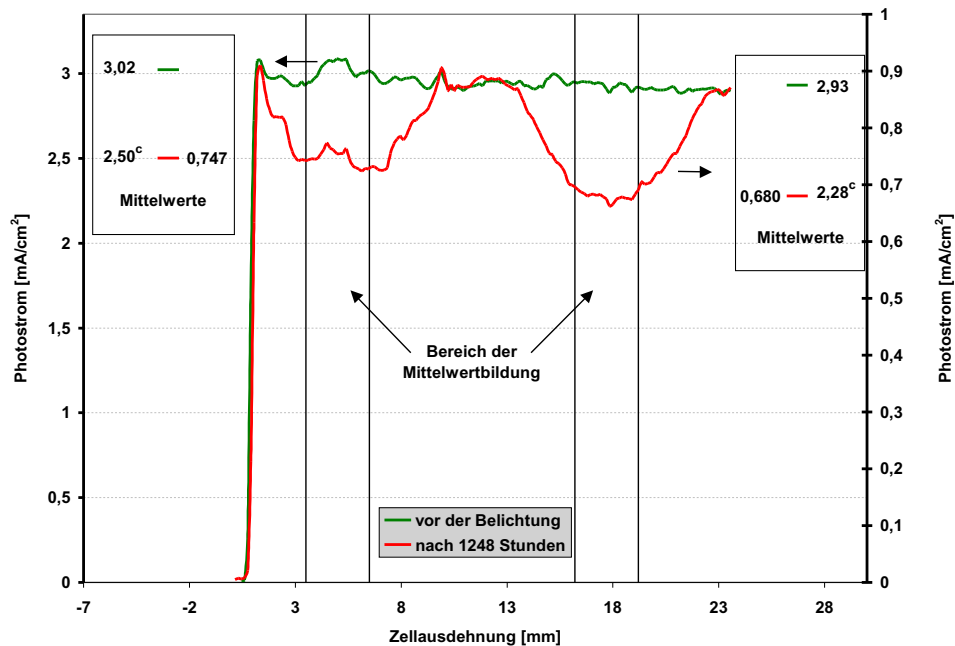


Abbildung 5.19: Das Degradationsprofil von Zelle 5.18-A zeigt für die beiden Öffnungen ein unterschiedliches Ausmaß der photoinduzierten Degradation. Für die linke Öffnung ergibt sich ein Wert von 17,2 %, während die rechte einen deutlich höheren Wert von 22,3 % aufweist. Auch die sekundäre Degradation ist mit 29,9 % sehr ausgeprägt.

der Unterschied nach 224 Stunden Belichtungszeit hingegen nur 3,8 %. Dies zeigt, daß innerhalb dieser TiO₂-Schicht eigener Herstellung ein wesentlich homogeneres Degradationsverhalten gegeben war.

Als Ergebnis kann also festgehalten werden, daß minimalste Veränderungen am TiO₂ ein unterschiedliches Verhalten bezüglich der photoinduzierten Degradation mit sich bringen.

Die mit Abstand längste Belichtung konnte an einer Zelle vorgenommen werden die freundlicherweise von IMRA Europe S.A. (Sophia Antipolis Cedex, Frankreich) zur Verfügung gestellt wurde. Sie hielt, ohne eine Instabilität der Verklebung, einer Belichtung von 6761 Stunden stand. Es zeigte sich jedoch eine, wenn auch sehr langsame Entfärbung des Elektrolytsystems. Bei einer zweiten analogen Zelle ging diese Entfärbung innerhalb weniger Wochen vorstatten.

Die vor der Belichtung vorgenommenen Kennlinienmessungen am Sonnensimulator ergaben einen hohen Wirkungsgrad von 6,2 % bei einem Kurzschlußstrom von 15,5 mA/cm² und einer Leerlaufspannung von 744 mV. Lediglich der Füllfaktor fiel mit einem Wert von 53,9 % relativ gering aus. Da die Zelle eine relativ kleine Fläche von 10 x 5 mm hatte wurde zur Langzeitbelichtung eine Maske mit einer runden Öffnung von 3 mm Durchmesser verwendet. In den in Abbildung 5.21 dargestellten Photostrombildern fällt

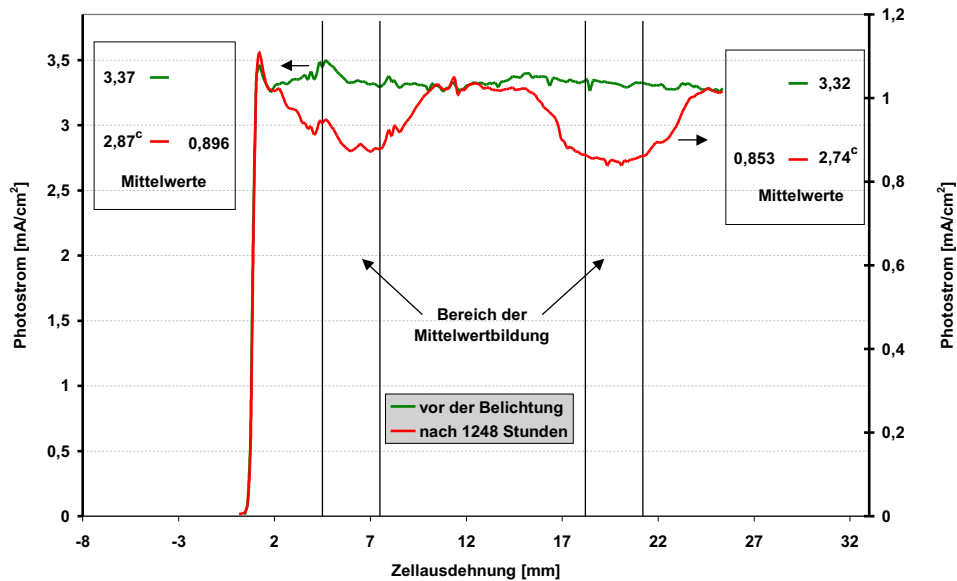


Abbildung 5.20: Das Degradationsprofil von Zelle 5.18-B liefert erneut unterschiedliche Werte von 14,6 % (links) und 17,6 % (rechts) für die photoinduzierte Degradation. Die sekundäre Degradation liegt mit 31,2 % noch ein wenig höher als im vorherigen Beispiel 5.18-A.

zunächst eine schon vor Beginn der Belichtung vorhandene Inhomogenität auf, die sich in einem Streifenmuster äußert. Solche Muster können entstehen, wenn in Zellbereichen unterschiedliche TiO_2 -Schichtdicken vorliegen (siehe hierzu Kapitel 5.2.3). Die Art dieser Inhomogenität ließ deshalb erst einmal vermuten, daß die Ursache in unterschiedlichen Schichtdicken, entstanden durch die Schichtpräparation via "doctor blade"-Technik verursacht wurde. Schon die Aufnahme des zweiten Photostrombildes, nach einer Belichtungszeit von 381 Stunden, ließ jedoch Zweifel daran aufkommen, da das Muster sich verändert hatte. Dies wäre nicht möglich, wenn es durch unterschiedliche Schichtdicken der TiO_2 -Schicht verursacht worden wäre. Gewißheit, daß keine unterschiedlichen Schichtdicken vorhanden waren, brachte eine Dektak-Messung der TiO_2 -Schicht nach Beendigung der Langzeitbelichtung. Hier zeigte sich eine außergewöhnlich planare, $15\ \mu\text{m}$ dicke TiO_2 -Schicht, die in keinsten Weise die in der Photostrommessung zu erkennenden Muster wiedergab. Da die genaue Art der Präparation nicht preisgegeben wurde, ist eine Erklärung für das Phänomen der sich verändernden Photostrommuster nicht möglich.

Das soeben beschriebene Phänomen erweckt zunächst den Eindruck, die Degradation im belichteten Bereich würde einen inhomogenen Verlauf nehmen. Der Eindruck, der vor allem bei der Betrachtung der Bilder nach 381 bzw. 1529 Stunden entsteht, wird jedoch nur durch den an dieser Stelle stattfindenden Wechsel der den Photostrom repräsentierenden Farbe erweckt und entspricht nicht den realen Gegebenheiten. Deutlich wird dies, wenn man sich die zugehörigen Photostromprofile in Abbildung 5.22 ansieht. Hier ist zunächst zu sagen, daß aufgrund der sich von Photostrombild zu Photostrombild ver-

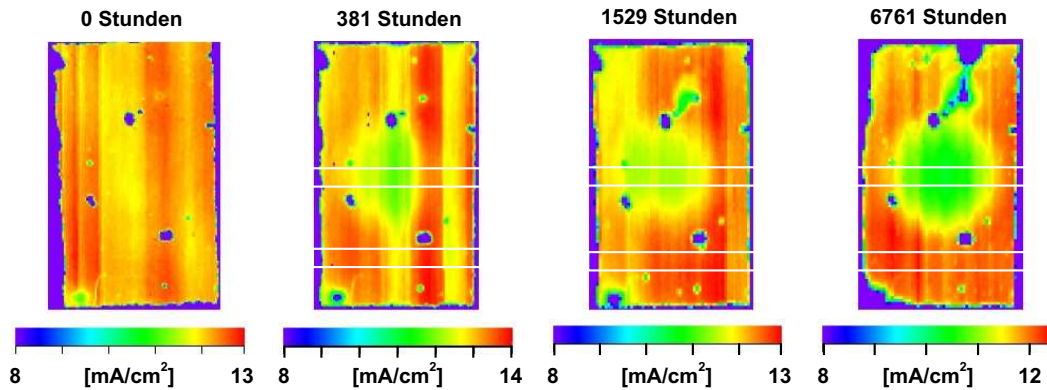


Abbildung 5.21: Degradationsverlauf der Zelle 5.21, die von IMRA Europe zur Verfügung gestellt wurde. Die Photostrombilder zeigen deutlich eine photoinduzierte Degradation. Betrachtet man jedoch Belichtungsdauer und Darstellungsmaßstab so wird klar, daß sie von geringem Ausmaß, als bei allen bisher untersuchten Zellen ist. Der Ursprung der in den Bildern zu erkennenden Streifenmuster konnte nicht geklärt werden. Die weißen Linien markieren den Bereich der Mittelwertbildung im belichteten Bereich bzw. im unbelichteten Referenzbereich (Erklärung im Text).

Zellparameter: TiO_2 — doctor blade-Technik (genaue Herstellung jedoch unbekannt);
 Verklebung — maschinell; Elektrolyt — genaue Zusammensetzung nicht bekannt
 Meßparameter: He-Ne-Laser (633 nm); Auflösung — $60\ \mu\text{m}$

ändernden Intensität und Lage der Streifen eine Auswertung der Profile auf üblichem Wege, also durch den Vergleich mit dem Profil vor Beginn der Belichtung, nicht möglich ist. Da die Profilinhomogenitäten aber die einzelne Messung betreffend über die Zelle gesehen konstant sind, kann eine Auswertung durch den Vergleich von belichteten und unbelichteten Bereichen erfolgen. Die Bereiche, in denen die dazu nötigen Mittelungen zur Profilerstellung vorgenommen wurden sind in Abbildung 5.21 durch weiße Linien gekennzeichnet.

Der Bereich der Mittelung der Profile selbst wurde wegen des kleineren Maskendurchmessers von 3 mm auf 1,5 mm reduziert. Für die erste Belichtungsperiode von 381 Stunden ergibt sich aus $\bar{I}_{\text{Ph}}^0 = 12,83$ und $\bar{I}_{\text{Ph}}(381\ \text{Stunden}) = 11,86$ eine Degradation von 7,5%. Nach einer Belichtungszeit von 1529 Stunden erhält man mit 8,1% einen nur unwesentlich höheren Wert. Selbst nach 6761 Stunden Belichtung zeigt sich eine relativ geringe Degradation von 12,7%. Hier muß jedoch berücksichtigt werden, daß dieser Wert bereits mit einer Degradation des Elektrolytsystems verknüpft ist. Der im Sonnensimulator gemessene Kurzschlußstrom war bereits auf einen Wert von $3,98\ \text{mA}/\text{cm}^2$ abgesunken, was einem Rückgang um 72,1% gegenüber der vorherigen Messung nach 1529 Stunden entspricht. Wie im folgenden Kapitel 5.2.1.2 gezeigt wird, ändert sich dadurch auch das Degradationsverhalten. Ist der Stromfluß vollkommen unterbrochen, zeigt sich keinerlei photoinduzierte Degradation. Weiter ist bekannt, daß der Stromtransport bis zu einer I_2 -Konzentration von ca. $0,012\ \text{mol}/\text{L}$ uneingeschränkt funktioniert; erst danach sinkt er linear auf Null ab [43]. Damit läßt sich abschätzen, wie lange die Belichtungsdauer mindestens gewesen sein muß, bis die 12,7% photoinduzierte Degradation erreicht wurden.

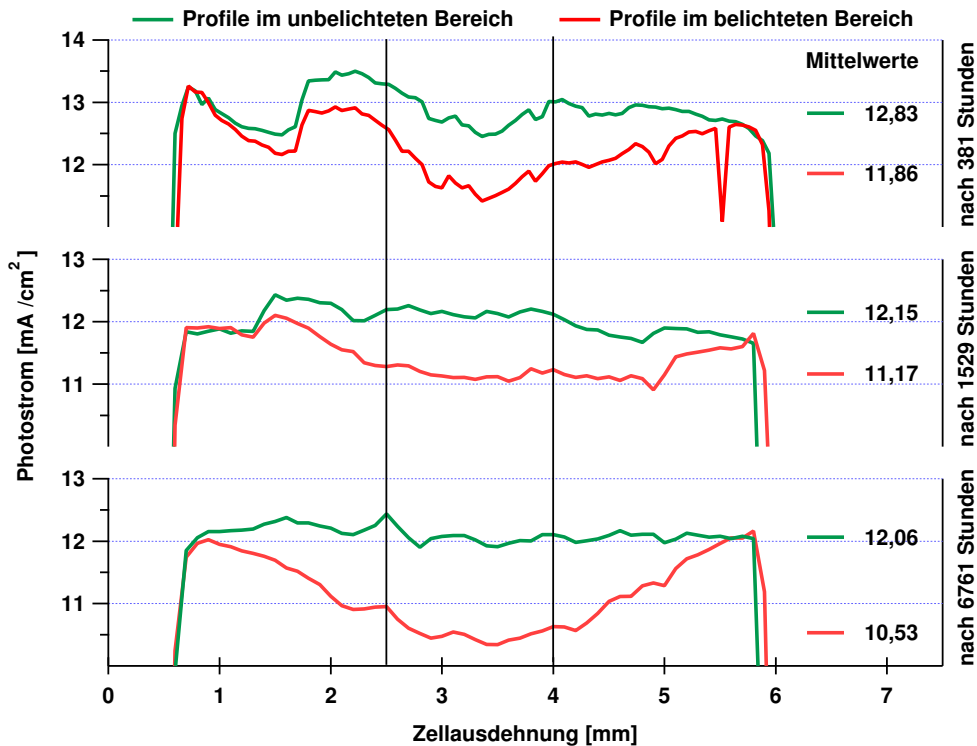


Abbildung 5.22: Degradationsprofile der Zelle 5.21 nach 381, 1529 und 6761 Stunden Dauerbelichtung. Die Abbildung zeigt jeweils das Profil im unbelichteten Bereich (Referenz) im Vergleich zu dem im belichteten Bereich. Aus der Mittelung der Profile ergibt sich eine Degradation von 7,5, 8,1 bzw. 12,7%.

