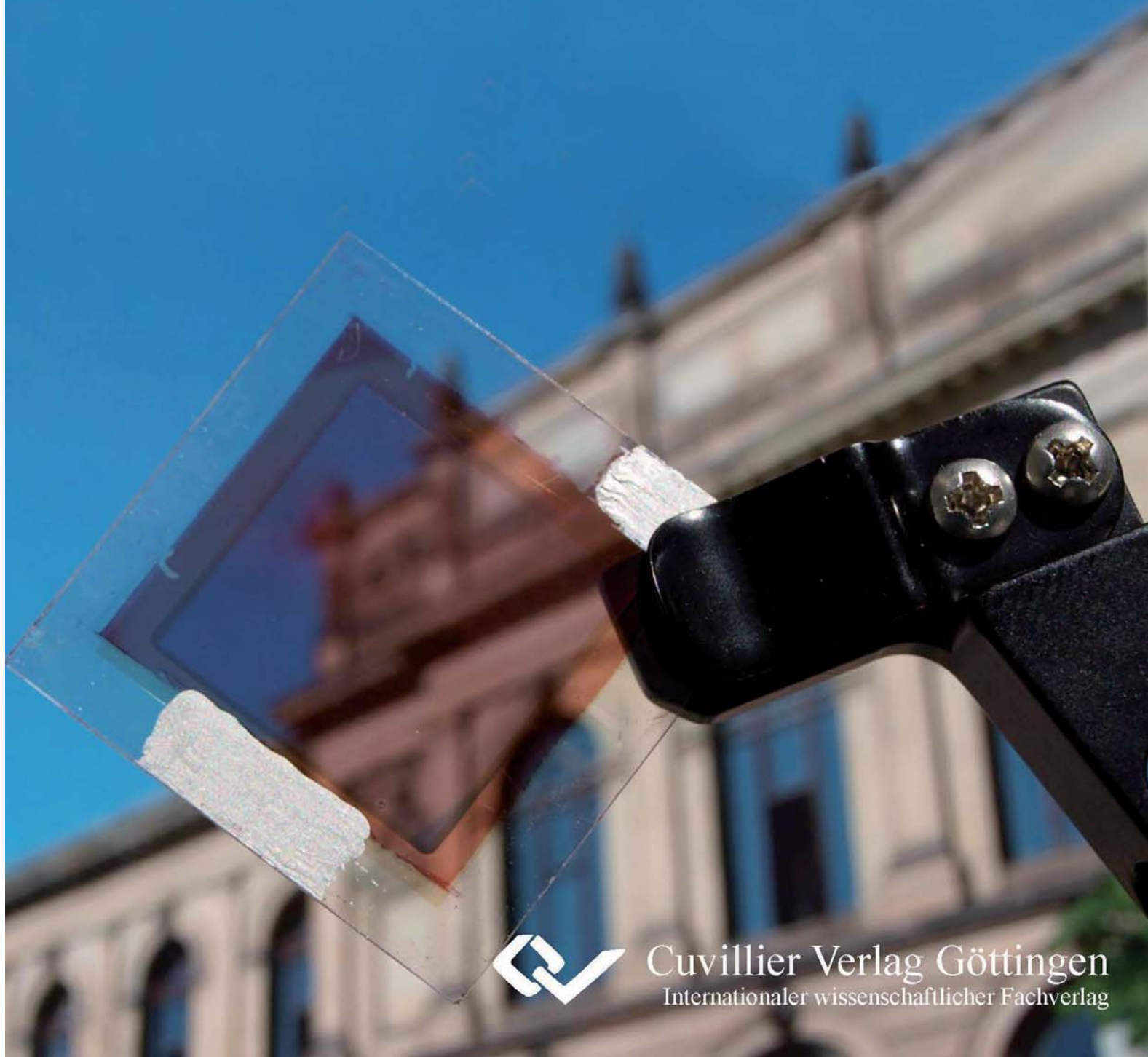


Hans Schmidt

INVERTIERTE UND SEMITRANSParente ORGANISCHE SOLARZELLEN



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag







Invertierte und semitransparente organische Solarzellen

Von der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

von Dipl.-Ing. Hans Schmidt
aus Krefeld

Eingereicht am: 24. Oktober 2011
Mündliche Prüfung am: 20. Dezember 2011

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. W. Kowalsky
Prof. Dr. rer. nat. M. Tornow

2011



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2012

Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2011

978-3-86955-985-8

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2012

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage 2012

Gedruckt auf säurefreiem Papier.

978-3-86955-985-8



Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Hochfrequenztechnik (IHF) der Technischen Universität Braunschweig. Das von Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Kowalsky geleitete Institut betreibt seit mehr als einem Jahrzehnt äußerst erfolgreich Forschung und Entwicklung im Bereich der organischen Optoelektronik. Neben den organischen Leuchtdioden und organischen Lasern hat sich seit fünf Jahren auch das Forschungsgebiet *organische Photovoltaik* am IHF etabliert.

