

# 13 Zusammenfassung und abschließende Diskussion

An ausgewählten, in der aktuellen Entwicklung der Photovoltaik relevanten Solarmaterialien und -zelltypen, wurden bildgebende Messungen der lokalen Photoaktivität durchgeführt, um ein besseres Verständnis von Funktionsweise und Degradation von Solarzellen und der Möglichkeiten der chemischen Modifizierung von Solarmaterialien zu gewinnen. Besonders bei elektrochemischen Solarzellen ist die chemische Stabilität des Absorbersystems ein wichtiges Kriterium, das eng mit der Stabilität der Zelle gegenüber Degradation zusammenhängt. Die höchste Stabilität wird bei Materialien mit metallzentrierten Elektronenübertragungen unter Beteiligung nichtbindender d-Elektronen beobachtet.

Integrale photoelektrochemische Messungen an Halbleiterelektroden unterstellen oftmals fälschlich ein gleichmäßiges Ablaufen der Elektrodenprozesse an der gesamten Elektrodenoberfläche.

Wie sich in dieser Arbeit in bildgebenden orts aufgelösten Messungen an Halbleiterphotoelektroden und fertigen Solarzellen unterschiedlichen Typs gezeigt hat, ist dies in der Regel aus den verschiedensten Gründen nicht der Fall.

Durch die Abbildung der lokalen Photoaktivität mit Auflösungen bis zu  $1\ \mu\text{m}$  konnte in vielen Fällen ein anderes, besseres Verständnis der Vorgänge an der Elektrode oder der Solarzelle gewonnen werden, wie es aus integralen Messungen nicht zugänglich gewesen wäre.

Um die Untersuchungen durchführen zu können, wurde ein neues optisches Raster-Laser-Mikroskop (SMSC: scanning microscope for semiconductor characterization) nach einem einfacheren Vorläufer entwickelt und aufgebaut.

Dieses Gerät wurde hauptsächlich zur lokalen bildgebenden Messung des laserinduzierten Photostroms an den Schichtgitterhalbleitermaterialien  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  und  $\text{MoSe}_2$ , an farbstoffsensibilisierten Injektionsolarzellen, Kupferindiumdisulfid-Solarzellen, und im Rahmen von Kooperationen und anderen wissenschaftlichen Arbeiten auch an Titandioxidschichten, Solarzellen auf der Basis von organischen Polymeren und anderen Materialien eingesetzt. Dabei wurden in den meisten Fällen unerwartete lokale Effekte beobachtet.

Es konnten neuartige Versuche durchgeführt werden, in denen die Probenoberfläche lokal modifiziert und als Abbildung der Photoaktivität mit den unbehandelten Probenbereichen oder einer vorherigen Messung verglichen wurde. Daneben konnten

fehlerhafte Frontkontakte, Elektrolytdurchbrüche zum Rückkontakt und viele Störungen, die auf anisotropen Probeneigenschaften beruhen, entdeckt werden.

Den zentralen Teil des neu aufgebauten SMSC-Gerätes (Kap. 5, S. 45) bilden ein Inversmikroskop zur Probenbeobachtung und -beleuchtung von unten und ein darauf montierter Scantisch. Während der Messungen wird die Probenoberfläche mit einem intensitätsmodulierten Laserspot ( $\varnothing 2 \mu\text{m}$  bis  $400 \mu\text{m}$ ) beleuchtet. Um nur den im kleinen beleuchteten Oberflächenbereich induzierten Photostrom messen zu können, wird ein lock-in-Verstärker eingesetzt, der das oszillierende lokale Photostromsignal frequenzselektiv abtrennt.

Zur Abbildung der Photoaktivität der Probenoberfläche wird die Probe computergesteuert mit dem Scantisch zeilenweise über dem Laserspot bewegt und das lokale Photostromsignal Punkt für Punkt gemessen. Dabei stehen zur lokalen Beleuchtung ein roter He/Ne-Laser und ein He/Cd-Laser mit einer Emission im UV zur Verfügung.

