

Ergebnis

Bei einer Injektionszelle mit einer im Siebdruckverfahren aufgetragenen TiO_2 -Schicht wurde in bildgebenden Photostrommessungen mit dem SMSC ein fleckiges Muster verschieden hoher Photoaktivität abgebildet. Es stimmt mit dem Muster eines in Transmission aufgenommenen Videobildes der TiO_2 -Schicht überein.

Der Vergleich von Photostromprofilen, ausgelesen aus den SMSC-Photostrombildern, mit Schichtdickenprofilen, die mit einem Step-Profilometer gemessen wurden, zeigte eine weitestgehende Übereinstimmung der Form beider Profiltypen. Das Muster in der Photostromaufnahme wurde damit durch die Dickenschwankungen der Absorberschicht von $3,5\ \mu\text{m}$ bis $5\ \mu\text{m}$ hervorgerufen. Der Photostrom ist proportional zur Schichtdicke.

Die maximal mögliche Photostromdichte könnte bei dieser Zelle durch eine dickere TiO_2 -Schicht vergrößert werden, wahrscheinlich würde dabei auch der Wirkungsgrad anwachsen.

10.5 Degradationsuntersuchungen

Der wichtigste Aspekt der Untersuchungen an Injektionssolarzellen war die Frage nach ihrer Langzeitstabilität. Mit orts aufgelösten Photostrommessungen konnten bei Langzeitbelichtungen über knapp ein Jahr, entgegen der nach bisheriger Auffassung erwarteten Stabilität [180], Veränderungen des Elektrolyten, der Absorberschicht und des Platinrückkontaktes beobachtet und voneinander getrennt werden.

Besonders interessant sind die Experimente an einem Modul (IN-Modul) aus fünf Solarzellen, an denen verschiedene Effekte zu beobachten sind. Es wurde von einem anderen Forschungsinstitut erhalten, das diese Module schon in größerem Maßstab herstellt. Diese wurden wiederholt im Sonnensimulator⁴ belichtet, und es wurden von ihnen unter genau gleichen Bedingungen orts aufgelöste Photostromaufnahmen angefertigt.

In Abb.10.7 wird ein Gesamtüberblick über die an diesem Modul während eines Zeitraums von 282 Tagen beobachteten Änderungen der einzelnen Zellen gegeben. Später wird auf die einzelnen Effekte getrennt eingegangen.

Die fünf Zellen wurden für 158 Tage mit simuliertem Sonnenlicht unter Kurzschluß belichtet, anschließend wurde nach weiteren 121 Tagen der Lagerung im Dunkeln eine Kontrollmessung gemacht. Die fünf orts aufgelösten Photostromaufnahmen der fünf einzelnen Zellen des Moduls wurden nacheinander zu den angegebenen Zeitpunkten unter den gleichen Bedingungen aufgenommen. Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen wurden sie so skaliert, daß die gemeinsame Skala von 0 bis $4,5\ \text{mA}/\text{cm}^2$ verwendet werden kann.

Die als Bezeichnungen verwendeten Zellnummern sind links oben in Abb.10.7 neben die Zellen in der ersten, noch vor dem Belichtungsexperiment aufgenommenen, Photostromaufnahme eingetragen. Die Aufnahmen der Zellen wurden, um Platz

⁴Sonnensimulator Typ STF-4; Solaronix SA, Aubonne, Schweiz.

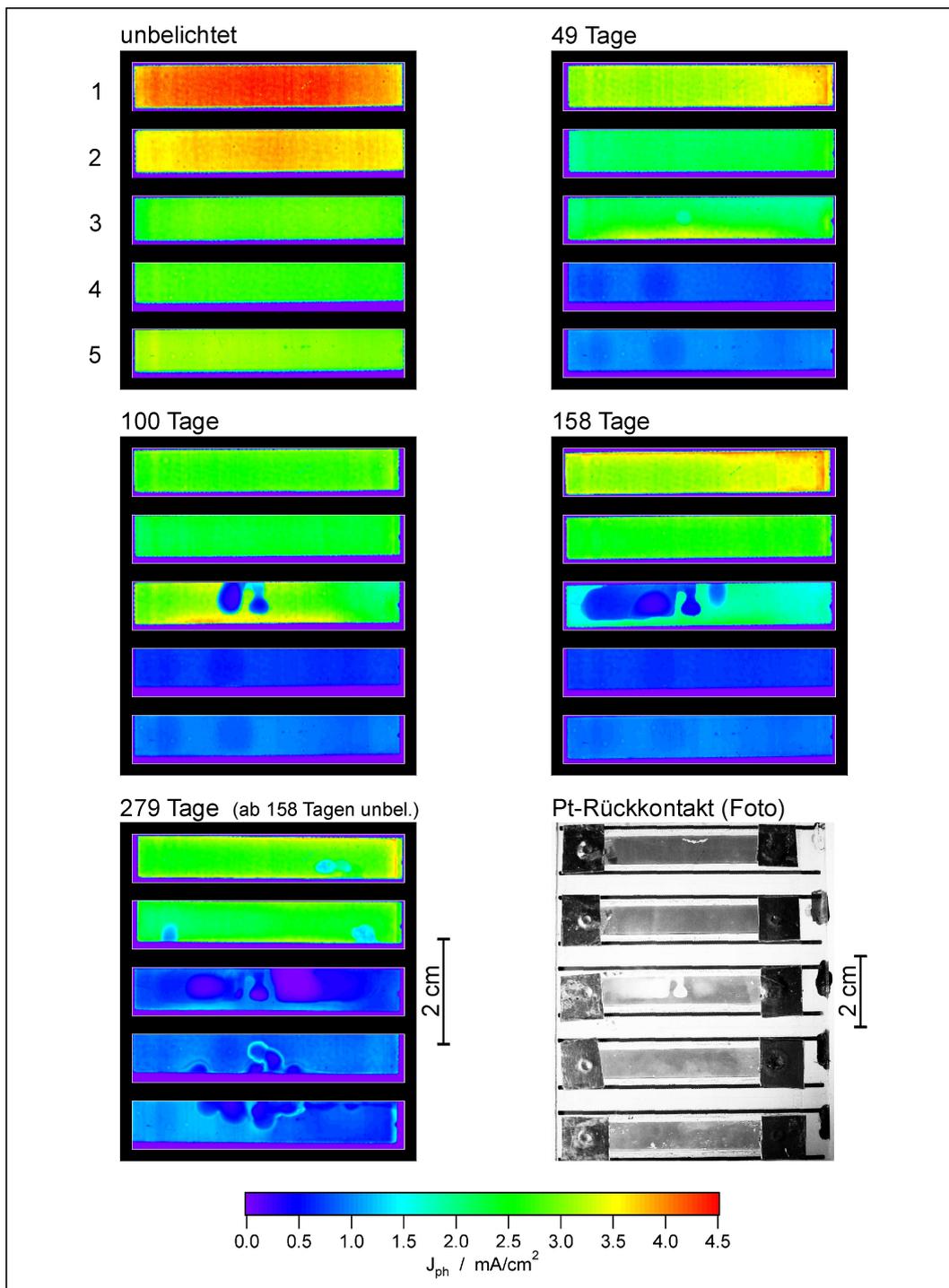


Abb. 10.7: Photostromaufnahmen der fünf Zellen eines Moduls während eines Langzeitbelichtungsexperimentes mit simuliertem Sonnenlicht. Foto der Rückkontakthälfte in Transmission nach Ende des Belichtungsexperimentes. Auflösung der Platinierung im Bereich eines Luft Eindringens bei Zelle 3. Die Zellen 1 bis 3 wurden ganzflächig belichtet, Zellen 4 und 5 durch Lochmasken und Graukeilfilter. (Photostromaufnahmen: Lichtintensität $I_{\text{Licht}} 100 \text{ mW/cm}^2$, Laserspotdurchmesser $\varnothing_{\text{spot}} 200 \mu\text{m}$, Scanschritt $l_{\text{step}} 150 \mu\text{m}$)

zu sparen, etwas zusammengerückt, wie der Vergleich mit der die tatsächliche Lage wiedergebenden photographischen Abbildung der Platinrückkontakte der Zellen, in Abb.10.7 rechts unten, zeigt.