Geht man näherungsweise von einer Reaktion erster Ordnung für den Abbau des Iods aus, so ergibt sich ein Wert von 4190 Stunden.

Eine sekundäre Degradation konnte für diese Zelle nicht festgestellt werden. Dies lässt sich aus einem Vergleich der in Abbildung 5.23 dargestellten Photostromprofile des unbelichteten Bereichs zu den verschiedenen Belichtungszeiten ableiten. Zwar liegen die Photoströme bei der Messung nach 381 Stunden Belichtungszeit etwas höher als bei den anderen Messungen, was jedoch auf eine geringfügig höhere Lichtintensität bei dieser Messung zurückzuführen sein könnte. Ansonsten lässt sich auch nach einer Belichtungszeit von 6761 Stunden keine tendenzielle Veränderung des Photostroms im Photostromprofil erkennen.

5.2.1.2 Maskenbelichtungen mit Elektrolytdegradation

Ein immer wieder zu beobachtendes Phänomen war die Entfärbung des Elektrolytsystems. Auf die möglichen Ursachen und die Abläufe innerhalb der Zelle wird in Kapitel 5.3.2 näher eingegangen. An dieser Stelle sollen nur die Auswirkungen auf die Langzeitbelichtung erläutert werden.

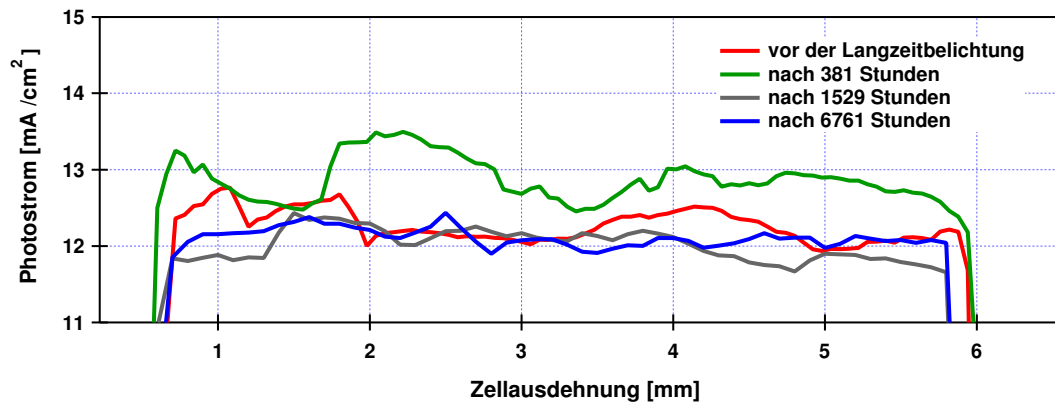


Abbildung 5.23: Bestimmung der sekundären Degradation bei Zelle 5.21. Die nach 381 Stunden vorgenommene Messung zeigt etwas erhöhte Photoströme, was möglicherweise durch eine geringfügig höhere Lichtintensität verursacht worden sein kann. Es zeigt sich jedoch kein tendenzieller Rückgang des Photostroms mit zunehmender Belichtungsdauer; eine sekundäre Degradation ist demnach nicht vorhanden.

Die im Elektrolyten gelösten Iodmoleküle³ verleihen ihm eine tiefgelbe Farbe. Eine Entfärbung des Systems, bedeutet demzufolge nichts anderes, als ein sukzessives Verschwinden der Iodmoleküle. Da diese durch die Aufnahme der Elektronen an der Gegenelektrode für den Stromtransport in der Zelle verantwortlich sind, ist durch ihr Verschwinden mit einem völligen Zusammenbruch des Kurzschlußstroms zu rechnen. Bei einer Ausgangskonzentration des Iods von $0,05 \text{ mol/L}$ ist jedoch trotz einer wahrnehmbaren Entfärbung des Elektrolyten zunächst kein Rückgang des Kurzschlußstroms zu beobachten. Grund hierfür ist, daß der Stromtransport bis zu einem Schwellenwert von ca. $0,012 \text{ mol/L}$ Iod nicht beeinträchtigt wird [43]. Sinkt die Konzentration unter diese Schwelle ab, geht der Kurzschlußstrom sehr schnell unter linearem Verhalten auf Null zurück.

Eine entscheidende Frage ist nun, wie sich diese Degradation des Elektrolytsystems auf das Verhalten der photoinduzierten Degradation auswirkt. Dazu muß man sich vor Augen halten, daß mit Beginn des Rückgangs des Kurzschlußstroms eine neue Ausgangssituation in der Zelle geschaffen wird. Je weniger Strom durch den Elektrolyten transportiert werden kann, desto weniger Elektronen können von der TiO_2 -Schicht zum Rückkontakt gelangen. Geht der Stromfluß schließlich gegen Null, erreicht die Zelle gewissermaßen einen Gleichgewichtszustand mit offenen Klemmen. Die Elektronenkonzentration in der TiO_2 -Schicht hat dann einen konstanten maximalen Wert, was gleichbedeutend ist mit der Anhebung des Leitungsbands des TiO_2 auf die Höhe des Injektionsniveaus des Farbstoffes. Dies hat jedoch unweigerlich zur Folge, daß aus den angeregten Farbstoffmolekülen keine Injektion des Elektrons mehr erfolgen kann⁴. Die Farbstoffmoleküle verbleiben also bis zu ihrer Relaxation im angeregten Zustand. Für das in Abbildung

³Die Auflösung erfolgt unter Anlagerung von I^- zu I_3^- .

⁴Abgesehen von den durch Verlustprozesse aus dem Leitungsband verschwindenden Elektronen. Diese werden natürlich durch Injektion nachgeliefert; dies ist jedoch ein vergleichsweise geringer Teil.

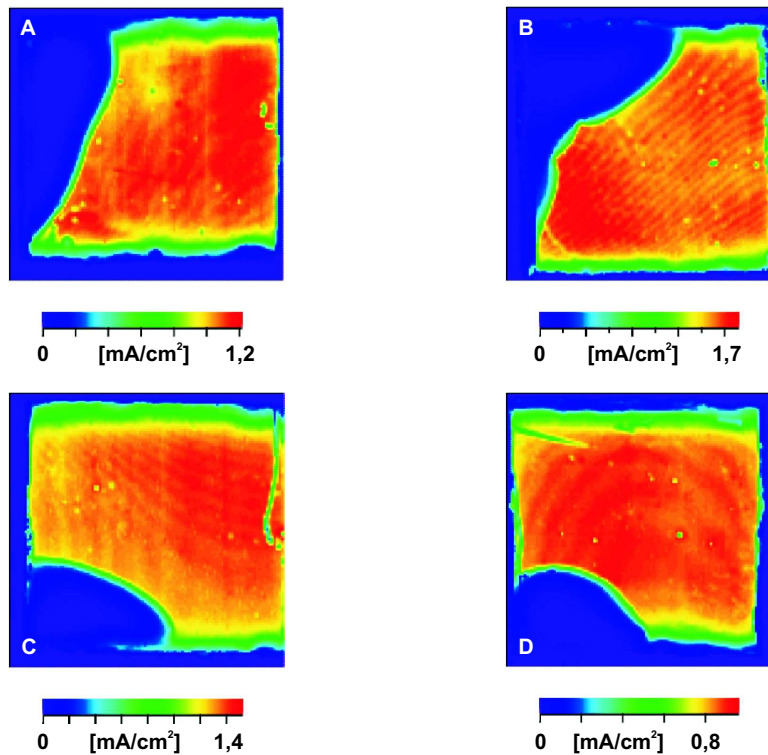


Abbildung 5.24: Zellserie von 4 Zellen, die nach 3626 Stunden (151 Tage) keinerlei photoinduzierte Degradation zeigen. Durch die Entfärbung des Elektrolytsystems bereits nach zwei Tagen Langzeitbelichtung war ab diesem Zeitpunkt fast kein Stromtransport mehr durch die Zelle möglich. Das Ergebnis zeigt, daß der angeregte Zustand des Farbstoffmoleküls, im Gegensatz zum oxidierten, sehr stabil ist. In allen Fällen ist eine starke Instabilität der Versiegelung zu erkennen.

Zellparameter: TiO_2 — T11(v); Verklebung — maschinell; Elektrolyt — Standard
 Meßparameter: He-Ne-Laser (633 nm); Auflösung — $100 \mu\text{m}$

2.5 auf Seite 23 gezeigte Funktionsprinzip der Zelle bedeutet dies, daß Prozeß 2 unterbunden wird und eine Relaxation über den Verlustmechanismus a erfolgen muß. Die Frage die sich daraus zwangsläufig ergibt, ist die nach der Degradation des angeregten Zustands. Da in der Phase des Rückgangs der Iodkonzentration vom Schwellenwert auf Null jedoch gemischte Zustände (sowohl S^+ als auch S^*) gegeben sind, läßt sich diese Untersuchung nur durchführen, wenn die Zelle bei offenem Stromkreis belichtet wird oder der Stromfluß aufgrund mangelnder I_2 -Konzentration von Anfang an unterbrochen ist.

Bei Zellen, deren Elektrolytsystem sich im Verlaufe der Langzeitbelichtung entfärbte, konnte immer wieder beobachtet werden, daß die resultierende photoinduzierte Degradation auffallend gering war. Dies ließ vermuten, daß die Degradation für den angeregten Zustand wesentlich langsamer vonstatten geht, als beim oxidierten Zustand. Da jedoch in keinem dieser Fälle der genaue Zeitpunkt der Entfärbung bekannt war, war eine präzise Aussage über das Verhalten des angeregten Zustands nicht möglich. Bei einer aus 4

Tabelle 5.1: Zellparameter der mit Maskenbelichtung untersuchten Zellen

Zellnummer	TiO ₂ -Schicht	Pt-Abscheidung	Befüllung	Versiegelung	LZBA
5.2	TK6 ^a (5 μm)	ESV — 10nm	kap	T	1
5.4	T1	ESV – 10nm	vak	T / +	1
5.11	FMF (9 μm)	TPA	kap	S	2
5.13-A	T8	TPA	vak	T	3
5.13-B	T11	TPA	vak	T	3
5.16	T11 (v)	TPA	vak	T / +	3
5.18-A/B	INAP (9 μm , SD)	ESV – 10nm	pump	S	3
5.21	IMRA (15 μm)	TPA	kap	S / +	3
5.24-A-D	T11 (v)	TPA	vak	S	3

^aTiO₂-Suspension von R. Rosenhauer [102] nach Variante A (siehe Kapitel 4.1.1.1 auf Seite 47) hergestellt.

analog hergestellten Zellen bestehende Reihe trat dann jedoch bereits nach einer Belichtungszeit von 2 Tagen eine vollständige Entfärbung des Elektrolytsystems auf. Diese Zellen wurden dennoch weiter mit einer Maske von 5 mm Durchmesser belichtet um die Degradation des angeregten Zustands zu untersuchen. Nach einer Belichtungszeit von 3626 Stunden (151 Tage) zeigte sich ein erstaunliches Ergebnis. Wie in Abbildung 5.24 zu sehen, wiesen die Zellen zwar Instabilität der Versiegelung auf, zeigten aber im lichtoffenen Bereich keinerlei Anzeichen einer photoinduzierten Degradation⁵. Dieses Ergebnis ist vor allem in Anbetracht der Tatsache, daß die Lebensdauern des oxidierten und des angeregten Zustands mit 60 bzw. 10 – 100 ns in derselben Größenordnung liegen (s. Kapitel 2.2.3), bemerkenswert. Die positive Ladung hat demnach eine enorme destabilisierende Wirkung auf das Farbstoffmolekül.

5.2.1.3 Zusammenfassung der Maskenbelichtungen

In Tabelle 5.1 sind die Herstellungsparameter aller beschriebenen Zellen zusammengefaßt. Die Schichtdicke der TiO₂-Schichten beträgt dabei, falls keine explizite Angabe gemacht wurde, 4,5 μm . Die Schichten der Zellen 5.18-A und 5.18-B wurden im Siebdruckverfahren (SD) hergestellt. Für alle anderen wurde die "doctor blade"-Technik verwendet. Zellen, bei denen vorgezogene TiO₂-Schichten verwendet wurden sind in der betreffenden Spalte mit einem (v) versehen. Die Platinabscheidung erfolgte durch Elektronenstrahlverdampfung (ESV) oder durch das in Kapitel 4.1.2 beschriebene thermische

⁵Die Aufzeichnung der Photostrombilder bleibt von der Degradation des Elektrolyten unberührt, da für diese Messungen, bedingt durch den kleinen Durchmesser des Laserstrahls, nur sehr geringe Photoströme durch die Zelle transportiert werden müssen (siehe Kapitel 3.1).

Abscheideverfahren (TPA). Bei dieser Abscheidung ist keine Schichtdicke angegeben, da hier keine homogene Schicht sondern katalytisch aktive Platinzentren entstehen [58]. Die Befüllung der Zellen erfolgte kapillar, mit der in Kapitel 4.1.4.2 beschriebenen Vakuumtechnik oder durch Pumpen. Die Verklebung von Gegenelektrode und Photoelektrode erfolgte in allen Fällen mit Surlyn. Bei den Zellen 5.2 und 5.4 geschah dies noch durch einen manuellen Pressvorgang. Die Versiegelung der Befüllungsöffnung wurde mit Hilfe von Torr Seal (T) oder Surlyn (S) vorgenommen. Bei manchen Zellen wurden die Klebeflächen zusätzlich mit Torr Seal versehen, um ein Eindringen von H_2O und O_2 zu verhindern (+). Der jeweils verwendete Langzeitbelichtungsaufbau (LZBA) ist in Kapitel 3.4.1 ab Seite 42 beschrieben.

Die Ergebnisse der Maskenbelichtungen sind in Tabelle 5.2 zusammengefaßt. Die beiden ersten Zellen 5.2 und 5.4 zeigten, im Vergleich zu der am Freiburger Materialforschungszentrum präparierten Zelle 5.11, eine sehr starke photoinduzierte Degradation. Ursache hierfür war die manuelle Verklebungstechnik, die bei diesen beiden Zellen angewendet wurde. Die dadurch bedingten höheren Temperaturen führten vermutlich zu einer erhöhten Ausdünstung eines flüchtigen Stoffes, welcher dann die Zersetzung des Farbstoffes katalysiert hat. Nach der Umstellung der Verklebungstechnik konnte auch für die Zellen eigener Präparation ein wesentlich stabileres Verhalten beobachtet werden. So zeigen die Beispiele 5.13–A und 5.13–B, nach einer Belichtungszeit von 677 Stunden, nur noch eine photoinduzierte Degradation von 14,1 bzw. 6,8 %. Als Grund für den großen Unterschied dieser beiden Zellen wurde die Verwendung verschiedener TiO_2 -Suspensionen vermutet. Eine Reproduktion des in Zelle 5.13–B erreichten Wertes gelang jedoch nicht. Die mit derselben Suspension hergestellte Zelle 5.16 zeigte bereits nach etwa der Hälfte der Belichtungszeit eine fast doppelt so große Degradation. Der einzige Unterschied dieser beiden Zellen lag in den Parametern der TiO_2 -Schicht. Beide Schichten wurden zwar zur gleichen Zeit hergestellt, bei Zelle 5.13–B erfolgte die Präparation jedoch im Anschluß an diese Herstellung, während bei Zelle 5.16 die fertige Schicht gelagert wurde (s. hierzu Kapitel 4.1.1.2). Da die Verwendung solcher vorgezogener Schichten jedoch keinen Einfluß auf die Stabilität einer Farbstoffsolarzelle hat [85] muß man vielmehr annehmen, daß geringfügige Unterschiede in der Beschaffenheit der TiO_2 -Schicht zu einem unterschiedlichen Degradationsverhalten führen. Eine Annahme die durch die Untersuchung der Zellen 5.18–A und 5.18–B ihre Bestätigung fand. Bei diesen Zellen zeigte sich sogar innerhalb derselben TiO_2 -Schichten ein unterschiedliches Degradationsverhalten. Die Abweichungen betragen 22,9 bzw. 17,0 % bezogen den Wert der maximalen photoinduzierten Degradation. Auch die im folgenden Kapitel gezeigten inhomogenen photoinduzierten Degradationserscheinungen belegen dieses Ergebnis.