Während Halbleiterphotoelektroden üblicherweise in potentiostatischer Dreielektrodenanordnung im Elektrolyten vermessen werden, können fertige Solarzellen auch direkt an den lock-in-Verstärker angeschlossen werden. Mit dem Potentiostaten können auch Dunkelstrom- und lokale Photostrom-Spannungskennlinien gemessen werden. Weitere Meßmöglichkeiten sind die genaue lokale Bestimmung der Reflektion, der Transmission und die Messung von Photostrom- bzw. Aktionspektren, wozu ein computergesteuerter Monochromator als Teil des Aufbaus vorgesehen ist.

Besonderer Wert wurde bei dem neuen SMSC-Aufbau auf eine genaue, reproduzierbare Einstellbarkeit der wichtigsten Meßparameter, wie des Laserspotdurchmessers und der Lichtintensität, gelegt. Dazu wurden mehrere, programmgesteuerte Meßverfahren entwickelt. Alle wichtigen Meßparameter werden vom für diese Apparatur entwickelten Meß- und Steuerprogramm „i-Scan“ aus den einzelnen Komponenten der Apparatur ausgelesen und mit den Meßdaten abgespeichert. Dies ermöglicht eine weitgehend automatische Auswertung mit dem zu diesem Zweck entwickelten Programm „i-Tiffer“.

Um die Bedienungssicherheit auch für andere Nutzer zu erhöhen, wurde ein mikrocontrollergesteuertes Schaltgerät aufgebaut, welches das programmgesteuerte Schalten von Lichtquellen, Lasershuttern und den Meßkanälen ermöglicht.

Zur Steigerung des Meßdurchsatzes wurden Vorrichtungen für das automatische, aufeinanderfolgende Vermessen von bis zu acht Solarzellen in einem Meßablauf entwickelt.

Die halbleitenden Sulfide und Selenide des Wolframs und Molybdäns (Kap. 9, S. 79),  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  und  $\text{MoSe}_2$ , die Schichtgitterkristalle bilden, sind aufgrund ihrer d-Bandstruktur und der damit verbundenen metallzentrierten Elektronenübertragungen chemisch besonders stabil. Dies, eine gute Umweltverträglichkeit, die kostengünstige Verfügbarkeit und die fast optimale Bandlücke im Energiebereich des sichtbaren Lichtes lassen sie als ein sehr geeignetes Material für neue Solarzellentypen erscheinen.

Wegen Schwierigkeiten bei der Herstellung ausgedehnter photoaktiver Dünnschich-

---

ten und der wirkungsgradvermindernden Ladungsträgerrekombination, besonders an Oberflächendefekten, werden diese Materialien bislang noch nicht kommerziell eingesetzt.

In dieser Arbeit konnte die Photoaktivität der Oberfläche von Schichtgitterhalbleiterproben bildgebend vermessen werden. Sie ist oftmals sehr anisotrop und wird in den meisten Fällen stark von der Oberflächenrekombination der Ladungsträger beeinflusst.

So wurden Kristallstufen, Bruchkanten, Kratzer oder Risse in orts aufgelösten Messungen des Photostroms und Vergleich mit optischen mikroskopischen Aufnahmen als Orte starker Rekombination identifiziert.

Besonders interessant sind in diesem Zusammenhang die Abbildungen der Photoaktivität an den Kristallstufen einzelner mikroskopischer Kristallite mit einer Auflösung bis zu  $1\ \mu\text{m}$ . Diese Aufnahmen zeigen erstmals die Rekombination photogenerierter Ladungsträgerpaare an einzelnen, gewachsenen Kristallstufen in Photostromabbildungen (S. 131).

Bei den hoch aufgelösten Messungen wurden hohe Photostromdichten und ein stark potentialabhängiger Kontrast der Photostromabbildungen festgestellt. Die hohen Photostromdichten wurden in dieser Arbeit als Folge von hemisphärischer Diffusion des Redoxelektrolyten analog zu Ultramikroelektroden erklärt. Der potentialabhängige Kontrast konnte auf eine Konkurrenz verschiedener der Ladungsträgerrekombination beeinflussender und miteinander konkurrierender Prozesse sowie auf Begrenzung des Ladungstransfers zum Redoxelektrolyten durch Diffusion zurückgeführt werden.