Vor Beginn der Belichtung besitzen alle Zellen eine sehr gleichmäßige lokale Photostromverteilung, sind aber schon jetzt deutlich verschieden photoaktiv. Zelle 1 weist mit rund $4,5 \text{ mA/cm}^2$ den höchsten Photostrom auf gefolgt von Zelle 2 mit $3,8 \text{ mA/cm}^2$ und den Zellen 3 bis 5 im Bereich von $2,5$ bis $3,0 \text{ mA/cm}^2$.

Die Zellen 4 und 5 wurden mit jeweils einer schwarzen Pappmaske abgedeckt, in die zwei kreisförmige Löcher, sowie eine rechteckige Öffnung geschnitten waren. Die rechteckige Öffnung wurde mit einem Graukeilfilter abgedeckt. Die anderen Zellen 1 bis 3 blieben unabgedeckt.

Schon nach einer Belichtungszeit von 49 Tagen sind starke Änderungen zu beobachten. Der Photostrom der maskenbelichteten Zelle 4 und 5 hat ganzflächig stark abgenommen, in den belichteten Bereichen noch etwas mehr, so daß die belichteten Bereiche in der Abbildung deutlich zu erkennen sind. Dagegen sinkt der Photostrom in den Zellen 1 und 2 nur mäßig, in Zelle 3 kaum.

Die augenfälligste Änderung in den zeitlich folgenden Aufnahmen mit Belichtungszeiten von 100 und 149 Tagen ist das Anwachsen einer Luftblase durch Elektrolytverlust bei Zelle 3, die durch einen besonders niedrigen Photostrom gekennzeichnet ist.

Für die angegebene Photostromdichte wird für jedes Bild jeweils ein Fehler von 5 % angenommen, so daß auch ein scheinbares Wiederansteigen der Photoaktivität innerhalb dieser Grenzen bleibt. Mitunter ist der Photostrom an den Zellrändern höher, möglicherweise ist dies ein Effekt einer partiellen Abschattung.

Nach einer Lagerung von 121 Tagen im Dunkeln ist die Luftblase weiter gewachsen und es ist bei den maskenbelichteten Zellen ein leichter Anstieg des Photostroms im unbelichteten Bereich festzustellen. Auch in den anderen Zellen beginnen Luftblasen zu entstehen. Durch Spiegelung oder Brechung ist an ihren Rändern oftmals die Lichtintensität erhöht, was besonders gut in Zelle 3 an der damit verbundenen lokalen Erhöhung des Photostroms beobachtet werden kann.

Auf die Beobachtungen an diesem Solarzellenmodul wird in den folgenden Abschnitten im Einzelnen genauer eingegangen.

10.5.1 Auflösung der Platinierung des Rückkontaktes bei Eindringen von Luft

Das Bemerkenswerte bei der Entwicklung der Luftblase in Zelle 3 ist die Beobachtung, daß die Platinschicht des Rückkontaktes genau in dem Bereich der sich unter Lichtwirkung und Elektrolytverlust langsam vergrößernden Blase zum Teil vollständig aufgelöst wird.

In Abb.10.8 ist dies besonders gut zu erkennen. Im oberen Teil a der Abb.10.8 ist die zeitliche Entwicklung der Blase während der Belichtung mit simuliertem Sonnenlicht bis zu 158 Tagen aufgezeigt. Nach 158 Tagen wurde die Zelle in der Dunkelheit

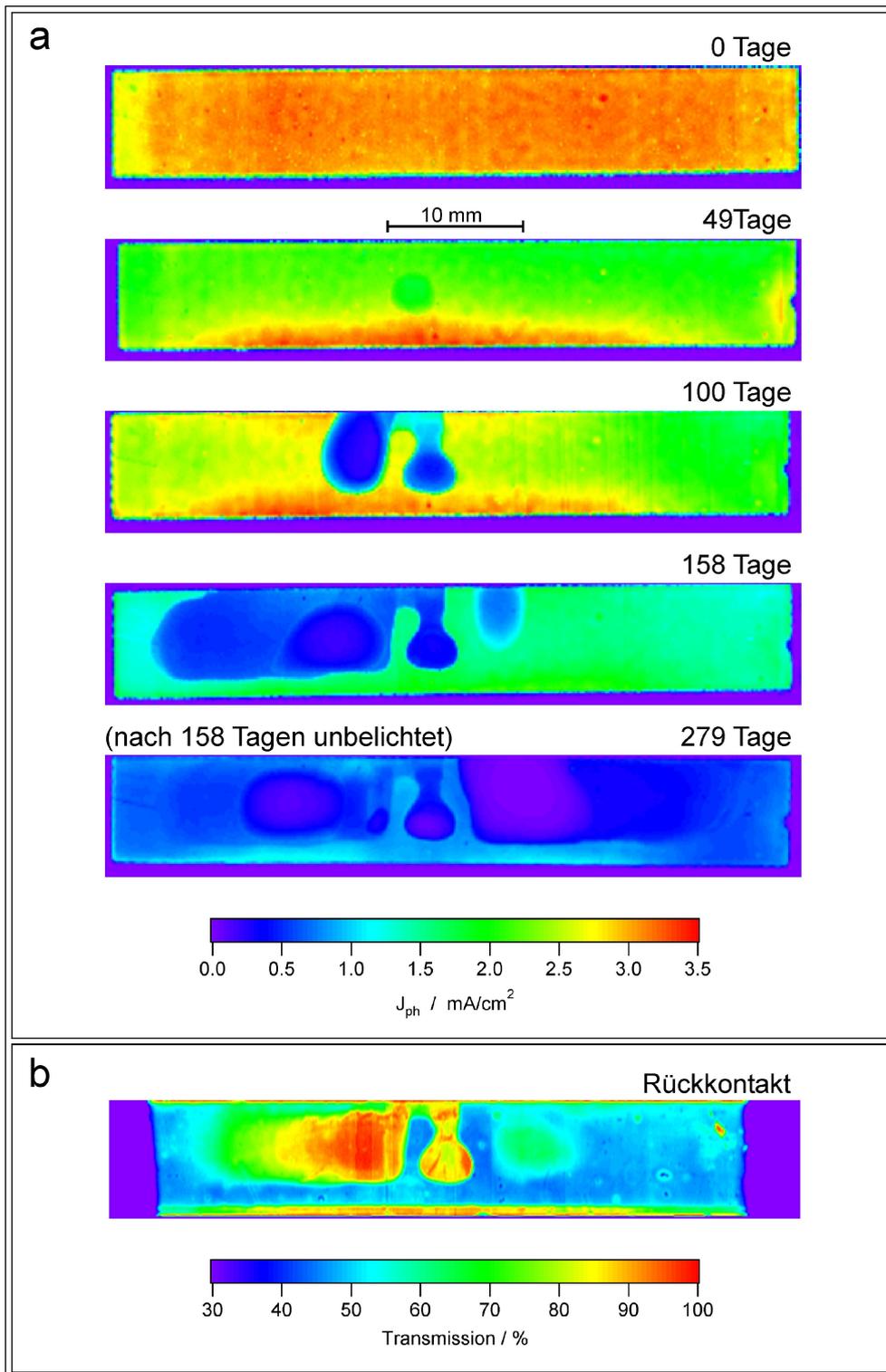


Abb. 10.8: a) Photostromaufnahmen der Zelle 3 nach ganzflächiger, gleichmäßiger Belichtung mit simuliertem Sonnenlicht. Elektrolyt verdunstet durch einen Dichtungsdefekt. (I_{Licht} 100 mW/cm^2 , \varnothing_{spot} $200 \mu\text{m}$, l_{step} $150 \mu\text{m}$); b) Transmission der Platinschicht des Rückkontaktes nach dem Öffnen der Zelle. Auflösung der Platinschicht im Bereich des Lufteindringens.

gelagert. Schon nach 49 Tagen ist eine kleine Blase zu erkennen, die offenbar durch Elektrolytverlust durch einen Dichtungsdefekt am oberen Rand ungefähr in der Mitte der Zelle ständig weiter wächst. Auch nach dem Beenden der Belichtung nach 158 Tagen dehnt sich die Blase weiter aus.