Man kann von der Belichtung unter Laborbedingungen näherungsweise auf reale Nutzungsbedingungen im mitteleuropäischen Raum umrechnen. Dabei muß in Betracht gezogen werden, daß die Belichtung bei der Nutzung der Zellen im Freien nicht kontinuierlich (Tag/Nacht-Rhythmus) und die Intensität im Mittel deutlich geringer als 100 mW/cm^2 ist. Letzteres hängt vor allem vom Einstrahlungswinkel (AM-Faktor) und der durchschnittlichen direkten und diffusen Einstrahlung ab. Für den mitteleuropäischen Raum erhält man näherungsweise einen Faktor 5 [112]. Für die stabilste Zelle aus eigener Produktion ergibt sich damit eine photoinduzierte Degradation von 6,8 %, bei einer Belichtungszeit von ca. 4,6 Monaten. Eine höhere Stabilität konnte nur von

Tabelle 5.2: Ausmaß der Degradation für die mit Maskenbelichtung untersuchten Zellen. Um eine Aussage darüber machen zu können, ob die sekundäre Degradation makroskopisch ein ähnliches Ausmaß erreicht, wurde sie auch über die aufgenommenen Kennlinien bestimmt. Zur besseren Vergleichbarkeit der Zellen untereinander wurde die photoinduzierte Degradation zusätzlich auf 100 Stunden Belichtungszeit normiert.

Zellnummer	Belichtungsdauer [Stunden]	Sek. Degradation [%]		Photoinduzierte Degradation [%]	Normierte Degradation ^a [%/100 h]
		SMSC	SolSim ^b		
5.2	400			25–30	6,25–7,5
5.4 (re)	224	keine	nicht ermittelt	30,2	13,5
5.4 (li)	290		32,6	11,2	
5.11	250		16,7	11,5	4,6
5.13–A	677	44,0	37,5	14,1	2,1
5.13–B	677	27,0	22,6	6,8	1,0
5.16	336	keine	18,8	13,3	4,0
5.18–A (li)	1248	29,9	34,9	17,2	1,4
5.18–A (re)	1248			22,3	1,8
5.18–B (li)	1248	31,2	37,4	14,6	1,2
5.18–B (re)	1248			17,6	1,4
5.21	381		0,9	7,5	2,0
5.21	1529	keine	6,9	8,1	0,5
5.21	4190 ^c		nicht ermittelbar	12,7	0,3
5.24 A–D	3626	nicht ermittelbar		keine	0

^aEs sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die Degradation keinen linearen Verlauf nimmt (siehe Abbildung 5.6). Eine Extrapolation dieser Werte ist demnach nicht möglich; sie dienen lediglich der besseren Vergleichbarkeit der Zellen untereinander.

^bKennlinienmessung am Sonnensimulator. Dieser Wert beinhaltet daher auch makroskopisch bedingte negative Einflüsse auf den Stromtransport. Hier ist die Erhöhung des Innenwiderstands der Zelle z.B. durch Elektrolytdegradation oder nachlassende katalytische Aktivität an der Platinelektrode zu nennen.

^cGeschätzter Wert, da sich bei der Zelle während dieser Belichtungsphase bereits eine Entfärbung des Elektrolytsystems gezeigt hat (siehe Text).

der Zelle des IMRA Europe S.A. (Sophia Antipolis Cedex, Frankreich) erreicht werden. Hier zeigte sich, bezogen auf reale Nutzungsbedingungen, nach 10 Monaten eine photoinduzierte Degradation von 8,1 %. Im weiteren Verlauf der Belichtung dieser Zelle war jedoch eine Degradation des Elektrolytsystems zu beobachten. Mit der auf Seite 84 gemachten Abschätzung über das Verhalten des Photostroms, läßt sich aber eine maximale photoinduzierte Degradation von 12,7 % nach etwa 2 Jahren und 5 Monaten berechnen.

Der Verlauf der photoinduzierten Degradation ließ durch sein exponentielles Verhalten, wie in Abbildung 5.6 auf Seite 69 zu sehen, zunächst eine Reaktion erster Ordnung vermuten. Bei genauerer Betrachtung zeigte sich aber, daß die Degradation anfangs schneller und danach langsamer verlief. Auch eine Reaktion zweiter Ordnung konnte dieses Verhalten nicht ausreichend beschreiben. Dies zeigt deutlich, daß es sich um einen komplexen Reaktionsmechanismus handelt. Es ist in diesem Zusammenhang denkbar, daß es zu einer Sättigung kommt, wenn man sich vorstellt, daß ein bereits nach der Zellherstellung vorhandenes Edukt bei einer chemischen Reaktion verbraucht wird, und damit eine weitere Degradation auf diesem Reaktionsweg nicht mehr möglich ist. Dies konnte jedoch nicht verfolgt werden, da keine der Zellen eine derart lange Untersuchung erlaubte.

Die während der Untersuchungen der photoinduzierten Degradation immer wieder auftretende sekundäre Degradation war zunächst einmal überraschend, da nicht erwartet wurde, daß nicht belichtete Bereiche ebenfalls degradieren. Es stellt sich die Frage, warum sie bei manchen Zellen sehr stark war, während sie bei anderen überhaupt nicht in Erscheinung trat. So zeigte z.B. Zelle 5.13-A nach einer Belichtungszeit von 677 Stunden eine sekundäre Degradation von 43,4 %, während Zelle 5.21 auch nach einer Belichtungszeit von 6761 Stunden keinerlei sekundäre Degradation aufwies. Degradationen an der Gegenelektrode und im Elektrolytsystem können als Ursache ausgeschlossen werden, da für die SMSC-Messungen, wie bereits erwähnt⁶, nur sehr geringe Ströme im einstelligen μA -Bereich transportiert werden müssen. Wäre die Gegenelektrode oder der Elektrolyt nicht in der Lage solch geringe Ströme zu transportieren, dann wären bei einer Kennlinienmessung ebenfalls nur sehr geringe Ströme in diesem Bereich möglich. Dies ist jedoch bei keiner Zelle der Fall; die gemessenen Ströme liegen alle im mA-Bereich. Mit anderen Worten, der Elektrolyt und die Gegenelektrode sind nach wie vor in der Lage unverändert hohe Photoströme zu transportieren. Da es auch sehr unwahrscheinlich ist, daß sich die Transporteigenschaften für die Elektronen innerhalb der TiO_2 -Schicht verändert haben, ist die Ursache für die sekundäre Degradation an der TiO_2 -Oberfläche zu suchen. Hier gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten. Entweder ein Rückgang der Injektion oder eine Zunahme der Rekombinationsverluste, oder beides gleichzeitig. Als Ursache für eine weniger effiziente Injektion kommen dabei Veränderungen in Bezug auf die Adsorption der Farbstoffmoleküle an die TiO_2 -Oberfläche in Frage, welche sich ihrerseits auf die energetische Lage des Injektionsniveaus auswirken. Sinkt dies, wie in Abbildung 5.25 skizziert, unter die Bandkante des TiO_2 ab, kann keine Injektion mehr stattfinden. Die bedeutet unweigerlich, daß der gemessene Photostrom, sowohl bei der Kennlinienmessung als auch bei der SMSC-Messung absinkt, da nicht mehr alle absorbierten Photonen auch in die TiO_2 -Schicht injiziert werden können.

⁶Siehe hierzu Kapitel 3.1.

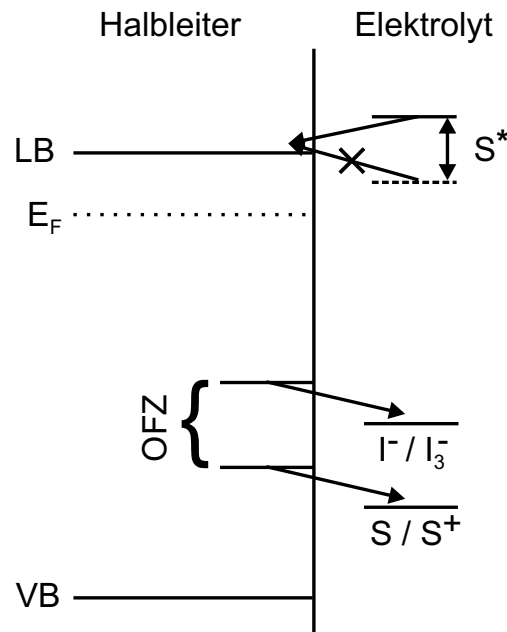


Abbildung 5.25: Mögliche Ursachen für das Auftreten der sekundären Degradation. Der geringere Photostrom könnte durch das Absinken des Injektionsniveaus des Farbstoffes unter die Bandkante des TiO_2 verursacht werden. Von dort kann keine Injektion des Elektrons mehr erfolgen. Gleichfalls kann aber auch die Ausbildung von Oberflächenzuständen (OFZ) auf dem TiO_2 innerhalb der Bandlücke zum Absinken der Photoströme führen, da solche Zustände erhöhte Rekombinationsverluste mit sich bringen.

Ist die Verschiebung des Injektionsniveaus und/oder die Ausbildung der Oberflächenzustände lokal unterschiedlich, erklärt dies gleichzeitig das Auftreten der inhomogenen Degradation. Das dort beobachtete Phänomen eines lokal begrenzten Anstiegs des Photostroms wäre dann bedingt durch die Anhebung der Injektionsniveaus über die Bandkante des TiO_2 .

Die Entstehung von Oberflächenzuständen innerhalb der Bandlücke des TiO_2 würde den Rückgang des Photostroms ebenfalls erklären. Von diesen Zuständen aus wäre dann, wie ebenfalls in Abbildung 5.25 skizziert, eine erhöhte Rekombination der Elektronen zu erwarten. Dabei ist sowohl eine direkte Reduktion des oxidierten Farbstoffes als auch eine Übertragung des Elektrons auf das Iod/Iodid-System denkbar. Vermutlich wird je nach Lage des jeweiligen Oberflächenzustandes beides auftreten. Für die Entstehung der Oberflächenzustände könnte eine Eindiffusion von Li^+ in das TiO_2 verantwortlich sein, wie man sie von Lithiumionenakkumulatoren kennt [107,113,114]. Auf diesen Punkt wird in Kapitel 5.3.2 auf Seite 109 genauer eingegangen. Um festzustellen, ob die Verschiebung des Injektionsniveaus oder die Ausbildung von Oberflächenzuständen für die sekundäre Degradation verantwortlich ist, sind weitere Untersuchungen nötig.

Kommen wir hier nochmals auf die photoinduzierte Degradation zurück. Wir waren bisher, vor dem Hintergrund der von *Grünwald und Tributsch* durchgeführten Untersuchungen [17], von einem chemischen Zerfall des Farbstoffmoleküls ausgegangen. Es

muß jedoch an dieser Stelle auch in Betracht gezogen werden, daß die angesprochenen Oberflächenzustände und das Absinken des Injektionsniveaus des Farbstoffes ebenfalls eine Erklärung für die beobachtete photoinduzierte Degradation liefern können. Stellt man sich vor, daß die Belichtung zumindest einen dieser beiden Vorgänge in der Weise unterstützt, daß sie innerhalb des belichteten Bereichs schneller ablaufen, so würde man dadurch genau dieselben Beobachtungen, nämlich einen stärkeren Rückgang des Photostroms in den belichteten Bereichen, machen.

Gegen diese Einschätzung sprechen jedoch die bei den Maskenbelichtungen mit Elektrolytdegradation gemachten Beobachtungen. Hier zeigte sich kein erhöhter Rückgang des Photostroms in den belichteten Bereichen, wie es der Fall sein müßte, wenn die eingestrahnten Photonen direkt an der Ausbildung von Oberflächenzuständen oder dem Absinken des Injektionsniveaus beteiligt wären. Dies wäre demnach allenfalls durch eine direkte Beteiligung des oxidierten Zustands des Farbstoffmoleküls zu erklären, da dieser ja in diesem Fall, durch die Verhinderung der Injektion, nicht auftritt. Dessen Beteiligung an der Ausbildung der Oberflächenzustände scheint jedoch eher unwahrscheinlich, da die positive Ladung relativ weit von der Oberfläche entfernt auf dem Farbstoff lokalisiert ist. Eine Beteiligung an der Absenkung des Injektionsniveaus scheint hier schon plausibler, da man sich durchaus vorstellen kann, daß hierbei im Laufe der Zeit eine Veränderung der Adsorption am TiO_2 erfolgen könnte.

Man kann also sagen, daß die Ergebnisse der Maskenbelichtungen auch durch ein Absinken des Injektionsniveaus erklärt werden könnten, wenn man voraussetzt, daß der oxidierte Zustand des Farbstoffmoleküls dabei eine Rolle spielt. Die photoinduzierte Ausbildung von Oberflächenzuständen scheint dagegen unwahrscheinlich.

Abschließend ist noch die Degradation der Zellen bei einer Lagerung im Dunkeln zu nennen. Diese steht zwar nicht in Zusammenhang mit den Maskenbelichtungen, konnte aber dabei erstmals beobachtet werden. So zeigte sich bei Zelle 5.4, nach einer Lagerung im Dunkeln für 4 Monate bei offenem Stromkreis, ein Rückgang des Photostroms um 65 %. Dieses Verhalten war auch bei allen anderen Zellen zu beobachten, die über einen längeren Zeitraum im Dunkeln aufbewahrt wurden. Hier sind z.B. 5 Zellen zu nennen, die aufgrund des Ausfalls eines Langzeitbelichtungsaufbaus für ca. 2,5 Monate dunkel und bei offenem Stromkreis gelagert wurden. Die danach erfolgte Messung der Kennlinien brachte einen Rückgang des Photostroms zwischen 52 und 66 % hervor. Ein deutlicher Beweis also, daß es sich hier um ein zellspezifisches und reproduzierbares Verhalten handelt. Obwohl dieses Degradationsphänomen nicht näher untersucht wurde, ist ein Zusammenhang mit den Vorgängen bei der sekundären Degradation, also der Ausbildung von Oberflächenzuständen bzw. dem Absinken des Injektionsniveaus des Farbstoffes, sehr wahrscheinlich. Auch dort war keine Lichteinwirkung notwendig, um diese Art der Degradation auszulösen.