Aber es wurden auch deutliche Anisotropien der Photoaktivität beobachtet, für die durch mikroskopische Beobachtung keine Erklärung gefunden werden konnte. Neben dem Rückgang der Photoaktivität nach lokaler Druckbelastung ist hier vor allem die stark potentialabhängige Photoaktivität an einzelnen klar abgegrenzten Oberflächenbereichen einer natürlichen  $\text{MoS}_2$ -Kristallprobe zu nennen. Diese könnten auf Anisotropien der Ladungsträgerkonzentration und der chemischen Zusammensetzung zurückzuführen sein.

Wie schon länger bekannt ist, kann die Ladungsträgerrekombination durch chemische Behandlung der Schichtgitterhalbleiteroberflächen reduziert werden.

Besonders wirksam zeigte sich in dieser Arbeit die Behandlung mit Tween80, einem Polyethoxysorbitanoleat, wonach an einer p-WSe<sub>2</sub>-Probe eine bis zu achtfache Steigerung der lokalen Photostromdichte besonders in den zuvor wenig photoaktiven Probenbereichen beobachtet wurde. Damit einher ging auch eine deutliche Verminderung des Dunkelstromes in Sperrichtung.

Die Behandlung mit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) führte an einem p-WSe<sub>2</sub>-Kristallit nur zu einer Nivellierung der lokal gemessenen Photostromdichte an den hoch aktiven Kristallflächen und den infolge von Rekombination weniger aktiven Kristallstufen. Dieser Befund deutet auf die Adsorption von EDTA an den Kristallstufen hin. Insgesamt sank die Photoaktivität aber, und nur in zuvor wenig aktiven Randbereichen zeigte sich wieder eine mehrfache Erhöhung der dann immer noch relativ niedrigen Photoaktivität.

Die für die Untersuchungen verwendeten und am Hahn-Meitner-Institut Berlin hergestellten Kristallproben wurden mittels Hall- und Leitfähigkeitsmessungen nach van der Pauw mit neu entwickelten Halterungen und Probensubstraten charakterisiert. Neben dem spezifischen Widerstand, der Ladungsträgermobilität und der Ladungsträgerkonzentration wurde dabei auch ein zur Herstellung von ohmschen Kontakten jeweils geeignetes Kontaktmaterial bestimmt. Bei p-leitenden Proben war dies meist Platin.

Um weitere Untersuchungen, beispielsweise zur lokalen chemischen Behandlung, an möglichst ausgedehnten Schichtgitterhalbleiterproben mit isotroper Photoaktivität durchführen zu können, wurde eine Vielzahl verschiedenartig präparierter Proben mit orts aufgelösten Photostrommessungen auf ihre Eignung hin untersucht.

Schichten aus gemörserten und aufgeklebten kleinen  $\text{WSe}_2$ -Kristallen zeigten eine lokal hohe Photoaktivität, die aber immer sehr inhomogen über die Oberfläche verteilt war. Vielversprechend erschienen dagegen während der Kristallzüchtung auf der Ampulleninnenwand aufgewachsene  $\text{WS}_2$ -Kristallfilme. Sie wiesen eine relativ hohe und gleichmäßig über die Oberfläche verteilte Photoaktivität auf, wenn keine Kristalle senkrecht aus dem Film herausgewachsen waren.

Auch durch Sulfurieren mit Schwefel in Wasserstoffatmosphäre auf verschiedenen Substraten hergestellte Proben wurden untersucht. Eine  $\text{MoS}_2$ -Dünnschicht auf einem Saphirsubstrat war so stark mechanisch gespannt, daß sie bei Raster-Elektronenmikroskopischen Aufnahmen spontan in kleine Bruchstücke zersprang. Glimmer eignete sich ebenfalls weniger gut als Substrat, da er unter den Reaktionsbedingungen bei  $900^\circ\text{C}$  brüchig wurde und eine faltige Oberfläche bekam. Die auf dem Glimmer aus sulfuriertem  $\text{WO}_3$  erhaltene  $\text{WS}_2$ -Schicht zeigte nur eine sehr geringe Photoaktivität.