Schon mit bloßem Auge konnte eine Veränderung der Rückkontaktschicht dieser Zelle beobachtet werden. Um diesen Effekt näher zu untersuchen, wurde die Zelle geöffnet, d.h. in ihre zwei Glasplatten mit Absorberschicht und platinierter Rückkontakt zerlegt. Die Rückkontaktschichtplatte wurde wie bei der Aufnahme von Photostromabbildungen mit dem SMSC-Aufbau vermessen, wobei sie vom Laser durchstrahlt wurde und die Transmission mit einer oberhalb des Mikroskopobjektivs befestigten Photodiode gemessen wurde.

Die Skalierung dieser Abbildung (Abb.10.8 b) ist so eingestellt, daß sie genau die Transmission der Platinschicht des Rückkontaktes wiedergibt.

Der Vergleich der Transmissionsabbildung mit den Photostromaufnahmen zeigt, daß im Bereich der Blasenbildung die Platinschicht bei einer Transmission von 95 bis 100 % zum Teil vollständig aufgelöst ist. Dabei ähnelt die Transmissionsmessung besonders der nach 158 Tagen gemessenen Photostromaufnahme und weniger der letzten nach 279 Tagen gemessenen. Auch in der Dunkelheit, nach mehr als 158 Tagen, verdunstete weiter Elektrolyt, und besonders rechts von der Mitte dehnte sich die Blase weiter aus. In diesem Bereich beträgt die Transmission der Platinschicht höchstens 70 %, zum Teil ist sie mit 45 - 50 % noch vollständig vorhanden.

Daraus kann geschlossen werden, daß die Platinauflösung nur unter Lichteinwirkung und in Gegenwart von Luft, also vermutlich Sauerstoff und Wasserspuren abläuft.

Bei den anderen Zellen, bei denen während der Belichtung kein Elektrolytverlust auftrat, wurde keine Zersetzung der Platinierung beobachtet, die gefundenen Inhomogenitäten waren mit ca. 25 % verhältnismäßig gering. Ein Zusammenhang zwischen den Inhomogenitäten der Platinschichten dieser Zellen mit der Belichtung oder sich später im Dunkeln entwickelnden Luftblasen konnte nicht aufgefunden werden.

Eine weitere interessante Beobachtung ist die Ablagerung eines grauen Flecks auf der ohne Farbstoff rein weißen TiO_2 -Absorberschichtseite. Die Ablagerung, vermutlich Platin, liegt in der ungefähren Größe und Position der stärksten Platinablösung der Rückkontaktseite vor.

Dieses unerwartete Phänomen sollte berücksichtigt werden, wenn Zellen, die nach einer längeren Betriebszeit Elektrolyt verloren haben, wieder aufgefüllt werden sollen.

Ergebnis

Bei einer ganzflächig über 158 Tage simuliertem Sonnenlicht ausgesetzten Zelle wurde nach 49 Tagen die Bildung einer mit der Zeit anwachsenden Luftblase und die Auflösung der Platinierung des Rückkontaktes im Blasenbereich beobachtet. Dort sank Photoaktivität stark ab, was auf die Unterbrechung des Ladungstransfers zum Elektrolyten zurückgeführt werden kann.

Die Auflösung der Platinschicht konnte nach Aufspaltung der Zelle durch ortsaufgelöste optische Transmissionsmessungen der platinieren Rückkontakthälfte genau vermessen werden.

Auch nach Ende des Belichtungsexperimentes wuchs die Luftblase im Verlauf der anschließenden Lagerung der Zelle im Dunkeln weiter an. Die Abbildung der lokalen Transmission der Platinschicht nach Versuchsende ist aber deckungsgleich mit der Photostromabbildung am Ende der Belichtung.

Daher läuft die Auflösung der Platinschicht nur unter Belichtung und in Gegenwart von Luft oder vermutlich Sauerstoff ab.

Eine Regeneration der Zelle durch Wiederauffüllen der verlorenen Elektrolytlösung ist wegen des irreversiblen Verlustes der Platinschicht unmöglich.

10.5.2 Photodegradation in maskenbelichteten Bereichen

Um den Einfluß der Belichtung auf die Degradation der Absorberschicht zu untersuchen, wurden die Zellen 4 und 5 (Abb.10.7) mit einer schwarzen Maske mit zwei kreisrunden Öffnungen zur lokalen Belichtung mit simuliertem Sonnenlicht abgedeckt. Andere, die ganze Zelle betreffende Effekte, wie Änderungen im Elektrolyten, können so durch Vergleich von belichtetem und unbelichtetem Bereich abgetrennt werden.

In Abb.10.9 a sind die Photostromaufnahmen von Zelle 4 gezeigt, die nach dem Beginn der Belichtung gemessen wurden.

Oben ist in Abb.10.9 die Lage der Lochmaske und die Position des Graukeilfilters während der Langzeitbelichtungen mit simuliertem Sonnenlicht eingezeichnet. Zur Messung der chronologisch abgebildeten, ortsaufgelösten Photostrommessungen wurden die Masken und der Filter jeweils entfernt und vor Beginn des folgenden Belichtungsintervalls wieder angebracht. Die Skalierung orientiert sich in dieser Abbildung nun an den maximalen Photostromdichten, die nach 49 Tagen Belichtung gemessen wurden.

Besonders deutlich ist der Unterschied der Photoaktivität zwischen den runden belichteten Zonen und dem unbelichteten Randbereich in der ersten Aufnahme zu erkennen, die nach 49 Tagen gemessen wurde. In den voll belichteten Bereichen ist der Photostrom um rund 20 % geringer als in den unbelichteten. Auch eine verstärkte Abnahme der Photoaktivität bei stärkerer Lichteinstrahlung im Bereich des Graukeilfilters ist zu beobachten, worauf in Abschnitt 10.5.3 näher eingegangen wird.

In den folgenden Messungen nach 100 und 158 Tagen sinkt der Photostrom im unbelichteten Bereich stärker ab, so daß sich der Unterschied der weniger aktiven belichteten Bereiche zu den unbelichteten zunehmend nivelliert. Nach der Lagerung im Dunkeln bis zum 279. Tag ist der Unterschied dagegen wieder deutlicher zu erkennen, da die Photoaktivität in den unbelichteten Bereichen wieder angestiegen ist.

Zur Beschreibung dieser Phänomene wird der Begriff der lichtinduzierten Degradation oder Photodegradation [2] eingeführt, worunter die Differenz der Photostromdichten außerhalb und innerhalb der belichteten Zonen, bezogen auf den Wert aus