5.2.2 Inhomogene photoinduzierte Degradation

Eine weiteres Indiz für die komplizierten Zusammenhänge innerhalb einer Farbstoff-solarzelle ist das teilweise auftretende inhomogene Degradationsverhalten. Bei diesen Untersuchungen wurde die gesamte Zellfläche einer Langzeitbelichtung unterzogen. Als

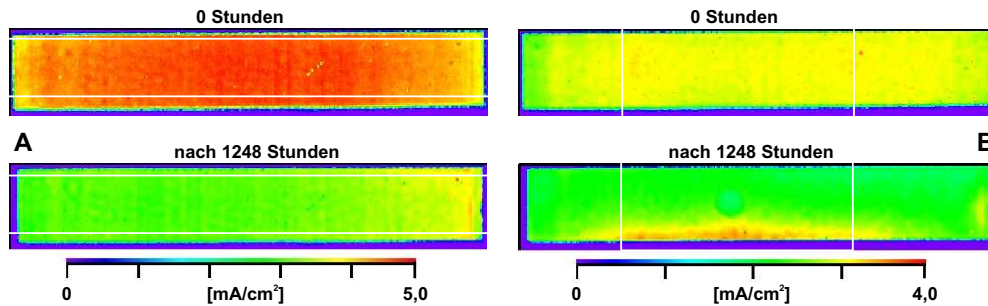


Abbildung 5.26: Zwei Beispiele für eine makroskopisch inhomogene Degradation:

Links: Während der Photostrom am rechten Rand der Zelle fast unverändert ist, fällt er im Rest der Zelle deutlich ab.

Rechts: Am unteren Rand der Zelle zeigt sich ein sehr stabiler Bereich, in dem der Photostrom sogar noch zugenommen hat.

Die weißen Linien markieren den Bereich der zur Mittelung für die Photostromprofile verwendet wurde.

Zellparameter: TiO_2 — Siebdruck (INAP, Gelsenkirchen); Verklebung — maschinell; Elektrolyt — Standard

Meßparameter: HeNe-Laser (633 nm); Auflösung — $100\ \mu\text{m}$

Ergebnis würde man einen gleichmäßigen Rückgang des Photostroms in allen Zellbereichen erwarten. Daß dies jedoch nicht immer der Fall ist, belegen die in Abbildung 5.26 dargestellten Photostrombilder. Sie zeigen zwei Zellen der bereits im vorherigen Kapitel 5.2.1.1 angesprochenen Serie von fünf äquivalenten Zellen. Die Herstellung ist demnach analog zu den Zellen 5.18–A und 5.18–B. Von beiden Zellen wurden SMSC-Aufnahmen vor der Langzeitbelichtung und nach 1248 Stunden gemacht. Bei der linken Zelle 5.26–A erkennt man am rechten Rand einen stabilen Bereich, indem sich der Photostrom kaum verändert, während sich im Rest der Zelle ein deutlicher Rückgang beobachten läßt. Die auf der rechten Seite abgebildete Zelle 5.26–B, zeigt einen solchen stabilen Bereich am unteren Rand. Hier ist der Photostrom sogar noch angestiegen, während er in der restlichen Zellfläche stark abgefallen ist.

Noch deutlicher wird dies anhand der in Abbildung 5.27 dargestellten Photostromprofile. Die Mittelung wurde über den in den Photostrombildern eingezeichneten Bereich vorgenommen. Im ersten Beispiel A erfolgte diese, wie zu sehen, fast über den gesamten Zellbereich. Im Profil ist zu erkennen, daß der Photostrom am rechten Rand nur unwesentlich geringer geworden ist, während er nach links hin deutlich abgenommen hat. Das Maximum der Degradation liegt etwa in der Mitte und erreicht einen Wert von über 32 %. Bei Zelle 5.26–B wurde, um das Degradationsverhalten deutlich zu machen, die Mittelung nicht wie üblich horizontal sondern vertikal vorgenommen. Im rechten Bereich des Profils⁷ zeigt sich eine ähnlich starke Degradation wie im vorherigen Beispiel. Sie erreicht hier einen Wert von 30 %. Im linken Bereich jedoch hat der Photostrom noch deutlich um etwa 10 % zugenommen. Eine Unterscheidung von photoinduzierter und sekundärer Degradation ist in diesem Fall aufgrund der vollständigen Belichtung nicht

⁷Im Photostrombild in Abbildung 5.26–B der obere Randbereich der Zelle.

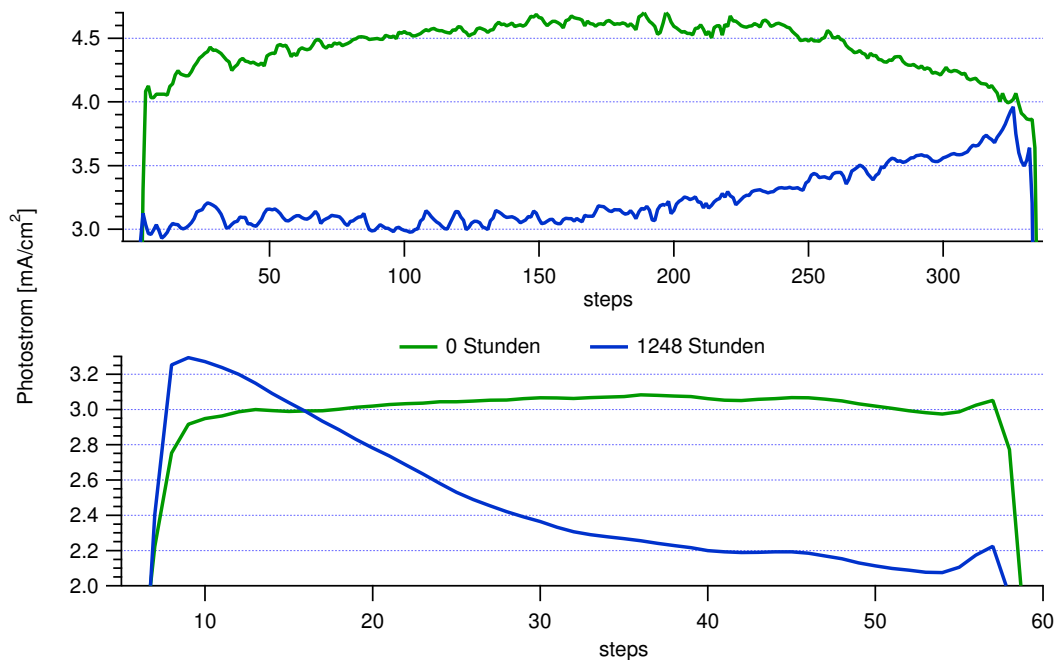


Abbildung 5.27: Photostromprofile der Zellen 5.26–A und 5.26–B. Im oberen Beispiel 5.26–A ist am rechten Rand eine nur geringfügige Degradation zu erkennen, während sie in der Mitte der Zelle über 32 % erreicht. Für das untere Beispiel 5.26–B ist am linken Rand (im Photostrombild unten) sogar ein Anstieg des Photostroms um ca. 10 % zu erkennen. Rechts ist die Degradation mit 30 % etwa so groß wie im obigen Beispiel.

mehr möglich.

Wie ist dieses Verhalten zu erklären? Ein Zusammenhang mit der im vorherigen Kapitel angesprochenen sekundären Degradation ist sehr wahrscheinlich. Die dortige Erklärung, durch eine Verschiebung des Injektionsniveaus des Farbstoffes und durch Oberflächenzustände innerhalb der verbotenen Zone des Halbleiters, kann auch das Phänomen der inhomogenen Degradation beschreiben (siehe Abbildung 5.25). Eine lokal unterschiedlich starke Ausbildung von Oberflächenzuständen, über die verstärkte Rekombinationsverluste möglich sind, macht beispielsweise verständlich, warum in manchen Zellbereichen der Photostrom stärker abfällt als in anderen. Auch die Verschiebung des Injektionsniveaus des Farbstoffes kann lokal unterschiedlich sein. Sinkt das Injektionsniveau unter die Bandkante des TiO₂ ab, kann dies ebenfalls zu einem Absinken des Photostroms führen. Andererseits ist es aber auch denkbar, daß das Injektionsniveau durch lokal begrenzte spezifische Umstände angehoben wird, was seinerseits zu einer Erhöhung der Anzahl injizierter Elektronen, und damit gleichzeitig zu einer Erhöhung des Photostroms führt, wie es in Abbildung 5.27 im unteren Profil links zu sehen ist. Zieht man in Betracht, daß nach der Zellherstellung eventuell existierende Oberflächenzustände verschwinden, so würde auch dies, in Folge geringerer Rekombinationsverluste, den Anstieg des Photostroms erklären. Das Phänomen eines ansteigenden Photostroms nach erfolgter Belichtung ist durchaus bekannt, wurde jedoch bisher nur bei Kennlinienmes-

sungen durch einen Anstieg des gesamten Photostroms der Zelle wahrgenommen [18,85]. Die Tatsache, daß die Zellen lokal begrenzt ein solches Verhalten zeigen ist neu.

Über die Entstehung der lokalen Unterschiede innerhalb der TiO_2 -Schichten kann bisher nur spekuliert werden. Klar ist, daß die Ursache an der TiO_2 -Oberfläche zu suchen ist. Der Elektrolyt würde alle lokalen Unterschiede durch Diffusion sofort ausgleichen und die geringen Photoströme bei der SMSC-Messung verhindern, daß die Gegenelektrode limitierend wirken kann. Wie aber sind die lokalen Unterschiede an der TiO_2 -Oberfläche zu erklären? Ruft man sich die Herstellung der TiO_2 -Schichten ins Gedächtnis zurück erscheint es auf den ersten Blick unwahrscheinlich, daß man hierbei lokale Unterschiede in die Zelle hineinbringen kann. Bei genauerer Betrachtung sind jedoch zwei Szenarien denkbar:

1. Homogenitätsverlust durch Alterung der TiO_2 -Suspension

Direkt nach der Herstellung ist die TiO_2 -Suspension homogen. Mit der Zeit ist aber, auch bei Lagerung unter kräftigem Rühren, zu erkennen, daß die Suspension Wasser ausscheidet. Diese Ausscheidung ist in Randbereichen, welche vom Rührer kaum erreicht werden, deutlich stärker. Es wurde zwar versucht solche Teile der Suspension nicht in die Zellherstellung einfließen zu lassen, ein vollständiger Ausschluß ist jedoch nicht zu garantieren. Es ist demnach möglich, daß hierdurch unterschiedliche Schichteigenschaften verursacht wurden⁸.

2. Lokal unterschiedlicher Wassergehalt beim Tempern der Schichten

Bei der Abscheidung von TiO_2 -Schichten aus einer frisch hergestellten TiO_2 -Suspension läßt sich beobachten, daß die Schicht unterschiedlich schnell abtrocknet. Selbst wenn man vor dem Tempern abwartet, bis die Schicht ein für das Auge einheitliches Aussehen hat, ist davon auszugehen, daß der Feuchtigkeitsgehalt lokal unterschiedlich ist. Dies könnte beim anschließenden Tempern bei 450°C einen entscheidenden Einfluß auf Beschaffenheit und Eigenschaften der Oberfläche haben.

Ein lokal unterschiedliches Degradationsverhalten ist für beide Szenarien denkbar.

5.2.3 Photostrommuster

Auch mikroskopisch zeigen die Zellen mitunter deutliche lokale Unterschiede bezüglich des Photostroms. Normalerweise würde man auch für höhere Auflösungen ein homogenes Photostrombild erwarten. Mitunter zeigen sich jedoch in Bereichen, die bei geringerer Auflösung homogen erscheinen, deutliche Unterschiede. Abbildung 5.28 zeigt die hochaufgelösten Photostrombilder von 3 unterschiedlichen Zellen. Bei Zelle 5.28-A ist das erwartete homogene Verhalten zu erkennen, während die Zellen 5.28-B und 5.28-C ein inhomogenes Verhalten aufweisen.

Bei Zelle 5.28-B handelt es sich um eine Zelle, bei der bereits nach der Abscheidung der TiO_2 -Schicht optisch ein inhomogener Kontakt zum FTO erkennbar war; die

⁸Dies ist mit ein Grund weshalb im späteren Verlauf der Arbeit vorgezogene TiO_2 -Schichten verwendet wurden (siehe Kapitel 4.1.1.1 ab Seite 47).

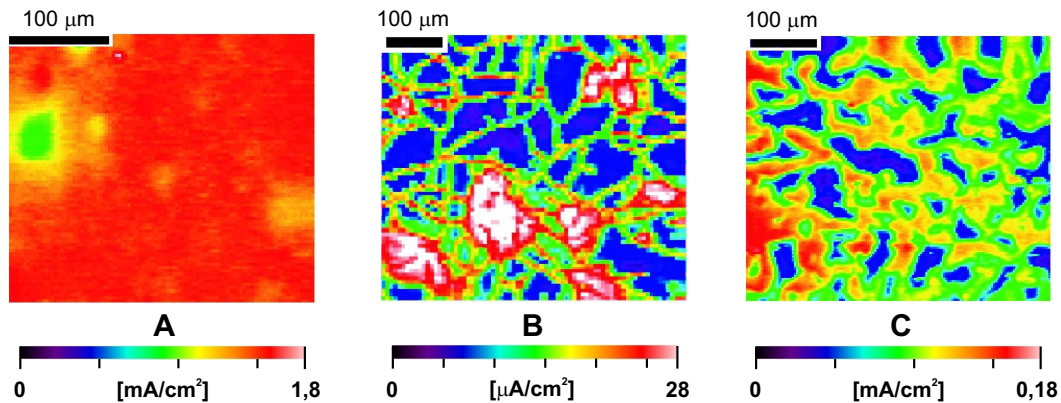


Abbildung 5.28: Hochaufgelöste SMSC-Aufnahmen zeigen, daß auch mikroskopisch deutliche Unterschiede im Photostrom vorkommen.

(A) — Zelle mit homogener Photostromverteilung; Auflösung $3\ \mu\text{m}$

(B) — Zelle mit Kontaktproblemen zwischen FTO-Glas und TiO_2 -Schicht, welche auch unter dem Mikroskop zu erkennen sind; Auflösung $10\ \mu\text{m}$ — $\eta = 0,5\ \%$

(C) — Zelle bei der unter dem Mikroskop keine Kontaktprobleme zu erkennen sind. Der Wirkungsgrad der Zelle verschlechterte sich während einer Lagerung im Dunkeln von 2 auf $0,5\ \%$; Auflösung $3\ \mu\text{m}$

Schicht erschien brüchig. Die Photostromaufnahme gibt dies ebenfalls wieder. In Bereichen, in denen der Kontakt zum FTO nicht ausgebildet ist, fließt dementsprechend kein Photostrom. Diese Bereiche sind auch unter dem Lichtmikroskop gut zu erkennen.

Zelle 5.28-C weist keinerlei Kontaktprobleme zum FTO auf. Dennoch zeigt das Photostrombild deutliche Inhomogenitäten, welche bei einer geringeren Auflösung nicht zu erkennen sind. Die Tatsache, daß Farbstoffsolarzellen bei längerer Lagerung im Dunkeln einen deutlichen Rückgang des Wirkungsgrades erleiden, wurde bereits angesprochen. Hier handelt es sich um eine solche Zelle, die vor Beginn der Lagerung noch einen Wirkungsgrad von $2\ \%$ hatte. Nach 5-monatiger Lagerung im Dunkeln betrug er schließlich nur noch $0,5\ \%$. Dies ist ein Rückgang um $75\ \%$. Ob diese Lagerung und die damit verbundene Degradation jedoch die Ursache für das inhomogene hochaufgelöste Photostrombild ist, kann leider nicht geprüft werden, da keine hochaufgelöste Aufnahme der Zelle vor der Lagerung gemessen wurde.