Die direkte Sulfurierung von Molybdän- und Wolframblechen führte zu stabilen aber nur sehr schwach photoaktiven Sulfidschichten mit zum Teil sehr isotropen Photostromverteilungen. In röntgendiffraktometrischen Texturmessungen wurde gezeigt, daß die  $\text{WS}_2$ -Kristallite parallel zum Substrat orientiert waren, während sie bei  $\text{MoS}_2$  weitgehend statistisch verteilt und nur zu einem kleinen Anteil unter steilem Winkel und manchmal auch parallel zum Substrat angeordnet waren. Diese Befunde stimmen mit der beobachteten blättrigen, flächig abplatzenden Schichtstruktur bei  $\text{WS}_2$ - und den glatten, homogenen  $\text{MoS}_2$ -Schichten mit ihrem dünnen, flaumigen, schwarzen Belag, sehr gut überein.

Injektionssolarzellen (Kap. 10, S. 177) mit dem Sensibilisator Ru535 und einem  $\text{TiO}_2$ -Halbleitersubstrat bilden eine weitere wichtige Gruppe der in dieser Arbeit mit dem SMSC-Aufbau in Form bildgebender orts aufgelöster Photostrommessungen untersuchten Proben.

Das Grundprinzip der Injektionssolarzellen, bei denen ein Elektron aus einem angeregten Farbstoffmolekül in das Leitungsband eines Halbleiters injiziert wird, ist schon länger bekannt. Die Anwendung als Photoelement wurde schon 1968 von Tributsch für das System  $\text{ZnO}/\text{Eosin}$  vorgeschlagen [174], fand aber wegen Stabilitätsproblemen keine große Verbreitung. Das änderte sich nach einer Veröffentlichung von Grätzel et al. im Jahr 1991 [180], in denen der neue Sensibilisator Ru535 in Kombinati-

---

on mit dem Halbleiter  $\text{TiO}_2$  und mit organischer Elektrolytlösung beschrieben wurde. Diese Farbstoff-Halbleiterkombination ist wegen des direkten schnellen metallzentrierten Elektronentransfers vom Rutheniumion des Ru535-Farbstoffs zum Titanion des Halbleiters im Verhältnis deutlich stabiler.

Die in dieser Arbeit untersuchten, auf Ru535 und Titandioxid basierenden Farbstoffzellen wurden von einem kommerziellen Anbieter und einem Forschungsinstitut bezogen. Die mit den Untersuchungen verbundenen Langzeit- und lokalen Maskenbelichtungen wurden von Bernd Macht [2] durchgeführt.

Bei einer Injektionszelle, deren  $\text{TiO}_2$ -Schicht im Siebdruckverfahren hergestellt wurde, wurde in den Photostromaufnahmen ein fleckiges Muster unterschiedlich hoher Photoaktivität festgestellt. Es konnte gezeigt werden, daß dieses Muster mit der  $\text{TiO}_2$ -Schichtdicke korreliert und die Photoaktivität proportional zur Schichtdicke anwächst. Diese Erkenntnis könnte zu einer Verbesserung der Injektionszelle durch eine gleichmäßigere und dickere  $\text{TiO}_2$ -Schicht oder, wenn möglich, eine höhere Farbstoffbelegung genutzt werden.

In Langzeitbelichtungsexperimenten über 158 Tage mit simuliertem Sonnenlicht wurden an den Injektionszellen verschiedene Degradationsphänomene abgebildet.

So wurde das durch einen Dichtungsdefekt und Elektrolytverlust verursachte langsame Anwachsen einer Luftblase bei einer Injektionszelle beobachtet. Im Bereich der Blase wurde die großflächige und vollständige Auflösung der Platinierung des Rückkontaktes festgestellt. Es konnte gezeigt werden, daß diese Auflösung nur in Gegenwart von Luft (vermutlich Sauerstoff) und nur unter Belichtung stattfindet. Derart degradierte Zellen können durch ein Nachfüllen von Elektrolytlösung nicht regeneriert werden.

Bei Degradationsuntersuchungen konnten die orts aufgelösten Photostrommessungen mit dem SMSC vorteilhaft zur Untersuchung von auf der Belichtung beruhenden Degradationseffekten eingesetzt werden, die von anderen Effekten, wie der Degradation des Elektrolyten, abgetrennt werden konnten.