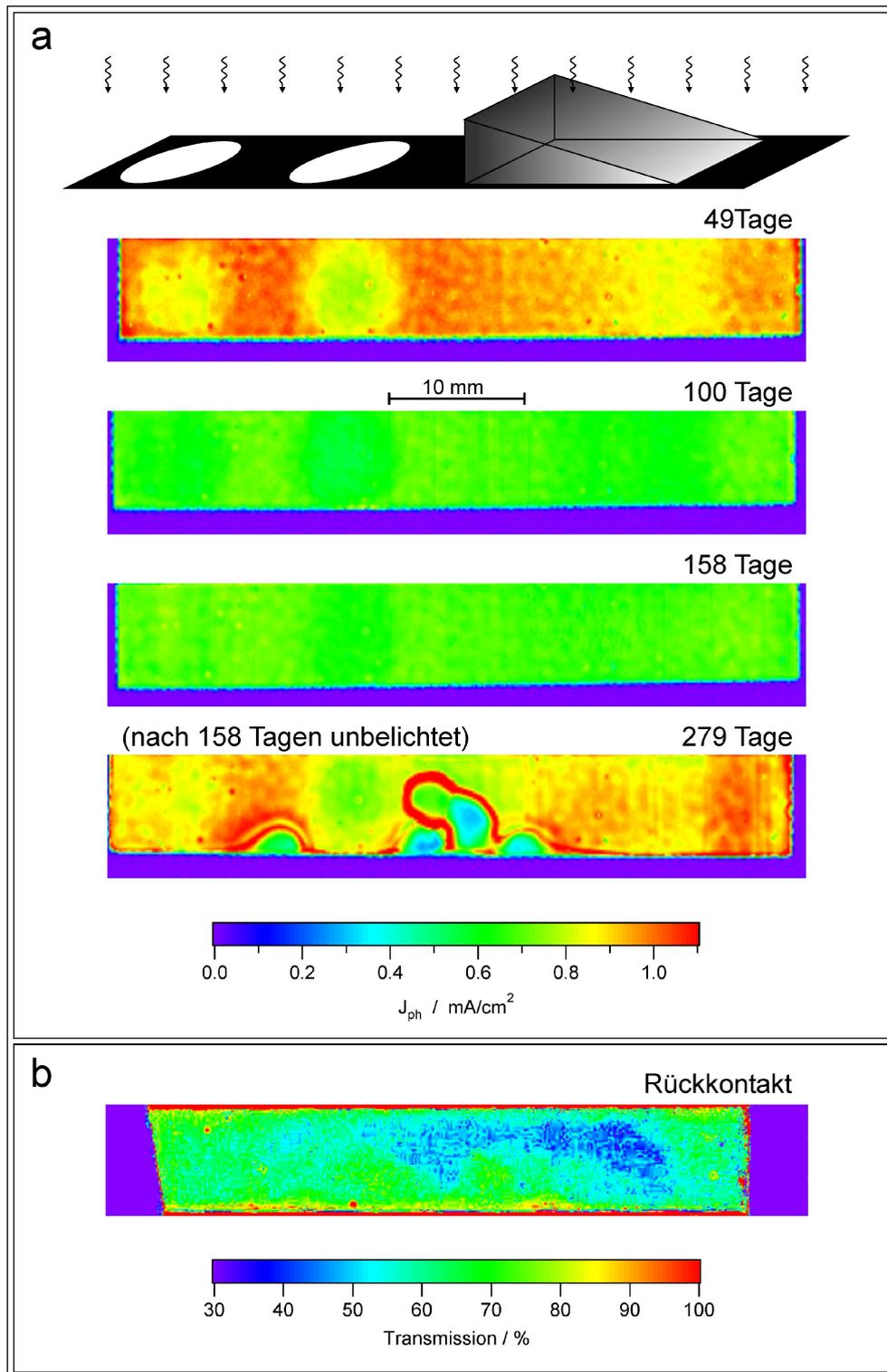


Abb. 10.9: a) Photostromaufnahmen der Zelle 4 nach Belichtung mit simuliertem Sonnenlicht durch Masken und einen Graukeilfilter. Lichtinduzierte Degradation ist beobachtbar. ($I_{\text{Licht}} 100 \text{ mW/cm}^2$, $\varnothing_{\text{spot}} 200 \mu\text{m}$, $l_{\text{step}} 150 \mu\text{m}$)
 b) Transmission der Platinschicht des Rückkontaktes. Geringere Inhomogenität der Platinschicht ohne Einfluß der Belichtung beobachtbar.

dem unbelichtet Bereich, angesehen wird:

$$D_{ph} = \frac{J_{unbel} - J_{bel}}{J_{unbel}}. \quad (10.1)$$

In Abb.10.10 a ist der Verlauf der lichtinduzierten Degradation innerhalb der zwei maskenbelichteten Bereiche von Zelle 4 gezeigt. Die für die Berechnung nach Gl.10.1 herangezogenen Werte wurden aus den Photostromaufnahmen (Abb.10.9 a) und jeweils über mehrere hundert Werte gemittelt. Der Bezugswert wurde analog in der Mitte zwischen den maskenbelichteten Bereichen gewonnen. Da alle Werte für einen Meßzeitpunkt unter gleichen Bedingungen gemessen wurden, und damit der Fehler des Laserspotdurchmessers und andere Abweichungen herausfallen, ist der Meßfehler in dieser Darstellung gering und sollte unterhalb 1 % liegen.

Die Kurven zeigen einen eigenartigen Verlauf. Zunächst steigt die Photodegradation wie erwartet auf bis zu 20 % stark an, fällt dann aber unter Belichtung wieder ebenso stark ab, um bei der Lagerung im Dunkeln wieder stark anzusteigen. Bei einem reinen Degradationsprozess des gebundenen Farbstoffes und der TiO₂-Schicht wäre ein Ansteigen der Degradation mit der Belichtungszeit und ein konstanter Verlauf ohne Belichtung zu erwarten.

Aber schon aus Abb.10.9 a wird durch Vergleich der belichteten und unbelichteten Bereiche klar, daß einer lokal begrenzten Photodegradation eine stärkere Degradation der gesamten Zelle überlagert ist. Diese Degradation ist wahrscheinlich auf Degradationsprozesse im Elektrolyten, etwa Iodverlust (Bleichen), zurückzuführen.

Der Photostrom des unbelichteten Bereiches wäre dann durch Diffusion der Iodmoleküle begrenzt. Zusätzlich kann diese Photostrombegrenzung auch die Photodegradation in den belichteten Zonen abschwächen, die, wie in [2] gezeigt wurde, nur unter Stromfluß stattfindet.

Das scheinbare Ansteigen der Photodegradation in Abb.10.10 a nach Abschluß der Belichtungen ist nicht auf ein weiteres Absinken der Photoaktivität im vorher belichteten Bereich, sondern auf ein Wiederansteigen der Photoaktivität im unbelichteten Bereich zurückzuführen. Dieser Erholungseffekt spricht für eine Regeneration des Elektrolyten.

Schon in Abb.10.7 war die schnelle, ganzflächige Abnahme der Photostromdichte in den maskenbelichteten Zellen 4 und 5 gegenüber den ganzflächig belichteten Zellen 1 bis 3 zu erkennen. Diese Degradationsverläufe sind für die Zellen 1, 2 und Zelle 4 in Abb.10.10 aufgetragen.

Dazu wurden aus den Photostromaufnahmen Photostromwerte aus den Zellflächenmitten aus dem rechten belichteten Bereich von Zelle 4 und dem unbelichteten Bereich zwischen den Belichtungszonen entnommen. Es wurde dabei über mehrere tausend (Zellen 1 und 2) bzw. hundert (Zelle 4) Meßwerte gemittelt. Die eingetragenen Fehlergrenzen (5 %) beziehen sich auf den Fehler der Laserspotfläche. Sie gelten nur zwischen Messungen zu verschiedenen Zeiten, da die Meßpunkte jeweils einer Belichtungszeit unter den gleichen Bedingungen gemessen wurden.

In den Zellen 1 und 2 nimmt der Photostrom im Verlauf des Belichtungsexperimentes relativ gleichmäßig um 37 bzw. 38 % ab. Ein Erholungseffekt ist nach Ende der

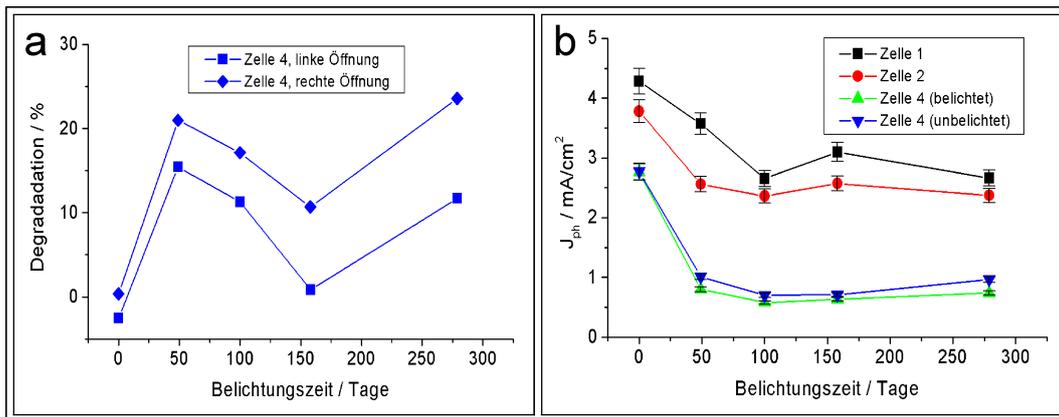


Abb. 10.10: a) Scheinbar diskontinuierlicher Verlauf der an Zelle 4 gemessenen Photodegradation durch Überlagerung mit nicht lichtabhängiger Degradation des Elektrolyten. Absinken der Photoaktivität im belichteten Bereich, ab 49 Tagen Absinken im Unbelichteten dominierend, nach 158 Tagen Wiederansteigen im Unbelichteten durch Erholungseffekt des Elektrolyten im Dunkeln.

b) Starke Abnahme der Photostromdichte in der maskenbelichteten Zelle 4 mit relativ kleinem Effekt der Belichtung. Im Vergleich mit den ganzflächig belichteten Zellen 1 und 2 des selben Moduls wesentlich stärkere Photostromabnahme. Die Fehler der Laserspotfläche (5 %) sind nur zwischen verschiedenen Zeitpunkten gültig.