Auch herstellungsbedingte Photostrommuster lassen sich mit dem SMSC gut beobachten. Während Zellen, deren Schichten mit Hilfe der "doctor blade"-Technik hergestellt wurden keine regelmäßigen Muster aufweisen, zeigen Zellen deren Schichten per Siebdruck hergestellt wurden, meist ein charakteristisches Punktmuster, wie es in Abbildung 5.29-A zu sehen ist. Abbildung 5.29-B zeigt ein weiteres Punktmuster, welches von einer optischen Aufnahme derselben Zelle stammt. Trotz der undeutlicheren Konturen läßt sich klar erkennen, daß die beiden Muster identisch sind. Man kann daher vermuten, daß das Abscheideverfahren für signifikante Unterschiede in der Dicke der TiO_2 -Schicht verantwortlich ist. In den dickeren Bereichen wird dann eine größere Farbstoffmenge adsorbiert, was einerseits in einer höheren optischen Dichte und andererseits in höheren Photoströmen resultiert. Träfe diese Vermutung zu, so müßten die Profile des Pho-

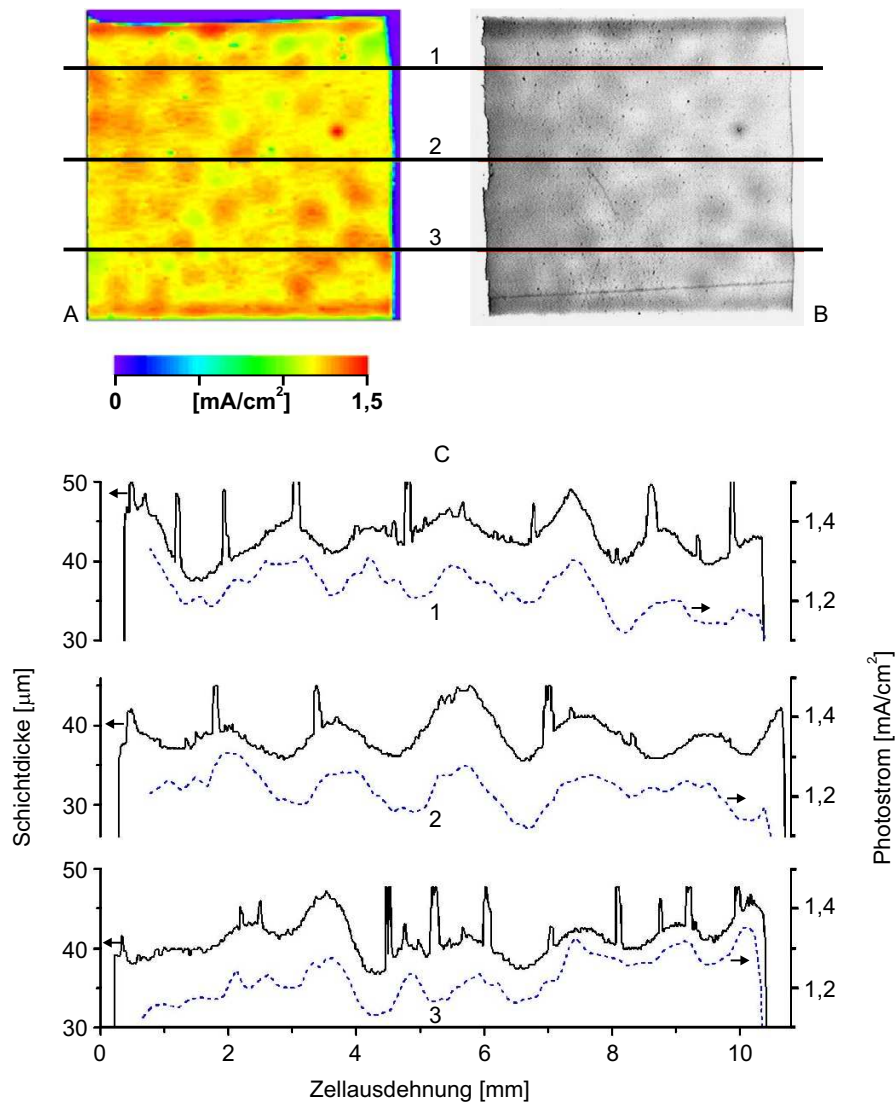


Abbildung 5.29: Photostrommuster einer Zelle deren TiO_2 -Schicht per Siebdruckverfahren hergestellt wurde (A). Dasselbe Muster lässt sich auch in einer optischen Aufnahme erkennen (B). Die Vermutung der Korrelation zwischen TiO_2 -Schichtdicke und Photostrom konnte durch die Auswertung dreier Profile bestätigt werden (C) [115].

tostroms mit den per Dektak gemessenen TiO_2 -Schichtdicken korrelieren. Abbildung 5.29-C zeigt die an drei verschiedenen Stellen aufgezeichneten Vergleichssequenzen. Sie zeigen in allen drei Fällen eine sehr gute Übereinstimmung.

5.2.4 Graukeilbelichtungen

Eine interessante Frage ist auch, ob die photoinduzierte Degradation proportional zur eingestrahlten Lichtintensität ist. Theoretisch ist dies zu erwarten, da eine höhere

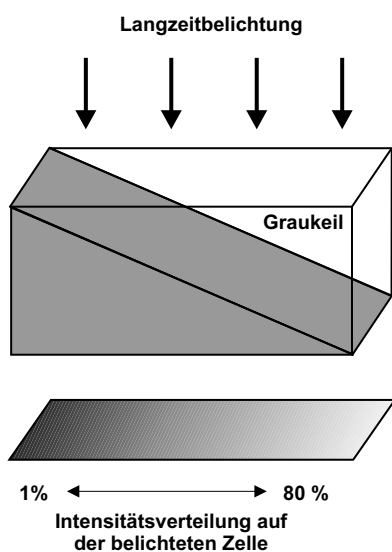


Abbildung 5.30: Prinzip der Graukeilbelichtung: Für die übliche Lichtintensität von 100 mW/cm^2 erhält man eine lineare Intensitätsverteilung zwischen 1 mW/cm^2 und 80 mW/cm^2 auf der Zelle.

Lichtintensität auch einen höheren Photostrom bedeutet⁹. Ein höherer Photostrom wiederum bedeutet, daß ein Farbstoffmolekül den Zyklus Anregung—Injektion—Reduktion dementsprechend häufiger durchläuft, was in gleichem Maße die Wahrscheinlichkeit einer Degradation erhöht. Es wurde jedoch auch die Vermutung geäußert, wonach bei einer genügend hohen Iodidkonzentration die Lichtintensität keinen Einfluß mehr auf eine eventuelle Degradation des Farbstoffes haben kann, da dessen Reduktion dann ein extrem schneller Prozeß ist [116]. Die hier verwendete Konzentration von $0,5 \text{ mol/L}$ wird dabei als mehr als ausreichend angesehen.

Auch diese Frage kann mit der Technik der ortsaufgelösten Photostrommessungen beantwortet werden. Hierzu ist es notwendig bei der Langzeitbelichtung einen linearen Gradienten bezüglich der Lichtintensität auf die Zelle abzubilden. Die geschah durch einen Graukeilfilter, wie er in Abbildung 5.30 dargestellt ist. Es handelt sich um einen Neutralfilter, der im sichtbaren Bereich eine Abschwächung des Lichtes ohne Änderung der spektralen Verteilung bewirkt. Der auf die Zelle projizierte Gradient hat bei diesem Filter einen linearen Verlauf zwischen 80 % und 1 %, was einer Belichtungsintensität von 80 bis 1 mW entspricht. Die restliche Zellfläche war während der Langzeitbelichtung durch eine Maske abgedunkelt.

Abbildung 5.31 zeigt das Ergebnis einer solchen Belichtung an zwei Beispielen, die jeweils 1248 Stunden belichtet wurden. Der durch die unterschiedliche Lichtintensität entstandene Verlauf der Degradation ist bereits im Photostrombild zu erkennen. Das darunter abgebildete Photostromprofil wurde wie üblich aus einer Mittelwertbildung über den im Photostrombild markierten Bereich gebildet. Es zeigt deutlich einen linearen Verlauf. Es fällt jedoch auf, daß er nicht genau mit den Grenzen des Graukeils übereinstimmt. Ursache hierfür ist wie schon bei den Maskenbelichtungen die stark diffuse Lichtverteilung des Langzeitbelichtungsaufbaus der zu dieser Belichtung verwendet wurde (LZBA 3). Dadurch gelangen einerseits von der optisch dichteren Seite des Grau-

⁹Der lineare Zusammenhang zwischen eingestrahelter Lichtintensität und Photostrom ist in Abbildung 5.7 auf Seite 69 gezeigt.

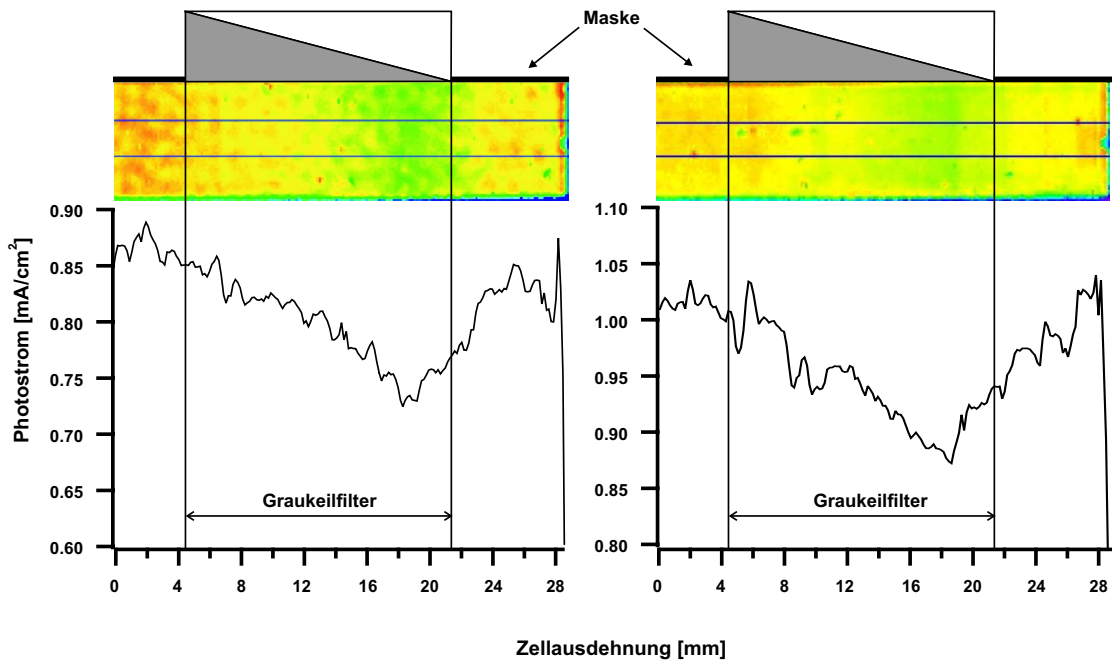


Abbildung 5.31: Die Ergebnisse der Graukeilbelichtungen zeigen deutlich einen linearen Verlauf mit zunehmender Lichtintensität. Dieser ist bereits im Photostrombild gut zu erkennen. Das darunter abgebildete Photostromprofil macht dies noch deutlicher. Die Tatsache, daß die Enden des Graukeils dabei nicht exakt mit denen des Photostromprofils übereinstimmen, ist im Text und in der folgenden Abbildung 5.32 erklärt [117].

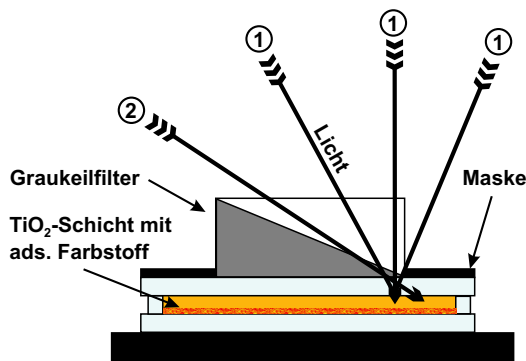


Abbildung 5.32: Abweichung von der linearen Intensitätsverteilung bei den Graukeilbelichtungen bei diffuser Lichteinstrahlung. Das Maximum der Intensität wird leicht verschoben (1) und gleichzeitig können Lichtstrahlen unter den eigentlich durch eine Maske abgedeckten Bereich vordringen (2).

keils her einfallende Lichtstrahlen bis unter den eigentlich durch ein Maske abgedeckten Bereich. Andererseits wird gleichzeitig das Maximum der Lichtintensität leicht zur Mitte hin verschoben. Für das optisch dichtere Ende spielen diese Effekte nur eine untergeordnete Rolle. Abbildung 5.32 veranschaulicht die gemachten Überlegungen.

Die Untersuchungen zeigen, daß auch bei Iodidkonzentrationen von $0,5 \text{ mol/L}$ die Degradation des Farbstoffes sich linear zur Lichtintensität verhält.

5.3 FTIR-Untersuchungen

Die bisher vorgestellten Untersuchungsergebnisse haben unterschiedliche Degradationsmechanismen zum Vorschein gebracht. Mit dem verwendeten SMSC konnte allerdings nur das Ausmaß der Degradation bestimmt werden. Über die Abläufe, im speziellen die chemischen Veränderungen, konnten keine Aussagen gemacht werden. Die Beantwortung dieser Fragen ist für die weitere Entwicklung der Farbstoffsolarzelle von großer Bedeutung, da man nur, wenn man die Degradationsmechanismen kennt, gezielt nach Lösungen zu deren Vermeidung suchen kann. Die FTIR-Spektroskopie bietet sich zur Untersuchung der chemischen Abläufe an, da es sich bei Farbstoff und Elektrolyt um organische Substanzen mit einem ausgeprägten infraroten Spektrum handelt. Bisher sind IR-Untersuchungen an Farbstoffen jedoch meist nur ex situ vorgenommen worden [118–127]. Um die Degradationsabläufe verfolgen zu können sind jedoch in situ-Untersuchungen von wichtiger Bedeutung. Da die verwendeten FTO-Gläser eine sehr hohe Ladungsträgerkonzentration und dadurch bedingt eine hohe IR-Reflektivität aufweisen, sind die Vorgänge innerhalb der Zelle nicht durch einfache Transmissionsmessungen zu bestimmen, weshalb spezielle Meßzellen entwickelt wurden. Fertigung und Aufbau dieser Zellen wurden bereits in den Kapiteln 4.2 und 3.2.4.3 beschrieben. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen vorgestellt.

5.3.1 ATR-Untersuchungen

In einer der wenigen in situ-Untersuchungen hatten *R. Grünwald und H. Tributsch* bereits 1997 Stabilitätsuntersuchungen mit Hilfe der ATR-Technik durchgeführt [17]. Sie detektierten dabei ein Reaktionsprodukt, welches eine IR-Absorption bei 2013 cm^{-1} aufwies. Auf der Basis dieser Untersuchungen schlugen sie letztendlich einen Ligandenabwurf des Farbstoffes, genauer gesagt den Abwurf eines bpca-Liganden, als Degradationsprozeß vor. Da das Reaktionsprodukt jedoch nicht dauerhaft detektierbar war, nahmen sie an, daß es nach erfolgter Abwurfreaktion in den Elektrolyten abdiffundiert. Dort wäre es dann, da die ATR-Technik nur die Detektion der Vorgänge bis wenige μm in die angrenzende TiO_2 -Schicht erlaubt, nicht weiter zu beobachten.