Durch die dynamische weltweite Forschung an organischen Solarzellen wurden in den letzten Jahren Entwicklungsfortschritte erreicht, die mittelfristig einen breiten Markteintritt dieser lange belächelten Technologie realistisch erscheinen lassen. Insbesondere die in dieser Arbeit gezeigten semitransparenten Solarzellen besitzen ein großes Potential als Applikation in getönten Fensterscheiben mit Photovoltaik-Funktion in der gebäudeintegrierten Photovoltaik.

Mein erster Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Kowalsky für die Betreuung meiner Arbeit und die von ihm geschaffenen Möglichkeiten am Institut. Insbesondere das eigenverantwortliche Arbeiten am IHF, die exzellente technologische Ausstattung, der interdisziplinäre Kollegenkreis und die vielen Kooperationen zu Industrie- und Forschungspartnern erschaffen ein wunderbares Arbeitsumfeld für die Forschung.

Weiterhin danke ich der Prüfungskommission, in der Herr Prof. Dr. rer. nat. Marc Tornow das Koreferat sowie Herr Prof. Dr. rer. nat. Achim Enders den Prüfungsvorsitz übernahmen.

An dieser Stelle möchte ich meinen ehemaligen Arbeitsgruppenleiter in den ersten zwei Jahren meiner Promotion - nun Leiter des Lehrstuhls für Elektronische Bauelemente an der Bergischen Universität Wuppertal - Prof. Dr. rer. nat. Thomas Riedl erwähnen, dessen fördernde und fordernde Betreuung insbesondere zu Beginn der Promotionszeit sowie dessen fachliche Beiträge zu wissenschaftlichen Diskussionen auch nach dem Wechsel nach Wuppertal dazu beitrugen ein gutes Fundament für die Promotionsphase und die vorliegende Arbeit zu legen.

Meinem zweiten, ehemaligen Arbeitsgruppenleiter Dr.-Ing. Torsten Rabe danke ich herzlich für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen, die schnelle Durchsicht meiner Arbeit und die Schaffung von Freiräumen am Arbeitsplatz, die das zügige Erstellen der Dissertation erst möglich gemacht haben.

Die vergangenen dreieinhalb Jahre waren auch deswegen erfolgreich, weil der Kollegenkreis aus fähigen, hochmotivierten und hilfsbereiten Mitarbeitern_innen bestand - es hat Spaß gemacht am IHF zu arbeiten. Hierfür sei auch denen herzlich gedankt, die unten nicht explizit genannt werden.



Ich möchte zunächst Kornelia Nowack und Christa Vogel für die Unterstützung bei den administrativen Angelegenheiten sowie dem Werkstatt-Team für die vielen Sonderanfertigungen danken. Außerdem gilt mein Dank Justyna Rodziewicz und Kathleen Möhring insbesondere für ihr Engagement bei der Substratherstellung. Zudem danke ich Frau Ursula Heydecke, die mir in den letzten Jahren vor ihrem Ausscheiden mit vielen nützlichen Tipps den Laboralltag erleichtert hat und natürlich durch die Institution *Kaffeerunde* mit Geburtstagskuchen-Diktat die positive Sozial-Kultur des IHF entscheidend mitprägte. Erwähnen möchte ich auch die ehemaligen Kollegen Dr.-Ing. Patrick Görrn und Dr.-Ing. Jens Meyer, die mir zu Beginn meiner Promotionsphase einige gute Ratschläge mit auf den Weg gaben.

Unterstützt bei aktuellen Forschungsthemen wurde ich von meinen ehemaligen studentischen Mitarbeitern M.Sc. Kirill Zilberberg, Dipl.-Ing. Robin De Silva, B.Sc. Fabian Nikolayzik, B.Sc. Hannes Homeyer sowie Dipl.-Ing. Ihno Baumann, denen ich nochmals herzlich danken möchte. Gedankt werden soll hier auch den studentischen Mitarbeitern B.Sc. Christoph Lepper und Kevin De Silva, deren Mitarbeit im Labor viele Experimente ermöglicht hat.

Allen voran sind aber meine Laborkollegen zu nennen - es war eine super Zeit mit Euch! Folgenden Kollegen möchte ich persönlich danken: meine ehemaligen Bürokollegen Dr.-Ing. Marcus Lehnhardt und Dipl.-Ing. Tim Bülow für die tolle Büro-Atmosphäre und die auch nicht-fachlichen Diskussionen beim Morgen-Kaffee, den anderen beiden Solarforschern Dipl.-Ing. Stephan Schmale und Dipl.-Phys. Harald Flügge für die intensive, kollegiale Zusammenarbeit und den weiteren Laborkollegen aus der Schleinitzstraße hier vor allem Dipl.-Ing. Thomas Winkler insbesondere für die letzten anderthalb Jahre der Promotion und die Schreibphase, die wir gemeinsam bestritten haben, und Dr.-Ing. Sami Hamwi, der als Diskussionspartner oft entscheidende Denkanstöße lieferte. Die Zusammenarbeit mit den hier genannten Kollegen ging weit über die berufliche Ebene hinaus und bedeutete einen nicht zu messenden Wert für den Erfolg der vorliegenden Arbeit.