Bei nur partiell durch Masken belichteten Zellen wurde im belichteten Bereich gegenüber den unbelichteten Rändern eine Photodegradation beobachtet, deren Zunahme in den ersten 49 Tagen stark war, sich aber im zeitlichen Verlauf abschwächte.

Unter Langzeitbelichtung durch einen Graukeilfilter, wodurch längs des Filters die Lichtintensität von  $80 \text{ mW/cm}^2$  auf  $0 \text{ mW/cm}^2$  abnahm, wurde in bildgebenden Messungen eine zur Lichtintensität proportionale Abnahme der Photoaktivität festgestellt.

Durch HPLC-Analysen (Kap. 11, S. 205) wurde die lichtinduzierte Degradation von Injektionssolarzellen näher untersucht. Wie die Maskenbelichtungsexperimente gezeigt haben, beruht die Photodegradation auf Änderungen des Halbleiter/Sensibilisator-Systems. Diese könnten auf eine chemische Reaktion des Ru535-Farbstoffes zurückzuführen sein, die zu einem Abbau des Farbstoffkomplexes geführt haben könnte.

Die HPLC-Messungen wurden mit Farbstoffextrakten durchgeführt, die durch Verseifung der Esterbindung zwischen Ru535 und der  $\text{TiO}_2$ -Schicht in ethanolischer verdünnter Schwefelsäure aus vier unter Belichtung degradierten Injektionszellen ge-

wonnen wurden.

Mit einem zur Auswertung der Ergebnisse selbstentwickelten Computerprogramm („i-HPLC“) wurden die Meßdaten zweidimensional als eine zeitliche Folge von UV/VIS-Spektren dargestellt, was eine wesentlich detailliertere und genauere Auswertung ermöglichte.

Gegenüber den Ru535-Vergleichsproben wurden viele zusätzliche Fraktionen gefunden, von denen viele ein Ru535-ähnliches Spektrum aufwiesen.

Es könnte sich dabei um Reaktionsprodukte wie Iodo-, Cyanato- oder Thiocyanatokomplexe handeln, die durch Reaktion bzw. Austausch der Isothiocyanatoliganden entstanden sein könnten. In der Literatur wurden entsprechende Reaktionen beschrieben. Diese Substanzen sollen ebenfalls ein Ru535-ähnliches Spektrum besitzen.

Auch Ethylester könnten entstanden sein, die wegen der  $\Delta/\Lambda$ -Isomerie des Ru535-Komplexes als eine Vielzahl von Isomeren zu beobachten sein sollten.

Eine Fraktion des zweizähligen Dicarboxybipyridin-Liganden, die eine Zerfallsreaktion des Ru535-Komplexes anzeigen würde, wurde anhand der UV/VIS-Spektren nicht identifiziert.

In weiteren Versuchen wurde festgestellt, daß auch das schwefelsaure Farbstoffextrakt bei Gegenwart von Iodid sehr lichtempfindlich ist.

Aufgrund der in den Untersuchungen gewonnenen Erfahrungen wurde eine Reihe von Regeln erarbeitet, die für weitere HPLC-Messungen zur Frage der Ru535-Farbstoffreaktionen unter Belichtung berücksichtigt werden sollten.

Dünnschichtsolarzellen (Kap. 12, S. 239) auf der Basis von Kupferindiumdisulfid (CIS) stellen als effiziente, stabile und relativ kostengünstige Solarzellen eine Alternative zu schon genutzten Solarzellen dar. Zur Zeit beginnen neugegründete Firmen mit der Produktion und dem Vertrieb in größerem Umfang.

Die Untersuchungen an CIS-Schichten und daraus hergestellten CIS-Solarzellen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Lokhande durchgeführt.