Kritisiert wurden diese Untersuchungen hauptsächlich aufgrund der Tatsache, daß sie nicht mit der üblichen Iodidkonzentration von $0,5\text{ mol/L}$, sondern mit deutlich geringeren Konzentrationen bis zu 10 mmol/L durchgeführt wurden [18]. Dies geschah im Zuge der Anpassung an die ebenfalls wesentlich geringeren Photoströme. Diese lagen, bedingt durch den hohen Widerstand des ATR-Kristalls, um den Faktor 1000 niedriger als bei "normalen" Farbstoffsolarzellen. Für die Rate der Produktbildung gilt jedoch [17]:

$$\frac{dP}{dt} = k \cdot \frac{j_{ph}}{[I^-]} \quad (5.3)$$

Um die Rate der Produktbildung konstant zu halten war es daher nötig, auch um den Faktor 1000 geringere Iodidkonzentrationen zu verwenden, was ca. $0,5\text{ mmol/L}$ entspricht. Bei diesen Konzentrationen war das Degradationsprodukt eindeutig detektiert worden. Es war jedoch auch zu beobachten, daß die Intensität der Bande mit zunehmender I^- -Konzentration geringer wurde.

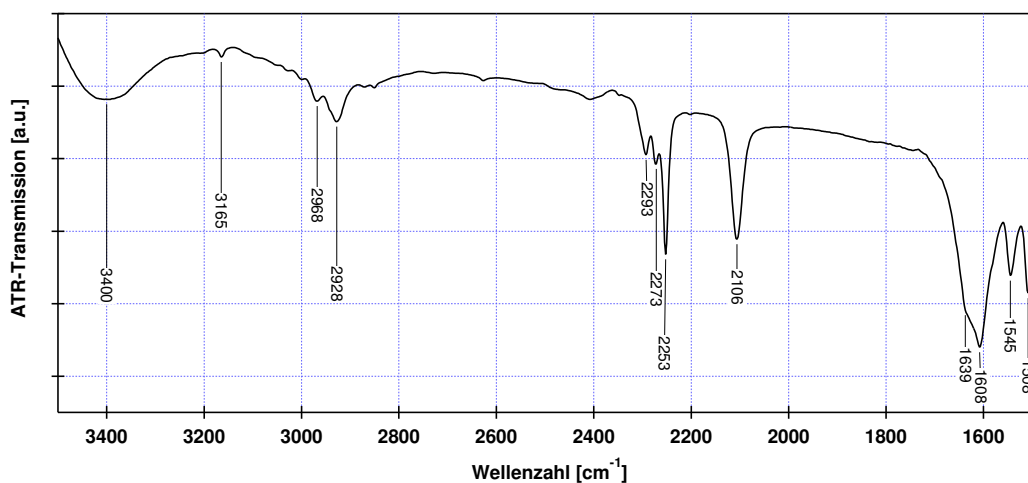


Abbildung 5.33: IR-Spektrum einer ATR-Farbstoffsolarzelle und dessen charakteristische Absorptionsbanden. Die Zuordnung der Banden findet sich in Tabelle 5.3.

An diesem Punkt knüpft die vorliegende Arbeit an. Durch ein Platingitter bzw. einen dünnen Platinfilm sollte eine Zwischenschicht eingeführt werden, welche einerseits die Ableitung der Elektronen übernimmt und somit die üblichen Photoströme im mA-Bereich ermöglicht, andererseits aber immer noch eine Detektion der in der angrenzenden TiO_2 -Schicht ablaufenden Vorgänge erlaubt. Es zeigte sich jedoch schnell, daß dies nicht möglich war, da bei einer zu dünnen Platinschicht bzw. bei der Verwendung eines Platingitters, die Leitfähigkeit nicht wesentlich erhöht werden konnte und mit dickeren Schichten das IR-Signal aufgrund der hohen Ladungsträgerdichte völlig verschwand. Hinzu kommt noch der Nachteil des begrenzten Transmissionsbereichs des Si-ATR-Kristalls, welcher eine Messung unterhalb von 1500 cm^{-1} nicht mehr erlaubte. Die Informationen, die aus der Auswertung solcher Spektren gewonnen werden können, sind also begrenzt. Letztendlich befinden sich nur zwei Absorptionsbanden des Farbstoffes innerhalb des detektierbaren Bereichs. Es sind dies die CN-Streckschwingung $\nu(\text{CN})$ des NCS-Liganden bei 2106 cm^{-1} und eine CH-Schwingung $\nu(\text{CH})$ bei 2928 cm^{-1} .

Abbildung 5.33 zeigt das Spektrum einer ATR-Farbstoffsolarzelle, welche mit einem Platingitter von 50 nm Dicke¹⁰ versehen war. Die Absorptionsbanden der Zellbestandteile sind gut zu erkennen, wohingegen der Photostrom immer noch im μA -Bereich lag. Neben den bereits angesprochenen Absorptionsbanden des Farbstoffes fällt vor allem das verstärkte Auftreten der Banden des *tert.*-Butylpyridin auf. Dies ist ein deutliches Indiz dafür, daß dieser, wie vermutet an der TiO_2 -Oberfläche adsorbiert wird. Außerdem sind noch die Hauptbanden des Acetonitrils, sowie des Wasser zu beobachten. Die Zuordnung erfolgte entweder über Vergleichsmessungen, deren Spektren im Anhang A dargestellt sind, oder mit Hilfe der Literatur. Tabelle 5.3 gibt die Zuordnung der Banden im einzelnen wieder.

Die ATR-Technik hat sich somit nicht als geeignet erwiesen, um die Zellvorgänge in

¹⁰Zur besseren Haftung des Platins wurden darunter 20 nm Chrom abgeschieden.

Tabelle 5.3: Zuordnung der IR-Absorptionsbanden bei den vorgenommenen ATR-Untersuchungen. Die Zuordnung erfolgte durch die in der Spalte Quelle angegebenen Referenzen. Die Form der Bande ist durch *s* (strong), *m* (medium), *w* (weak), *b* (broad) und *sh* (shoulder) näher spezifiziert.

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung	Quelle ^a	Wellenzahl [cm ⁻¹]
3400 (b)	$\nu(OH)$ — H-Brücken in H ₂ O	[128]	3600 - 3200
3165 (w)	$\nu(CH)$ — Acetonitril	A.3	3166
2968 (m)	$\nu(CH)$ — <i>tert.</i> -Butylpyridin	A.5	2965
2928 (m)	$\nu(CH)$ — Farbstoff	A.1	2925
2305 (sh)	$\nu(CN)$ — Acetonitril mit gelöstem LiI	A.4	2305
2293 (m)	$\nu(CN)$ — Acetonitril	A.3	2293
2273 (m)	$\nu(CN)$ — Acetonitril mit gelöstem LiI	A.4	2274
2253 (s)	$\nu(CN)$ — Acetonitril	A.3	2252
2106 (s)	$\nu(CN)$ — Farbstoff ads. an TiO ₂	A.2 / [126]	2106 / 2110
1639 (sh)	$\delta(H_2O)$ — Deformationsschwingung	[129]	1640
1608 (s)	<i>tert.</i> -Butylpyridin	A.5	1598
1545 (m)	<i>tert.</i> -Butylpyridin	A.5	1547
1508 (m)	<i>tert.</i> -Butylpyridin	A.5	1495

^aDie mit A.x bezeichneten Referenzen finden sich im Anhang A ab Seite 121.

situ zu beobachten. Aus diesem Grund wurden andere Techniken zu entwickelt, welche im folgenden beschrieben werden.

5.3.2 Untersuchungen mit Transmissionszellen

Wie bereits im vorhergehenden Kapitel beschrieben, fanden *R. Grünwald* und *H. Tributsch* ein Reaktionsprodukt mit einer Absorptionsbande bei 2013 cm⁻¹, von dem sie vermuteten, daß es in das Elektrolytssystem abdiffundiert. Ist dies der Fall, so sollte dieses Produkt dort zu beobachten sein. Einschränkend muß man dabei jedoch beachten, daß bei den dort durchgeführten Experimenten eine aus P25 (Degussa, Germany) hergestellte TiO₂-Schicht zum Einsatz kam. Es handelt sich dabei um ein Gemisch aus ca. 70 % Anatas und ca. 30 % Rutil mit einer Korngröße im Bereich von 25 nm. Auch das verwendete Elektrolytssystem wich von dem für die eigenen Messungen verwendeten ab. Anstelle von Acetonitril wurde Propylencarbonat als Lösungsmittel verwendet und statt Lithiumiodid kam Kaliumiodid zum Einsatz. Desweiteren wurde dem Elektrolyten noch 0,1 mol/L Tetrapropylammoniumperchlorat,

jedoch kein *tert.*-Butylpyridin zugesetzt [17].

Gleichzeitig stellte sich noch die Frage nach den Vorgängen bei der Entfärbung des Elektrolytsystems. Hier wurde, unter Einwirkung von Sauerstoff und Wasser, eine Disproportionierung des Iods zu Iodat und Iodid, nach der folgenden Reaktionsgleichung in Betracht gezogen:



Die Idee war deshalb, eine Zelle zu entwickeln, mit der eine *in situ*-Beobachtung des Elektrolytsystems vorgenommen werden konnte. Um dies zu ermöglichen wurden neben der TiO_2 -Schicht in beide FTO-Gläser IR-transparente Siliziumscheiben eingelassen. Der genaue Aufbau dieser Zellen ist in Kapitel 4.2.2 beschrieben.

Allgemein wird vermutet, daß der Wassergehalt im Elektrolyten einer Farbstoffso-larzelle Einfluß auf deren Degradationsverhalten hat. Es wurde deshalb eine Serie von 4 Transmissionszellen angefertigt, bei denen ein Wassergehalt von 0; 0,5; 1,0 und 3,0 Massen-% im Elektrolyten eingestellt wurde. Um einen eventuellen Einfluß des Titan-dioxids zu untersuchen, wurde eine zweite analoge Serie mit einer anderen TiO_2 -Charge produziert, so daß insgesamt 8 Zellen zur Untersuchung kamen. In der ersten Phase nach der Herstellung wurden die Zellen aus Mangel an einer Langzeitbelichtungsan-lage solcher Kapazität, 23 Tage dem natürlichen Tag/Nacht-Rhythmus durch eine offene Lagerung unterworfen. Nach dieser Zeit zeigte das Elektrolytsystem der Zellen Si 9 A und Si 9 B, mit einem Wassergehalt von 3,0 %, bereits eine starke bis vollkomme-Entfärbung, während alle anderen Zellen nur leicht oder gar nicht entfärbt waren. Ein deutliches Indiz also, daß ein höherer Wassergehalt im Elektrolyten zu einer be-schleunigten Degradation desselben führt. In der zweiten Phase wurden alle Zellen einer Langzeitbelichtung (LZBA 3) unterzogen. Dabei wurde erneut eine runde Maske mit einem Durchmesser von 5 mm verwendet. Hier zeigte sich nach 49 Tagen bereits eine vollständige Entfärbung fast aller Zellen. Einzig nicht vollständig entfärbt war Zelle Si 8 B mit einem Wassergehalt von 1,0 %. Warum der Elektrolyt dieser Zelle eine deutlich bessere Stabilität zeigt, obwohl sie einen relativ hohen Wassergehalt aufweist, ist un-klar. Nach einer Belichtungszeit von 84 Tagen war jedoch auch diese Zelle vollständig entfärbt. Ein Überblick über den Verlauf und der dazugehörigen Zellparameter ist in Tabelle 5.4 gegeben.

Es bleibt also festzuhalten, daß ein eindeutiger Beleg für einen direkten und alleinigen Zusammenhang der Elektrolytentfärbung mit dessen Wassergehalt nicht gegeben ist. Es ist jedoch anzunehmen, daß ein höherer Wassergehalt die Entfärbung beschleunigt. Die Tatsache, daß der Elektrolyt der Zelle Si 8 B mit einem Wassergehalt von 1,0 % die größte Stabilität aufwies, zeigt jedoch, daß weitere Faktoren einen diesbezüglichen Ein-fluß haben müssen. Auch hier ist, wie schon bei der photoinduzierten Degradation, ein kompliziertes chemisches Zusammenspiel der einzelnen Zellkomponenten zu vermuten.

Wie bereits erwähnt, spielt der tatsächlich transportierte Strom eine entscheidende Rolle für die photoinduzierte Degradation. Wir hatten gesehen, daß Zellen, bei denen kein Stromtransport stattfindet, auch keine photoinduzierte Degradation aufweisen (sie-he Kapitel 5.2.1.2). Die nach 61 Tagen angefertigten Photostrombilder bestätigen dieses

Tabelle 5.4: Zellparameter der Kombinationszellen und Verlauf der Elektrolytentfärbung mit zunehmender Belichtungsdauer.

Zelle	Wassergehalt [Massen-%]	TiO ₂ -Charge	Elektrolytfärbung nach		
			23 Tagen	49 Tagen	84 Tagen
Si 6 A	0	T11	++	--	--
Si 6 B		INAP	++	--	--
Si 7 A	0,5	T11		— ^a	
Si 7 B		INAP	++	--	--
Si 8 A	1,0	T11	+	--	--
Si 8 B		INAP	++	-	--
Si 9 A	3,0	T11	-	--	--
Si 9 B		INAP	--	--	--

++ keine Entfärbung / + leichte Entfärbung / - starke Entfärbung / -- vollkommene Entfärbung

^abereits kurz nach der Herstellung ausgetrocknet

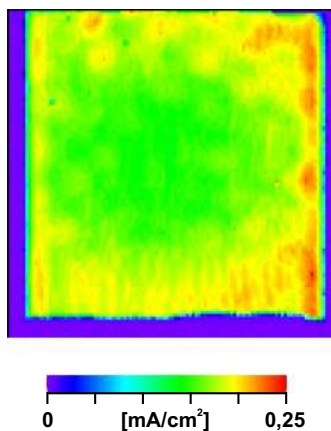


Abbildung 5.34: Photoinduzierte Degradation der Transmissionszelle Si 8 B. Nach einer Maskenbelichtung von 61 Tagen zeigt die Zelle eine max. photoinduzierte Degradation von 16 %. Trotz dieser Degradation ist kein Reaktionsprodukt bei 2013 cm^{-1} im Elektrolyten zu detektieren.

Zellparameter: TiO₂ — Siebdruck (INAP, Gelsenkirchen); Verklebung — maschinell; Elektrolyt — Standard

Meßparameter: He-Ne-Laser (633 nm); Auflösung — $100\text{ }\mu\text{m}$

Ergebnis erneut. So zeigten alle Zellen, deren Elektrolyt bereits nach 23 Tagen vollkommen entfärbt war, keine oder nur sehr geringe Degradation. Bei der nach derselben Zeitspanne noch gelb gefärbten Zelle Si 8 B konnte jedoch, wie in Abbildung 5.34 zu sehen, eine deutliche Degradation festgestellt werden. Die Auswertung der Photostromprofile ergab einen maximalen Wert von 16 %. Das Ausmaß der Degradation korreliert also, wie erwartet, mit dem Verlauf der Entfärbung.