Belichtung nicht zu beobachten. Dagegen sinkt der Photostrom der maskenbelichteten Zelle 4 schnell um bis zu 75 % im belichteten und 74 % im unbelichteten Bereich und steigt nach einer Zeitspanne von 121 Tagen im Dunkeln wieder an. Am Ende werden bei Zelle 4 Photoströme gemessen, die in der belichteten Zone 70 % und im unbelichteten Bereich 65 % weniger als die anfänglichen Werte vor der Belichtung sind. Die Unterschiede zwischen den belichteten und unbelichteten Bereichen nehmen sich mit rund 5 % bezogen auf den anfänglichen Wert vor der Belichtung eher bescheiden aus.

Eine mögliche Erklärung des unterschiedlichen Verhaltens der maskenbelichteten gegenüber den ganzflächig belichteten Zellen könnten Temperaturunterschiede sein, die eine Auswirkung auf die gesamte Zelle haben würden. Diese Degradation des Elektrolyten wurde auch an anderen Zellen beschrieben [2].

Wegen den auf den Zellen 4 und 5 aufliegenden schwarzen Masken könnte mit einer höheren Temperatur dieser beiden Zellen gegenüber dem restlichen Modulbereich zu rechnen sein. Ursprünglich wurde nur die Temperatur im Raum des Sonnensimulators gemessen, sie betrug rund 40°C.

Nach Abschluß der Belichtungsexperimente wurde die Temperatur der ganzflächig und maskenbelichteten Zellen unter Belichtung mit einem Kontaktthermometer genauer gemessen.

Um die Temperatur direkt an der Absorberschicht messen zu können, wurde eine Zelle gespalten und ein stecknadelkopfgroßes Thermoelement zwischen der Absorber-

schicht und einem Objektträger angebracht. Der Zwischenraum wurde mit Wärmeleitpaste ausgefüllt. Nach einstündiger Belichtung der Absorberschichtseite wurde eine Temperatur von $41,5^{\circ}\text{C}$ gemessen.

Eine maskenbelichtete Zelle wurde mit einer Glasscheibe der selben Dicke der Injektionszellen simuliert, auf die eine schwarze Pappe geklebt war. Unterhalb dieser Scheibe wurde der Thermofühler mit Wärmeleitpaste auf einem Objektträger angebracht. Die gemessene Temperatur betrug nach einer Stunde Belichtung im Sonnensimulator 43°C .

Offenbar ist die Kühlung der Zellen mit der eingebauten Ventilation im Sonnensimulator verhältnismäßig effektiv. Die starke Abnahme der Photoaktivität der maskenbelichteten Zellen gegenüber den ganzflächig belichteten bleibt rätselhaft. Möglich wäre ein unbemerkter Ausfall der Ventilation während der ersten 45 Tage der Belichtung.

Da alle fünf Zellen Teil eines einzigen Moduls sind, sollten sie sich durch die gleichartige Herstellung nur geringfügig unterscheiden. Eine bessere Haltbarkeit des Elektrolyten unter Belichtung, die ebenfalls angenommen werden könnte, erscheint aber unwahrscheinlich.

Nach den mit den an Zelle 3 gewonnenen Ergebnissen (siehe Abb.10.8) könnte die örtliche Abnahme der Photoaktivität mit der Auflösung eines Teils der Platinierung des Rückkontaktes im belichteten Bereich zusammenhängen, obwohl bei Zelle 4 erst während der Lagerung im Dunkeln Gasblasen durch Elektrolytverlust entstanden.

Um diesen Einfluß auszuschließen, wurde eine Videoaufnahme der Rückkontakthälfte der Zelle 4 in Transmission aufgenommen. Sie ist in Abb.10.9 b in einer Falschfarbendarstellung gezeigt. Die Platinschicht ist bei einer maximalen Transmission von rund 60% noch weitgehend intakt, vor allem sind keine deutlichen Abnahmen der Platinierung in den belichteten Bereichen festzustellen.

Dieser Befund stützt auch die Annahme, daß die Zerstörung der Platinierung nur bei Elektrolytverlust und Lufterdringen abläuft.

Die beobachtete Photodegradation ist somit auf eine Beeinflussung der farbstoffhaltigen Absorberschicht unter Belichtung zurückzuführen.

Die für Zelle 4 beschriebenen Ergebnisse werden, mit nur geringfügigen Abweichungen, von den Messungen an der zweiten maskenbelichteten Zelle 5 bestätigt. Trotz des eindeutigen Auffindens einer Photodegradation von bis zu 30% und dem Ausschließen eines Einflusses der Platinierung des Rückkontaktes, macht die Überlagerung der starken Degradation des Elektrolyten eine genauere Auswertung der Photodegradation dieser Zellen über den Belichtungszeitraum praktisch unmöglich.

Eine andere Zelle (IM-1) eignete sich besser für die Langzeituntersuchung der Photodegradation mit Maskenbelichtung, da die Verklebung dicht blieb, und vor allem keine Degradation des Elektrolyten zu beobachten war.

Wegen ihrer relativ kleinen Abmessungen wurde sie bei den Langzeitbelichtungen mit simuliertem Sonnenlicht nur mit einer Lochmaske abgedeckt. Die ursprünglichen Photostromaufnahmen dieser Zelle, die vor Beginn der Belichtung, nach 16, 64 und 282 Tagen gemessen wurden, sind in Abb.10.11 a gezeigt. Die Messungen wurden von

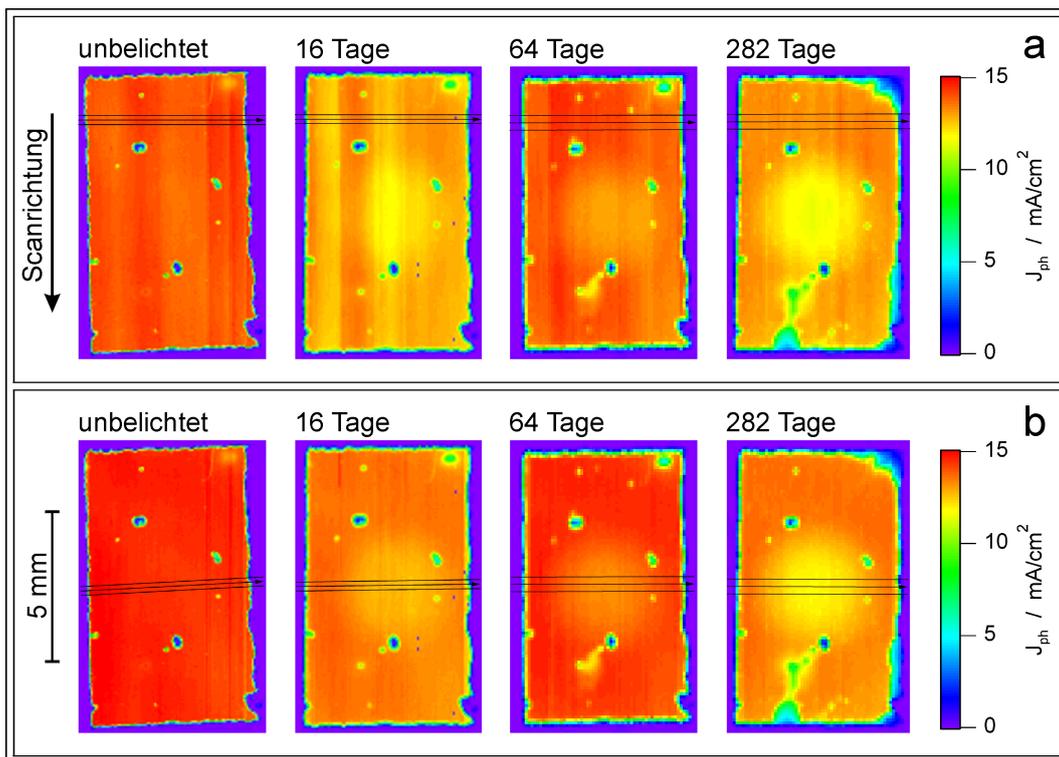


Abb. 10.11: Das Maskenbelichtungsexperiment an einer Injektionszelle ohne erkennbare Elektrolytdegradation zeigt deutliche Photostromabnahme im kreisrunden zentralen Belichtungsbereich. Belichtung der Zelle mit simuliertem Sonnenlicht über 282 Tage.

a) Ursprüngliche Photostrommessungen mit streifenförmigen Störmustern senkrecht zur Scanrichtung vermutlich aufgrund wechselnden Streulichts. Photostromprofile wurden an den eingezeichneten Stellen zur Korrektur des Fehlers ausgelesen.

b) Photostromaufnahmen nach Korrektur der Störung. Die Positionen der in Abb.10.12 b gezeigten Photostromprofile sind eingezeichnet.