Es konnte gezeigt werden, daß die Messung des Benetzungswinkels von Wasser an  $\text{CuInS}_2$ -Schichten als einfache Voruntersuchung eingesetzt werden kann, um festzustellen, ob sich die Schichten zur Weiterprozessierung zu effizienten CIS-Solarzellen eignen. Effiziente Solarzellen wurden in den empirischen Untersuchungen nur aus CIS-Schichten mit Benetzungswinkeln größer als  $53^\circ$  erhalten. In orts aufgelösten Photostromabbildungen der aus diesen Schichten hergestellten Solarzellen konnte gezeigt werden, daß bei den ineffizienten Solarzellen zellübergreifend Schichtbereiche geringer Photoaktivität vorliegen. Dies führte einem besseren Verständnis und einer anderen Bewertung der Meßergebnisse.

In  $\text{CuInS}_2$ -Solarzellen werden CdS-Pufferschichten verwendet, um Strombrücken zwischen der p-CIS-Schicht und dem n-ZnO-Fenstermaterial zu verhindern. Wegen der Giftigkeit des Cadmiums wird nach Alternativen gesucht. Durch lokale chemische Behandlung der  $\text{CuInS}_2$ -Schichten mit verschiedenen metallsalzhaltigen Lösungen konnten in Photostromabbildungen in den behandelten Bereichen hohe Photoströme unter Kurzschlußbedingungen aufgefunden werden. Besonders wirksam zeigten sich dabei mangan- und indiumhaltige Lösungen. Es wird angenommen, daß es sich bei den

---

neuen Pufferschichten um oxidische und hydroxidische Schichten handelte. Die Behandlung führte allerdings nicht zu einer hohen Photospannung, so daß trotz hoher Kurzschlußströme auch bei ganzflächig behandelten Schichten nur Zellen mit geringen Wirkungsgraden erhalten wurden. Die Untersuchungen zeigen, wie schnell mit der Methode der lokalen Behandlung und Auswertung mit dem SMSC verwertbare Ergebnisse erzielt werden können. Bei der Entwicklung umweltverträglicher Pufferschichten, die Cadmiumsulfid ersetzen sollen, besteht noch Forschungsbedarf, und die oxidischen indium- und manganhaltigen Schichten sind dafür eine vielversprechende Alternative.

## Ausblick

Mit dem neu aufgebauten SMSC könnten auch lokale photoelektrochemische Platinabscheidungen im Elektrolyten an p-leitenden Proben von  $WS_2$ ,  $WSe_2$ ,  $MoS_2$  und  $MoSe_2$  durchgeführt werden, wie es in anderen Arbeiten schon an p-Indiumphosphid getan wurde [48–50]. Es ist auch hier ein verbesserter Ladungstransfer zwischen Halbleiter und Elektrolyt zu erwarten. Dabei können die Abscheidungsparameter während der lokalen Platinierung in einem Experiment an einer einzelnen Probe über einen weiten Bereich variiert werden, um relativ schnell die optimalen Abscheidungsbedingungen zu ermitteln. Da hierzu ausgedehntere Proben mit isotroper Photoaktivität benötigt werden, sollten die in dieser Arbeit untersuchten polykristallinen p- $WS_2$ -Filme, die auf der Ampulleninnenwand aufwuchsen, und die durch Sulfurieren von Molybdän- und Wolframblechen erhaltenen  $MoS_2$ - und  $WS_2$ -Schichten verwendet werden.

Wenn die Abmessungen weiter vergrößert werden, können diese Proben auch zur Untersuchung chemischer Oberflächenbehandlungen in kombinatorischen Experimenten eingesetzt werden. Dabei werden einzelne Tropfen der oberflächenaktiven Substanzen lokal auf die Oberfläche aufgebracht.

Ein weiterer interessanter Punkt ist die Untersuchung der Möglichkeit, aus einer mit Mikrometerraufösung gemessenen Photostromabbildung die Diffusionslänge der photogenerierten Ladungsträger direkt zu bestimmen. Dazu müßte die Halbleiteroberfläche partiell gegenüber dem Elektrolyten mit einer optisch transparenten Deckschicht isoliert werden. Bei der Messung würden mit dem Laserstrahl, durch die Deckschicht hindurch, lokal Ladungsträger im Halbleiter generiert, die erst nach der Diffusion zur Halbleiter-Elektrolyt-Phasengrenze als Photostrom meßbar wären. Dabei würde der Laserspot quer über die Kante der isolierenden Deckschicht bewegt werden.