Trotz dieser relativ deutlichen Degradation konnte weder bei dieser, noch bei allen anderen Zellen, im IR-Spektrum des Elektrolyten bei 2013 cm^{-1} eine Absorption beobachtet werden. Dies stellt die von R. Grünwald und H. Tributsch aufgestellte Vermutung, nach der ein entstehendes Reaktionsprodukt in den Elektrolyten abdiffundiert, in Frage.

Man könnte jedoch zunächst vermuten, daß die Konzentration des Reaktionsproduktes für eine Detektion zu gering ist. Um dies zu beurteilen, ist eine Abschätzung der theoretischen Konzentration des Produktes im Elektrolyten notwendig. Es gilt:

$$c_{Pr} = \frac{N_{Pr}}{V_{El} \cdot N_A} \quad (5.4)$$

c_{Pr}	Konzentration des Produktes im Elektrolyten
N_{Pr}	Anzahl der Produktmoleküle im Elektrolyten
N_A	Avogadro-Konstante ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
V_{El}	Elektrolytvolumen

Die Anzahl der Produktmoleküle N_{Pr} ergibt sich prozentual aus der Gesamtzahl der Farbstoffmoleküle N_{FS} im Degradationsbereich. Dieser kann, wie aus dem Photostrombild ersichtlich, bei einer Gesamtfläche der Zelle von 1 cm^2 , auf eine Kreisfläche mit einem Durchmesser von $0,8 \text{ cm}$ abgeschätzt werden. Es ergibt sich eine Fläche von ca. $0,5 \text{ cm}^2$, in der die mittlere Degradation etwa 10% beträgt; der Degradationsfaktor f_D beträgt somit $0,1$:

$$N_{Pr} = N_{FSM} \cdot f_D \quad (5.5)$$

N_{FSM}	Gesamtanzahl der Farbstoffmoleküle im Degradationsbereich
f_D	Degradationsfaktor ($f_D = 0,1$)

Die Gesamtanzahl der Farbstoffmoleküle N_{FSM} läßt sich bei der hier vorliegenden monomolekularen Belegung der TiO_2 -Oberfläche leicht berechnen. Sie ergibt sich aus dem Platzbedarf eines Farbstoffmoleküls A_{FSM} und der Oberfläche des Titandioxids A_{TiO_2} . Diese ist für nanokristalline TiO_2 -Schichten dieser Art und bei einer Dicke von $10 \mu\text{m}$, um etwa einen Faktor 1000 größer als die geometrische Oberfläche $A_{\text{TiO}_2}^g$ [130]. Bei den hier verwendeten Schichtdicken von $5 \mu\text{m}$ ergibt sich somit ein Flächenfaktor f_{Fl} von 500 . Der Platzbedarf des Farbstoffmoleküls beträgt ca. 100 \AA^2 [39]:

$$N_{FSM} = \frac{A_{\text{TiO}_2}}{A_{FSM}} = \frac{A_{\text{TiO}_2}^g \cdot f_{Fl}}{A_{FSM}} \quad (5.6)$$

A_{TiO_2}	TiO_2 -Oberfläche
$A_{\text{TiO}_2}^g$	geometrische TiO_2 -Oberfläche
f_{Fl}	Flächenfaktor
A_{FSM}	Platzbedarf eines Farbstoffmoleküls

Bei dem sehr geringen Zellvolumen von $1 \cdot 10^{-5} \text{ L}$ ($1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm} \times 50 \mu\text{m}$) ergibt sich die Konzentration des Produktes somit zu:

$$c_{Pr} = \frac{A_{\text{TiO}_2}^g \cdot f_{Fl} \cdot f_D}{A_{FSM} \cdot N_A \cdot V_{El}} \approx 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \quad (5.7)$$

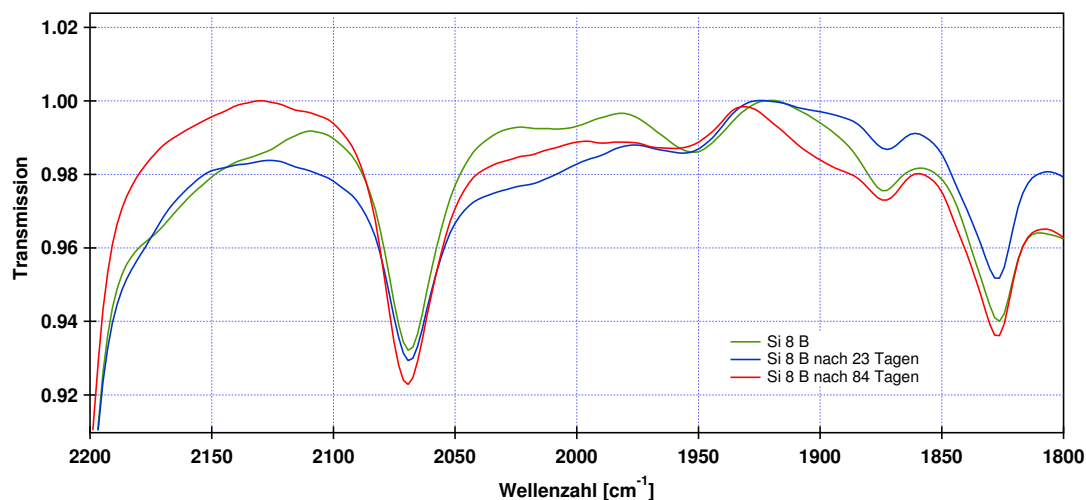


Abbildung 5.35: IR-Spektrum des Elektrolyten der Zelle Si 8 B im Bereich von 2000 cm^{-1} . Im Zeitraum der Maskenbelichtung zwischen 23 und 84 Tagen läßt sich keine Ausbildung eines Absorptionssignals bei 2013 cm^{-1} beobachten. Es zeigt sich zwar eine leichte Veränderung an dieser Stelle im Spektrum, welche jedoch eher auf eine geringer werdende Absorption hindeutet.

Aus den Untersuchungen von R. Grünwald und H. Tributsch geht auch hervor, daß die Intensität des detektierten Reaktionsproduktes nur unwesentlich schwächer ist als die der CN-Schwingung bei 2106 cm^{-1} . Bei einer Absorption solcher Intensität, ist es bei der berechneten Konzentration nicht möglich, daß eventuell vorhandene Bruchstücke des Farbstoffes unbeobachtet bleiben. Abbildung 5.35 zeigt das IR-Spektrum im Bereich um 2000 cm^{-1} . Man erkennt zwar leichte Veränderungen, eine signifikante Ausbildung eines Absorptionsspeaks bei 2013 cm^{-1} mit zunehmender Belichtungsdauer ist jedoch nicht zu erkennen. Dies wird vor allem deutlich, wenn man sich den Zeitraum, in dem die Maskenbelichtung stattgefunden hat, näher anschaut. So wird das Absorptionssignal zwischen der Messung nach 23 Tagen und der Messung nach 84 Tagen eher geringer. Es wächst jedoch in keinem Fall an, wie es sein müßte, falls das Degradationsprodukt im Elektrolyten vorhanden wäre. Folgende Erklärungen sind diesbezüglich denkbar:

1. Das Degradationsprodukt ist gar nicht entstanden.

Dies ist vor allem vor dem Hintergrund, daß bei Grünwald und Tributsch, wie bereits erwähnt, ein anderes Elektrolytssystem verwendet wurde, gut möglich. Das bei den Untersuchungen verwendete Lösungsmittel Propylencarbonat beispielsweise, wurde später allgemein nicht mehr verwendet, da es sich als instabil erwiesen hatte. Es kam zu einer Abspaltung von CO_2 [131]. Auch die Verwendung von Kaliumiodid anstelle von Lithiumiodid und der Zusatz von $0,1\text{ mol/L}$ Tetrapropylammoniumperchlorat zum Elektrolyten könnten eine Rolle gespielt haben. Es ist daher gut möglich, daß das damals detektierte Produkt unter dem Einfluß des speziellen Elektrolytensystems entstanden ist.

Da kein *tert.*-Butylpyridin verwendet wurde, ist es auch nicht auszuschließen, daß

die Entstehung des Degradationsprodukt, durch dessen Anwesenheit bei den eigenen Untersuchungen, verhindert worden ist.

2. Das Degradationsprodukt diffundiert nicht in den Elektrolyten ab.

Dies würde voraussetzen, daß die von *Grünwald und Tributsch* gemachte Annahme einer Abdiffusion des Degradationsprodukts in den Elektrolyten nicht richtig ist. Es würde sich dann aber die Frage stellen, warum das Absorptionssignal bei 2013 cm^{-1} verschwunden ist, wenn der Zellbetrieb gestoppt wurde. Auf der Basis dieser Beobachtung wurde ja die Annahme einer Abdiffusion gemacht.

3. Die Abdiffusion in den Elektrolyten ist mit einer chemischen Veränderung des Moleküls verbunden.

In diesem Fall wären, eine ausreichend starke IR-Absorption vorausgesetzt, in anderen Bereichen des Spektrums mit zunehmender Belichtungsdauer Veränderungen zu erwarten. Für den in Abbildung 5.35 gezeigten Bereich ist dies offensichtlich nicht der Fall. Auch in den übrigen Bereichen des von $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ aufgezeichneten Spektrums finden sich keine Veränderungen, die auf ein Degradationsprodukt schließen lassen.

Man muß also davon ausgehen, daß das von *Grünwald und Tributsch* gefundene Degradationsprodukt entweder nur mit den dort verwendeten Zellkomponenten auftritt, oder, daß keine Abdiffusion in den Elektrolyten stattfindet. Die Tatsache, daß kein Bruchstück des Farbstoffes im Elektrolyten nachgewiesen werden konnte, läßt jedoch auch noch eine andere Möglichkeit weiter offen. In Kapitel 5.2.1.3 ab Seite 88 hatten wir festgestellt, daß neben dem Zerfall des Moleküls auch ein Absinken des Injektionsniveaus des Farbstoffes für die Beobachtung der photoinduzierten Degradation verantwortlich sein könnte. Dies ist zwar eher unwahrscheinlich, ist aber, solange kein Nachweis eines Degradationsprodukts erbracht werden kann, nicht völlig auszuschließen. Um den Sachverhalt genau zu klären sind weitere Untersuchungen nötig. Eine Möglichkeit sind hierbei *in situ*-Untersuchungen, wie sie in Kapitel 5.3.3 vorgestellt werden.

Es lassen sich noch zwei andere interessante Phänomene beobachten. Zum einen zeigen sich zwei in Abbildung 5.36 dargestellte Absorptionsbanden im Bereich von 3500 cm^{-1} und bei 1639 cm^{-1} , die sich im Laufe der Zeit verändern. Es handelt sich dabei in beiden Fällen um eine H_2O -Absorption (siehe Tabelle 5.3), wobei die sehr breite Bande auf der linken Seite der bereits früher angesprochenen OH-Streckschwingung in H-Brücken zuzuordnen ist, während die Bande auf der rechten Seite durch die Deformationsschwingung von H_2O hervorgerufen wird. Anhand der Intensität dieser Banden läßt sich direkt auf den relativen Wassergehalt im Elektrolyten schließen. Während im ersten Verlauf bis 23 Tage nach der Zellherstellung eine Zunahme des Wassergehalts zu beobachten ist, nimmt dieser im weiteren Verlauf wieder deutlich ab; es wird also Wasser verbraucht, vermutlich in einer chemischen Reaktion. Von besonderem Interesse ist dabei, daß bei allen anderen Zellen dieser Serie, welche bereits zu einem frühen Zeitpunkt der Maskenbelichtung vollständig entfärbt waren, diese Beobachtung nicht gemacht werden konnte. Hier nahm der Wassergehalt beständig zu. Damit wird offensichtlich, daß die Abnahme des Wassergehalts nur bei intaktem Stromkreislauf auftritt, dieser also notwendig ist, damit die Reaktion ablaufen kann. Der Verbrauch des Wassers steht im Einklang

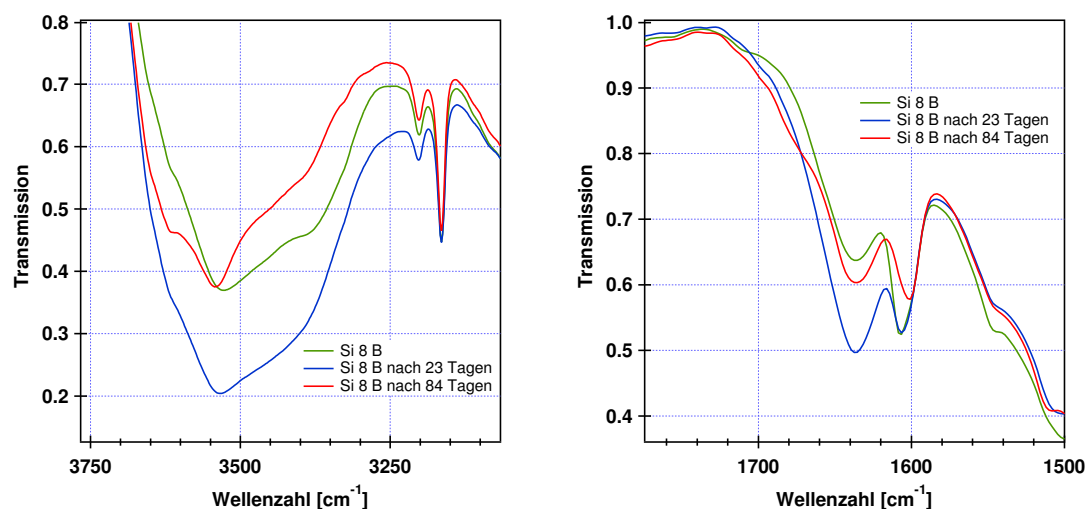


Abbildung 5.36: Verlauf der H_2O -Konzentration im Elektrolyten der Zelle Si 8 B. Links ist die OH-Streckschwingung der H-Brückenbindung dargestellt (sehr breite Bande um 3500 cm^{-1}), rechts die Deformationsschwingung von H_2O (1639 cm^{-1}). Ab der Herstellung bis zum Beginn der Maskenbelichtung nach 23 Tagen ist links und rechts eine Zunahme der Absorption und damit des Wassergehalts zu erkennen. Während der Maskenbelichtung sinkt die H_2O -Konzentration wieder ab. Man muß demnach davon ausgehen, daß in einer chemischen Reaktion Wasser verbraucht wurde.

mit der in Reaktionsgleichung 5.1 gemachten Vermutung, daß das Iod in einer Disproportionierungsreaktion zu Iodat und Iodid umgesetzt wird. Die Tatsache, daß, nach Herstellerangaben, auch das Eindringen von O_2 möglich ist, erhöht die Wahrscheinlichkeit für diese Reaktion. Eine entsprechende IR-Absorption im Bereich von 805 und 775 cm^{-1} [129] konnte zwar nicht gefunden werden, es besteht jedoch auch hier die Möglichkeit, daß das Iodat nach seiner Entstehung an der TiO_2 -Oberfläche adsorbiert wird. Auch diese Frage kann mit Hilfe von in situ-FTIR-Messungen, wie sie im nächsten Kapitel vorgestellt werden, untersucht werden.