Aufnahme zu Aufnahme mit unterschiedlichen Auflösungen, Laserspotdurchmessern und mit bis zu 12 % unterschiedlichen Lichtintensitäten gemessen. Sie wurden zum direkten Vergleich für eine einheitliche Lichtintensität von 100 mW/cm^2 umgerechnet. Man erkennt die deutliche Abnahme des Photostroms im belichteten Zentrum der Zelle.

Die Aufnahmen zeigen zusätzlich ein Streifenmuster, von dem zunächst angenommen wurde, daß es von einer Dickenschwankung der TiO_2 -Absorberschicht hervorgerufen wird, wie es in Abschnitt 10.4 dargestellt wurde. Neben dem Siebdruckverfahren wird zur Zellherstellung auch das Aufstreichen der noch pastösen Titandioxidschicht mit einer Klinge, der „doctor-blade-Technik“, angewandt, was zu streifenförmigen Dickenschwankungen führen kann. Eine genauere Analyse zeigte aber, daß bei allen diesen Messungen die streifenbildenden Schwankungen von bis zu 8 % exakt parallel zur Scanrichtung verlaufen, was auf Störungen während der Messung hindeutet.

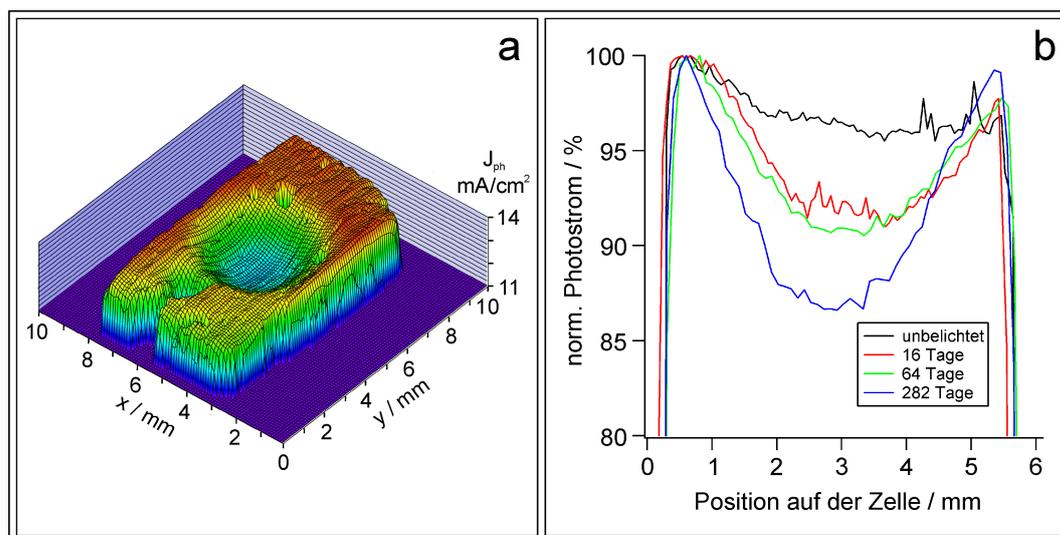


Abb. 10.12: a) Lichtinduzierte lokale Degradation der Zelle IM-1 nach 282 Tagen im Sonnensimulator in einer dreidimensional dargestellten Photostromaufnahme. b) Photostromprofile der Zelle IM-1 durch die Mitte der maskenbelichteten Zone (siehe Abb.10.11 b).

Außerdem unterscheiden sie sich von Messung zu Messung im Muster. Eine Schwankung der Laserlichtintensität wäre denkbar. Da diese Messungen tagsüber durchgeführt wurden und bei Messungen über Nacht und bei später wesentlich verbesserter Streulichtabschirmung dieses Phänomen aber kaum noch beobachtet wurde, ist eine Störung durch Lichtintensitätsschwankungen des Streulichts die wahrscheinlichste Ursache.

Somit kann das Streifenmuster verhältnismäßig einfach entfernt werden. Am oberen Teil der Zellfläche in Abb.10.11 a wurden Photostromprofile mit einer Breite von jeweils 5 Meßpunkten senkrecht zur Scanrichtung aus den Aufnahmen ausgelesen. Diese Profile wurden normiert, wobei dem Mittelwert der im unbelichteten Bereich weitgehend konstanten Profile der Wert 1 zugeordnet wurde. Die Photostromaufnahmen wurden durch ihr jeweiliges normiertes Profil geteilt, wobei immer eine Spalte von y-Koordinaten durch den Wert des Profils mit der gleichen x-Koordinate geteilt wurde. Durch dieses Verfahren werden die Streifen weitgehend entfernt, wie in

Messung	Lichtintensität	Spotdurchmesser	Scanschritt
unbelichtet	95 mW/cm ²	93 μm	60 μm
16 Tage	126 mW/cm ²	85 μm	60 μm
64 Tage	102 mW/cm ²	201 μm	100 μm
282 Tage	104 mW/cm ²	196 μm	100 μm

Tab. 10.1: Meßparameter der Photostrommessungen in Abb.10.11.

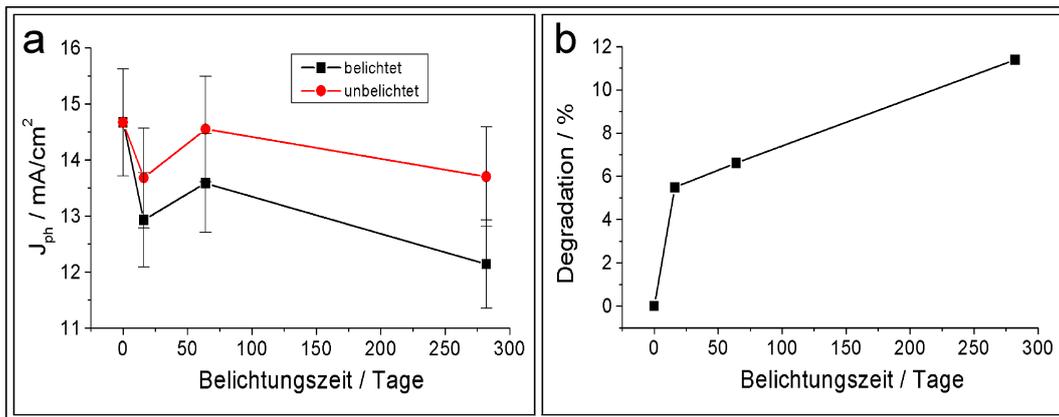


Abb. 10.13: a) Photostromverlauf bei der maskenbelichteten Zelle IM-1. Praktisch keine Degradation der unbelichteten Zelleile (rot), deutliche Abnahme in der belichteten Zone (rot). Die eingetragenen Fehler (6 %) gelten nicht für die unter gleichen Bedingungen gemessenen Werte eines Zeitpunktes.

b) Lichtinduzierte Degradation der Absorberschicht, nach Gl.10.1 aus den Werten in Abb.10.13 a berechnet.

Abb.10.11 b zu erkennen ist.