Eine weitere interessante Beobachtung läßt sich im Bereich der CN-Streckschwingung des Acetonitrils im Bereich von 2220 bis 2320 cm^{-1} machen. Wie in Abbildung 5.37 zu erkennen, zeigt eine Referenzmessung des Elektrolyten ohne Lithiumiodid in diesem Bereich zwei Banden bei 2253 cm^{-1} und 2293 cm^{-1} . Nach der Zugabe des Lithiumiodid spalten sich diese auf und zwei neue Banden bei 2273 cm^{-1} und 2305 cm^{-1} entstehen, wobei letztere meist nur durch die Ausbildung einer leichten Schulter zu erkennen ist. Das gelöste Lithiumiodid führt also durch eine Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel Acetonitril zu einer Aufspaltung. Nach dem Einfüllen des Elektrolyten in die Zelle verschwindet diese Aufspaltung größtenteils wieder. Wie in der Abbildung zu erkennen, läßt sich die Absorption bei 2273 cm^{-1} nur noch als schwach ausgebildete Schulter erkennen, während die Absorption bei 2305 cm^{-1} fast gänzlich verschwunden ist. Beide nehmen im weiteren Verlauf der Belichtung weiter ab und sind nach 84 Tagen nicht mehr erkennbar.

Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung von *Liu et al.* Sie fanden einen Zusammenhang zwischen den Zellparametern Photospannung und Photostrom

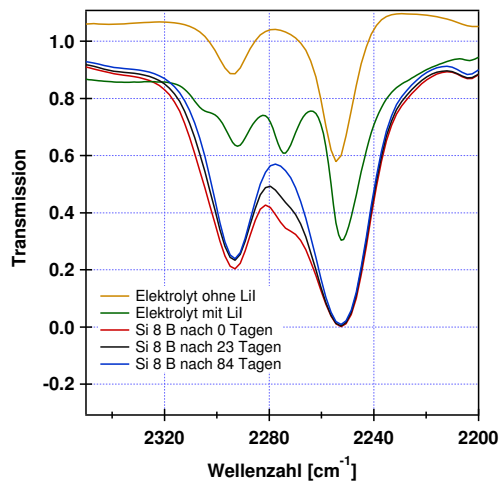


Abbildung 5.37: Aufspaltung der Absorption des Elektrolyten im Bereich der CN-Schwingung des Acetonitrils durch LiI. Nach dem Einfüllen des Elektrolyten in die Zelle verschwindet diese wieder. Die genaue Erklärung erfolgt im Text.

und dem verwendeten Alkaliion. Dies führten sie auf eine Adsorption bzw. Eindiffusion der Alkaliionen an der TiO_2 -Schicht zurück [67]. Die Eindiffusion spielt dabei nur für die kleineren Ionen Li^+ und Na^+ eine Rolle. Als Folge davon wäre im IR-Spektrum eine Abschwächung der Absorptionssignale bei 2273 cm^{-1} und 2305 cm^{-1} zu erwarten. Dies bedeutet, daß die in Abbildung 5.37 gezeigte Aufspaltung durch die Li^+ -Ionen hervorgerufen wird und anschließend durch deren Adsorption bzw. Eindiffusion wieder verschwindet.

Bekannt ist die Eindiffusion bzw. Interkalation von Li^+ in Verbindung mit Lithiumionenakkumulatoren. Dort wird momentan in der Regel Kohlenstoff als Anode verwendet. Ein Ersatz durch nanokristallines TiO_2 ist denkbar und daher Gegenstand von Forschungsaktivitäten [107, 113, 114], da man sich hiervon eine Steigerung der Kapazität erhofft. Beim Laden des Akkus interkalieren die Li^+ -Ionen in das nanokristalline TiO_2 und bilden dort unter Reduktion Li_xTiO_2 . Die Langzeitbelichtungsuntersuchungen hatten gezeigt, daß die Zellen oft auch einer sekundären Degradation in belichteten und unbelichteten Bereichen gleichermaßen unterliegen. Gleichzeitig war auch immer wieder zu beobachten, daß Zellen, die keinerlei Belichtung ausgesetzt waren, deutliche Degradation zeigten. Die hier aufgezeigte Eindiffusion der Li^+ -Ionen könnte dabei, unter Ausbildung von Oberflächenzuständen eine entscheidende Rolle spielen. Ob es dabei zur Bildung von Li_xTiO_2 kommt ist ebenso fraglich, wie der Auslöser für die Ausbildung der Oberflächenzustände. Da nicht alle untersuchten Zellen eine sekundäre Degradation zeigten, muß noch ein weiterer Zellparameter an der Ausbildung beteiligt sein.

5.3.3 Die Reflexionsmeßzelle

Nachdem eine Weiterentwicklung der ATR-Technik hin zu zellüblichen Photoströmen zur in situ-Untersuchung der photoinduzierten Degradation von Farbstoffsolarzellen nicht möglich war, und auch die Detektion eines Degradationsprodukts im Elektrolytssystem mit Hilfe der Transmissionszellen negativ verlief, wurde als weitere Untersuchungsmethode die Reflexionsmeßzelle entwickelt. Die Tatsache, daß bei den Untersuchungen des Elektrolytssystems kein Degradationsprodukt gefunden werden konnte, läßt vermu-

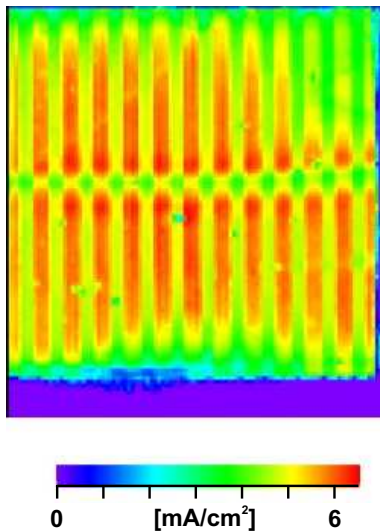


Abbildung 5.38: SMSC-Aufnahme der Reflektionszelle SiCE3. Sie zeigt hohe Photoströme von über 6 mA/cm^2 in den Bereichen in denen der Messstrahl an der Gegenelektrode reflektiert wird und dadurch die Lichtausbeute an der Photoelektrode erhöht. Damit wird klar, daß die Zelle mit den üblichen Photostromausbeuten arbeitet.

Zellparameter: TiO_2 — T11; Verklebung — maschinell; Elektrolyt — Standard

Meßparameter: He-Ne-Laser (633 nm); Auflösung — $100 \mu\text{m}$

ten, daß dieses an der TiO_2 -Schicht adsorbiert bleibt. Deshalb zielte die Entwicklung der neuen Zelle erneut, wie bei der ATR-Zelle, darauf ab, die Vorgänge an der TiO_2 -Schicht in situ beobachten zu können. Der entscheidende Unterschied ist jedoch, daß in diesem Fall nicht die Arbeitselektrode, sondern die Gegenelektrode durch einen Si-Wafer ersetzt wird. Dieser erlaubt dann durch eine nicht vollständige Platinierung (es wurde erneut ein Platingitter aufgebracht) das Eindringen eines IR-Strahls in die Zelle, die Reflexion an der Arbeitselektrode und die anschließende Detektion des aus der Zelle austretenden Strahls. Eine ausführliche Beschreibung zu Aufbau und Funktion findet sich in Kapitel 4.2.3 ab Seite 58.

Es müssen nun zwei konkurrierende Forderungen erfüllt werden. Zum einen muß der Si-Wafer derart platinieren werden, daß eine ausreichend große Fläche die nötigen Stromaustauschdichten gewährleistet. Zum anderen muß möglichst viel Fläche des Wafers frei bleiben, um viel infrarotes Licht durch die Zelle schicken zu können. Nur so erhält man ausreichend starke und damit auswertbare Absorptionssignale. Die entscheidende Frage war also zunächst, ob ein solcher Kompromiß gefunden werden kann. Ist es mit diesem Zelldesign möglich, einerseits hohe Photoströme zu erhalten und andererseits gleichzeitig in situ FTIR-Untersuchungen durchzuführen?

In diesem Zusammenhang spielt natürlich auch die Dicke der Zelle eine entscheidende Rolle, da das IR-Signal umso mehr abgeschwächt wird, je länger der Weg durch den Elektrolyten ist. Dieser Parameter ist aber unmittelbar durch die Dicke der Surlyn-Klebefolie bestimmt. Beim Bau der ersten Zellen wurde hier noch eine Folie mit der üblichen Dicke von $60 \mu\text{m}$ verwendet. Da die Folie beim Pressvorgang noch ca. $10 \mu\text{m}$ verliert, ergibt sich letztendlich ein Zellraum von $50 \mu\text{m}$ Dicke. Die am Sonnensimulator gemessenen Photoströme dieser Zellen entsprachen den üblichen Werten. Sie lagen zwischen 4 und 5 mA/cm^2 . Die Intensität des auf dem MCT-Detektor ankommenden FTIR-Signals war jedoch äußerst gering. Es stellte sich heraus, daß die Klebefolie auch in einer Dicke von $30 \mu\text{m}$ erhältlich ist. Damit konnte bei gleichbleibenden Photoströmen eine deutliche Erhöhung des IR-Signals am Detektor erreicht werden.

Zu den erreichten Photoströmen ist einschränkend zu sagen, daß sie bedingt durch das

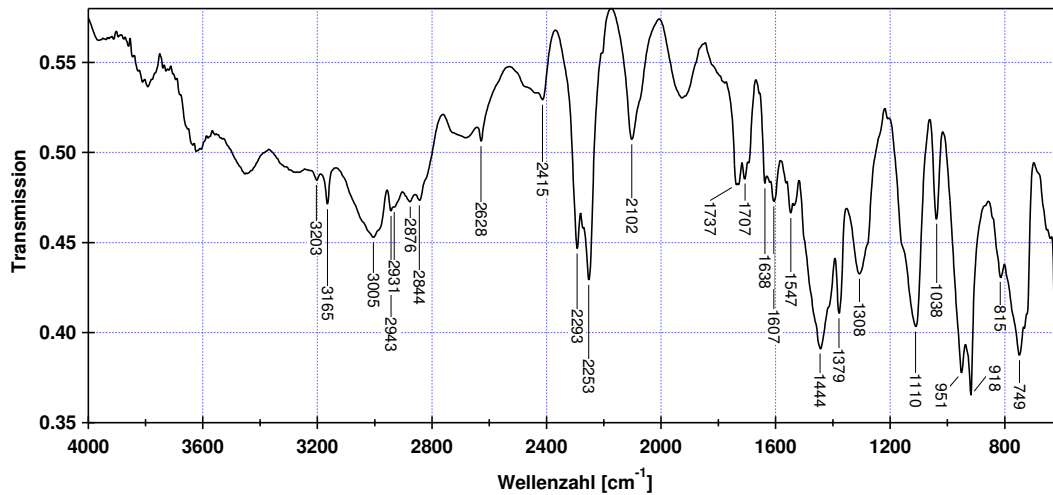


Abbildung 5.39: FTIR-Übersichtsspektrum einer Reflexionsmeßzelle.

auf dem Wege der Elektronenstrahl-Verdampfung abgeschiedene Platin an der Gegenelektrode etwas höher liegen als in Zellen, bei denen die Platinierung der Gegenelektrode mit Hilfe der thermischen Abscheidung aus $[\text{H}_2\text{PtCl}_6]$ vorgenommen wurde. Dies liegt darin begründet, daß die ESV-Platinschichten in der hier vorliegenden Dicke von 50 nm als Spiegel wirken. Dieser Effekt läßt sich auch sehr schön an den SMSC-Aufnahmen der Zelle in Abbildung 5.38 beobachten. Das Platingitter, das auf die Gegenelektrode aufgedampft wurde, läßt sich im Photostrombild exakt ab. Warum sich in der Mitte der Zelle, von links nach rechts, eine Linie mit geringerem Photostrom abbildet, ist nicht klar.

Das FTIR-Spektrum der Zelle im Bereich des MIR ist in Abbildung 5.39 gezeigt. Als erstes fällt der gegenüber dem ATR-Spektrum ausgedehnte Transmissionsbereich auf. Während die ATR-Technik nur eine Aufzeichnung der Spektren bis ca. 1500 cm^{-1} erlaubte, kann hier problemlos bis zu einer Wellenzahl von 600 cm^{-1} und noch darunter gearbeitet werden. Dies ist ein entscheidender Vorteil, nicht nur für das Auffinden von Degradationsprodukten, sondern auch zur in situ-Untersuchung anderer Zellvorgänge. Im weiteren zeigt sich eine deutliche Absorption bei einer Wellenzahl von 2102 cm^{-1} , welche sich eindeutig der CN-Streckschwingung des Farbstoffes zuordnen läßt. Dies macht deutlich, daß es mit dieser Zellkonstruktion möglich ist, den Farbstoff und damit auch eine eventuelle Degradation desselben zu beobachten. Auch alle anderen durch das Elektrolytssystem hervorgerufenen Absorptionen lassen sich im Spektrum beobachten. Dabei ist bei der Verwendung von noch dünneren Klebefolien, oder durch die Herstellung von Zellen mit einer größeren TiO_2 -Schichtdicke, eine weitere Verbesserung der Intensität der Absorptionssignale zu erwarten, da dann der Weg des IR-Strahls durch das Elektrolytssystem weiter verkleinert werden kann. Dieser beträgt bei den aktuellen Zellparametern von $5\text{ }\mu\text{m}$ TiO_2 -Schichtdicke und ca. $20\text{ }\mu\text{m}$ Zelldicke immer noch mindestens $30\text{ }\mu\text{m}$. Berücksichtigt man, daß der Strahl sich schräg durch das Medium bewegt (siehe Abbildung 4.6 auf Seite 58), ist ein noch größer Wert zu erwarten.

Eine eingehendere Auswertung des Spektrums soll hier nicht stattfinden, da an dieser Stelle nur gezeigt werden soll, daß diese Technik geeignet ist um die Degradationsvorgänge zu untersuchen. Ein Vergleich mit den im Anhang A gezeigten Referenzspektren ermöglicht jedoch die Zuordnung der Peaks.

Alles in allem ist es also gelungen eine Zelle zu entwickeln, die einerseits mit Strömen im mA-Bereich operiert und andererseits eine *in situ*-Beobachtung der Vorgänge an der Photoelektrode erlaubt. Dies ist als ein entscheidender Schritt hin zur Aufklärung der Degradationsvorgänge bei Farbstoffsolarzellen zu werten. Es gilt nun, diese Zellen einer Langzeitbelichtung zu unterziehen und die entstehenden Degradationsprodukte zu identifizieren. Dies wurde auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit versucht. So wurde die in Abbildung 5.38 gezeigte Zelle einer Langzeitbelichtung mit einer Maske von 5 mm Durchmesser unterzogen. Es zeigten sich dabei bereits nach kurzer Zeit Undichtigkeiten. Der Elektrolyt entwich aus der Zelle. Auch eine Erhöhung der Temperatur bei der Verklebung brachte keine Verbesserung. Der Elektrolyt entwich auch hier sehr schnell aus den Zellen. Der Schwachpunkt ist hierbei die Haftung des Surlyns mit dem Silizium bzw. mit dem darauf abgeschiedenem Platin. Würde es gelingen, diese entscheidend zu verbessern, stünde den *in situ*-IR-Untersuchungen der Photoelektrodenvorgänge nichts mehr im Weg. Der zeitliche Rahmen der vorliegenden Dissertation erlaubte dies jedoch nicht mehr.