Neben dem Fehler der Laserspotfläche (5 %) muß der Fehler der Störungen von $\pm 4\%$ berücksichtigt werden. Der Gesamtfehler beträgt nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz 6,5%. Diese Fehler gelten nur zwischen Messungen, die zu unterschiedlichen Zeiten unter unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt wurden. Bei der Berechnung der Degradation werden sie nicht berücksichtigt, da die Spotdurchmesser identisch waren und die ausgelesenen Werte aus den gleichen Aufnahmen ausgelesen wurden.

Nun tritt in den Aufnahmen der kreisrunden, belichteten Bereich mit seiner mit der Belichtungszeit abnehmenden Photostromdichte gegenüber dem innerhalb der Fehlergrenzen unveränderten unbelichteten Rand deutlich hervor. Am besten ist der Effekt der Photodegradation in der dreidimensionalen Photostromaufnahme der Zelle (Abb.10.12 a) am Ende des Belichtungsexperiments zu erkennen.

Aus den einzelnen Photostromaufnahmen in Abb.10.11 wurden Photostromprofile durch die Mitte der Belichtungszone und parallel zur Zellkante ausgelesen, wobei über eine Breite von fünf Meßpunkten gemittelt wurde. Diese Profile wurden normiert, so daß dem Maximalwert am linken Zellrand jeweils der Wert 100 % zugeordnet wurde und in Abb.10.12 b eingetragen.

Aus den Photostromaufnahmen der Zelle (Abb.10.11 b) wurden jeweils im unbelichteten Bereich und im Zentrum der Belichtungszone Photostromwerte ausgelesen, wobei jeweils über mehrere hundert Werte gemittelt wurde. Diese Werte sind in Abb.10.13 a über der Belichtungszeit aufgetragen. Als langfristige Veränderung der Photostromdichte im unbelichteten Bereich wurden nur eine mögliche Abnahme von 4 % der anfänglichen Photostromdichte mit einem Fehler von $\pm 5\%$ gefunden.

Somit ist bei dieser Zelle keine oder nur unwesentliche Degradation der gesamten Zelle im unbelichteten Bereich zu beobachten, wie sie in erheblichem Umfang bei den Zellen des oben beschriebenen Moduls beobachtet wurde.

Die Fehler gelten nur zwischen zu verschiedenen Zeiten durchgeführten Messungen, nicht aber im Vergleich mit den darunter eingetragenen Photostromdichten im belichteten Bereich, da die Werte nach einer Belichtungszeit unter den gleichen Bedingungen gemessen wurden. Für die Differenzen der Stromdichten der unbelichteten und entsprechenden belichteten Zellbereiche einer Messung gelten deutlich kleinere Fehler, die wahrscheinlich deutlich unter 1 % liegen.

Nach Gleichung 10.1 wurde aus den in Abb.10.13 a eingetragenen Photostromdichten die Photodegradation dieser Zelle berechnet und in Abb.10.13 b aufgetragen.

Schon innerhalb der ersten 16 Tagen der Belichtung steigt die lichtinduzierte Degradation auf 5,5 % und erreicht mit einem abgeschwächten Anstieg zum Ende des Belichtungsexperiments nach 282 Tagen 11,4 %.

Eine Prognose des weiteren, offenbar nicht linearen und ansteigenden Verlaufes der Photodegradation dieser Zelle erscheint wegen der geringen Zahl der zur Verfügung stehenden Meßwerte zu unsicher.

Ergebnis

Degradation, das Nachlassen der Photoaktivität während des Betriebes einer Solarzelle, konnte an Injektionszellen, die nur durch kreisförmige Masken belichtet wurden, besonders vorteilhaft beobachtet werden. Durch die Untersuchung der bis zu 158 Tage simuliertem Sonnenlicht ausgesetzten Zellen in Form von Abbildungen der lokalen Photoaktivität mit dem SMSC, konnten verschiedene sich überlagernde Degradationseffekte getrennt beobachtet werden. Darunter fallen lokale Degradationseffekte, die nur am beleuchteten Farbstoff-Halbleiter-System auftreten und die ganze Zelle betreffende Degradation der Absorberschicht und des Elektrolyten im unbelichteten Bereich.

Von besonderem Interesse war die Photodegradation, die Differenz von gemessener Photostromdichte in belichtetem und unbelichtetem Bereich, bezogen auf die Photostromdichte des unbelichteten Bereichs. Änderungen der Photodegradation sollten nur von Degradation des am TiO_2 fixierten Sensibilisators hervorgerufen werden.

An einer Zelle, bei der keine Degradation des Elektrolyten beobachtet wurde, zeigte sich deutlich ein Photodegradationsverlauf mit schnellem Anstieg der Degradation zu Beginn (5,5 % nach 49 Tagen) und später verlangsamten Verlauf (11,4 % nach 282 Tagen). Dieser Effekt könnte auf Farbstoffzersetzung und -desorption von der TiO_2 -Schicht zurückzuführen sein, wobei Unterschiede der TiO_2 -Morphologie in der lokalen Umgebung der adsorbierten Ru535-Moleküle eine wesentliche Rolle spielen könnten.

Bei der Zelle eines anderen Herstellers wurde eine starke, aber zum Teil reversible Degradation des Elektrolyten beobachtet, die die Photodegradation überlagerte. Es schien, daß die Photodegradation nach einem anfänglichen Anstieg auf über 20 % in 49 Tagen im Verlauf der nächsten 103 Tage auf ca. 11 % zurückging, um nach einem unbelichteten Zeitraum von 121 Tagen erneut auf ca. 24 % anzusteigen. Dieser Ef-

fekt ist allein auf eine, die lokale Degradation des Farbstoff-Halbleiter-Systems weit übersteigende Degradation des Elektrolyten zurückzuführen. Der erneute Anstieg der Photodegradation folgt aus einer Regeneration des Elektrolyten, die nach Ende des Belichtungsexperimentes über einen Zeitraum von 121 Tagen in der Dunkelheit ablief. Der Begriff der Photodegradation genügt in diesem Fall nicht, um die Degradationsbeobachtungen im maskenbelichteten Probenbereich zu beschreiben.

Ein möglicher Einfluß der Auflösung des Platinrückkontaktes auf die beobachtete Photodegradation konnte bei diesen Zellen durch lokale optische Transmissionsmessungen ausgeschlossen werden.

10.5.3 Photodegradation proportional zur Lichtintensität

Wie schon erwähnt wurde, war auf den Zellen 4 und 5 des IN-Moduls (Abb.10.7) neben den Lochmasken auch je ein Graukeilfilter während der Belichtungen mit simuliertem Sonnenlicht angebracht.

Mit dem Graukeilfilter, einem keilförmig zugeschnittenen Neutralfilter, können durch die unterschiedliche Farbglasdicke bei senkrechter Beleuchtung Lichtintensitäten von 0 bis 80 % der eingestrahnten Lichtintensität I_0 eingestellt werden.

In Abb.10.14 ist das mit Zelle 4 gewonnene Ergebnis dieses Belichtungsexperimentes nach 49 Tagen im Sonnensimulator dargestellt. Im oberen Teil a erkennt man die orts aufgelöste Photostrommessung im Bereich der Belichtung durch den Graukeilfilter. Mit steigender Lichtintensität ist von links nach rechts eine deutliche Abnahme der Photoaktivität verbunden. Aus dieser Aufnahme wurde ein über eine Breite von sechs Meßpunkten gemittelttes Photostromprofil ausgelesen, dessen Lage weiß gestrichelt eingetragen ist.

Das Photostromprofil ist darunter in Abb.10.14 b aufgetragen. Die beobachtete Abnahme der gemessenen Photostromdichte ist der Lichtintensität während der 49-tägigen Belichtung proportional. Im Bereich des Graukeilfilters sank die gemessene Photostromdichte mit zunehmender Lichtintensität auf bis zu 85 % des Wertes, der im unbelichteten Bereich gemessen wurde.

Die Abweichungen vom idealen linearen Verlauf sind überwiegend auf geringfügige Absorberschichtdickenschwankungen zurückzuführen, da auch die TiO_2 -Schicht dieser Zelle im Siebdruckverfahren aufgebracht wurde. Der Effekt ist aber geringer als bei der in Abschnitt 10.4 beschriebenen Zelle.

Die Abweichung links in Abb.10.14 b, bei der eine niedrigere Photoaktivität als erwartet wurde, beobachtet wird, dürfte auf eine höhere Lichtintensität durch leicht seitliche Beleuchtung von links durch eine dünnere Neutralfilterglasschicht hervorgerufen worden sein. Das Licht im Sonnensimulator war nicht streng parallel und die Seitenflächen des Graukeilfilters waren nicht geschwärzt.

Die hier nicht gezeigten Messungen an Zelle 5 zeigten analoge Ergebnisse.

Der genaueren Untersuchung über die ganze Dauer des Belichtungsexperiments steht leider die starke Degradation des Elektrolyten der Zellen diese Moduls entgegen, die im weiteren Verlauf die beobachtete Photodegradation zunehmend überlagert. Wie bei den Maskenbelichtungen wird der Effekt der Graukeilbelichtung, rechts

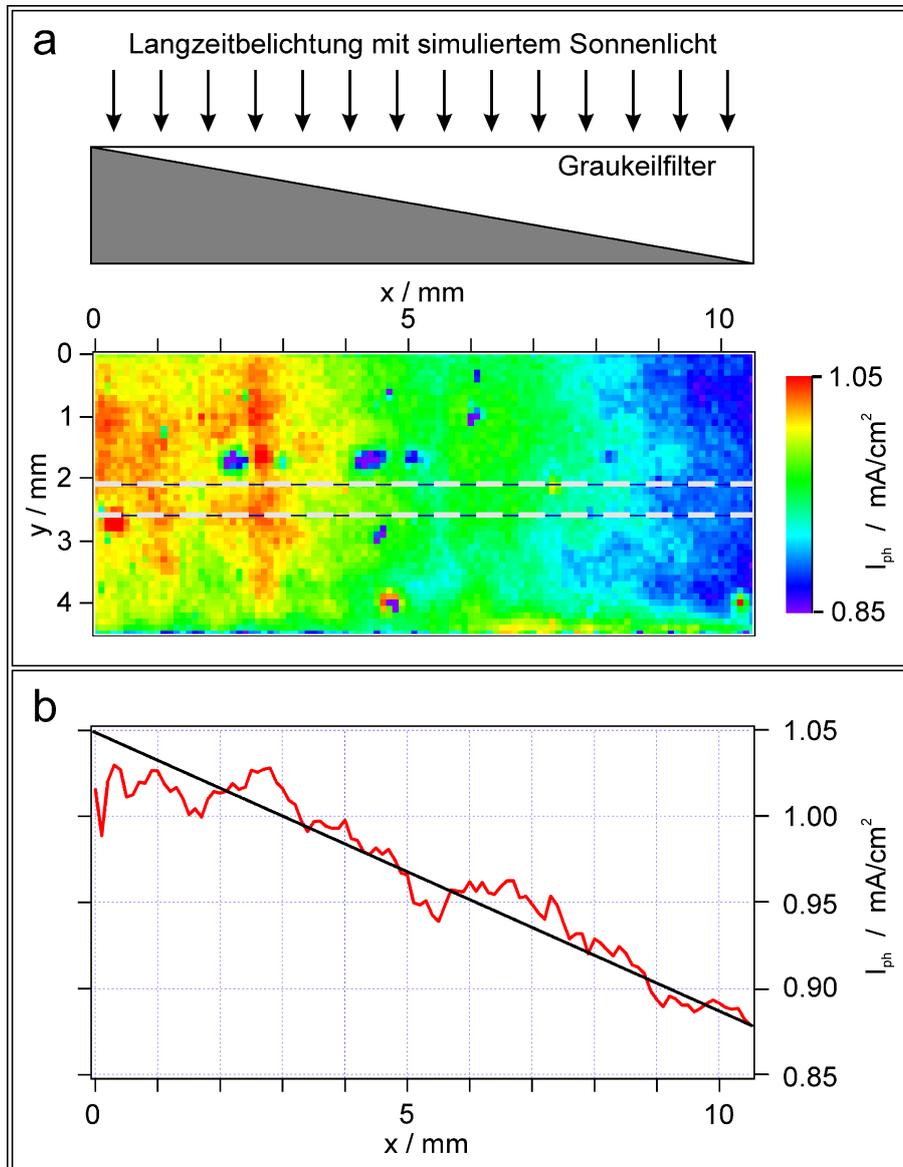


Abb. 10.14: Proportionalität der Photostromabnahme zur Lichtintensität bei Langzeitbelichtung über 49 Tage durch einen Graukeilfilter. Lineare Zunahme der Lichtintensität von 0 mW/cm^2 (links) bis auf 80 mW/cm^2 (rechts).

a) Photostromaufnahme des belichteten Bereichs der Zelle IM-1 mit Position des ausgelesenen Photostromprofils.

b) Photostromprofil aus der Photostromaufnahme Abb.10.14 a ausgelesen und über eine Breite von sieben Meßpunkten gemittelt.

in Abb.10.10, durch die Strombegrenzung infolge der Degradation des Elektrolyten zunehmend nivelliert.

Ergebnis

Injektionszellen wurden in einem ringsum abgedeckten Teilbereich nur durch einen Graukeilfilter mit simuliertem Sonnenlicht bestrahlt, wobei die lokale Lichtintensität längs von 0 mW/cm^2 auf bis zu 80 mW/cm^2 anstieg.

In anschließenden bildgebenden Photostrommessungen mit dem SMSC wurde eine zur Lichtintensität proportionale örtliche Photodegradation festgestellt. Nach einer 49-tägigen Belichtung wurde gegenüber dem unbelichteten Bereich eine maximale Abnahme der Photostromdichte von bis zu 15 % aufgefunden.

10.6 Zusammenfassung

In verschiedenen Experimenten, in denen die lokale Photoaktivität von Injektions-solarzellen unter Kurzschlußbedingungen mit dem SMSC gemessen wurden, konnten lokale Effekte an den Zellen untersucht werden.

Bei einer Zelle, deren TiO_2 -Schicht im Siebdruckverfahren hergestellt wurde, wurde im Vergleich mit Schichtdickenprofilmessungen eine proportionale Abhängigkeit des lokal gemessenen Photostroms von der Schichtdicke festgestellt. Diese Zelle könnte wahrscheinlich durch eine dickere TiO_2 -Schicht oder eine größere Menge adsorbierten Farbstoffes verbessert werden.

In Langzeitbelichtungsexperimenten über 158 Tage mit simuliertem Sonnenlicht wurden verschiedene Arten der Degradation bei Injektionszellen beobachtet.

So wurde die Auflösung der Platinierung des Rückkontaktes im Bereich einer mit der Zeit an einem Dichtungsdefekt anwachsenden Luftblase festgestellt. Der Auflösungsprozeß kann nur unter Belichtung und in Gegenwart von Luft ablaufen. Eine bei Eindringen von Luft unter Verlust der Platinierung degradierende Zelle kann daher nicht durch Ergänzen verlorener Elektrolytlösung regeneriert werden.

Bei Untersuchungen der Photodegradation des belichteten Bereiches an maskenbelichteten Zellen wurde bei fehlender Degradation des Elektrolyten eine anfangs stärkere und sich im Verlauf abschwächende Photodegradation beobachtet. Ein Einfluß morphologisch unterschiedlicher Adsorptionspositionen an denen der Sensibilisierungsfarbstoff adsorbiert ist, könnte diesen Befund erklären. Bei Auftreten einer die lokale Photodegradation weit übertreffenden Degradation des Elektrolyten, wird eine scheinbar schwankende Photodegradation beobachtet, obwohl die lokal gemessene Photostromdichte kontinuierlich bis zum Ende der Belichtung sinkt. Die Ursache dieser Schwankungen liegt in Veränderungen des Elektrolyten, die bei längerer Lagerung in der Dunkelheit reversibel sind. Die Beschreibung der Beobachtungen mit dem Begriff der Photodegradation ist in diesem Fall nicht mehr sinnvoll.

Bei Langzeitbelichtung mit simuliertem Sonnenlicht durch einen Graukeilfilter mit längs linear abnehmender Transmission, wurde eine zur eingestrahnten Lichtintensität