Zum Schluss dieses Voworts der Dank an die wichtigsten Personen in meinem Leben: Meiner Familie, allen voran meinen Eltern Maria und Hans Schmidt, gilt der größte Dank für die uneingeschränkte Unterstützung in allen Lebensphasen bis heute. Ohne Euer Vertrauen in mich, wäre ich nicht da, wo ich heute stehe.

Mein letzter und höchster Dank gilt Dir, Martina. Du hast mich während der ganzen Zeit moralisch und emotional unterstützt, brachtest unheimlich viel Geduld und Verständnis auf und musstest insbesondere im letzten Jahr der Promotion auf viel gemeinsame Zeit verzichten. Dafür danke ich Dir und dafür liebe ich Dich!

Braunschweig, im Dezember 2011
Hans Schmidt



Kurzfassung

Die organische Photovoltaik eröffnet durch die Verwendung organischer Halbleiter neue Möglichkeiten zur Gestaltung von Zellmodulen. Das geringe Gewicht der Solarzellen und ihre mechanischen Eigenschaften erlauben die Herstellung von flexiblen Modulen, die derzeit schon als portable Ladegeräte für MP3-Player, SMART-Phones oder Tablet-PCs kommerziell erhältlich sind. Darüber hinaus bieten die verwendeten Materialien das Potential einer kostengünstigen Herstellung der Solarzellen, da bei der Fertigung keine Hochtemperatur-Prozessschritte oder teure Anlagentechnik notwendig sind.

Zudem sind die optischen Eigenschaften von organischen Halbleitern vorteilhaft für die Realisierung semitransparenter Solarzellen, die das sichtbare Licht partiell absorbieren und einen Teil des Lichts transmittieren. Ein potentieller Anwendungsbereich sind funktionelle, getönte Fensterscheiben, die in Glasfassaden neben Sonnenschutz (und Wärmeschutz) gleichzeitig Energie erzeugen können.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit invertierten organischen Solarzellen. Es werden verschiedene Extraktionsschichten basierend auf transparenten Oxidhalbleitern in den Schichtstapel der Zellen integriert und analysiert. Zellen mit Titanoxid als Extraktionsschicht zeigen spezielle Charakteristika, wie transientes Verhalten bei Bestrahlung, die eingehend untersucht und erklärt werden.

Basierend auf den Erkenntnissen zu den invertierten Solarzellen werden in der vorliegenden Arbeit semitransparente Zellen entwickelt. Als Deckkontakt wird zunächst eine transparente Oxidelektrode aus Indium-Zinn-Oxid (ITO) verwendet. Durch die Verwendung einer Molybdänoxid-Schicht mit einer Dicke von mindestens 40 nm wird ein Schutz der organischen Schichten bei der Deposition der Deck-Elektrode erzielt. Mit diesem Zellkonzept können semitransparente Zellen mit einer Transmission im roten Bereich des sichtbaren Spektrums von über 70 % bei einer Zelleffizienz von 2 % erzielt werden.

Einen weiteren Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bildet die Entwicklung einer transparenten Elektrode aus einer Mehrschichtstruktur. Dafür wird eine dünne, leitfähige Metallschicht aus Silber zwischen zwei transparente Oxidschichten aus Zink-Zinn-Oxid (ZTO) mit hohem Brechungsindex eingebettet. Dieser Schichtaufbau ermöglicht bei moderaten Herstellungsbedingungen einen geringen Schichtwiderstand bei gleichzeitig hoher Transmission. Der Aufbau dieser ZTO/Ag/ZTO-Elektrode wird experimentell untersucht und der Mechanismus des Ladungstransports aufgeklärt.

Die Vorteile der Struktur zeigen sich insbesondere beim Vergleich von semitransparenten Zellen mit ITO und ZTO/Ag/ZTO (ZAZ) als Deckkontakt. Bei größeren Zellflächen steigt



der Serienwiderstand der Zelle aufgrund des Schichtwiderstands des oberen Kontakts an. Die Verwendung von ZAZ anstatt ITO ermöglicht bei Zellflächen von 2 cm^2 eine Erhöhung der Effizienz um 30 %.

Außerdem wird ZAZ als Grundelektrode in invertierten Zellen und als Mittenelektrode in Tandemzellen verwendet. Die invertierten Zellen können ohne zusätzliche Elektron-Extraktionsschicht hergestellt werden, wodurch sich der Schichtaufbau der Zellen vereinfacht. ZAZ als Mittenelektrode weist sehr geringe Absorptionsverluste in der Struktur auf. Damit wird eine Tandemzelle aus Polymer- und Kleine-Molekül-Subzelle realisiert, die eine Effizienz von ca. 4 % besitzt.



Abstract

Organic photovoltaics open up new opportunities for designing solar cell modules due to the use of organic semiconductors. The low weight and the mechanical properties of these solar cells enable flexible cell modules, which are especially suitable as portable charger for mobile phones, MP3 players and tablet PC. Such solar cell modules are already commercially available. Furthermore organic photovoltaics have the potential for low-cost fabrication as there are no process steps at high temperatures necessary.

Besides the low weight of the organic semiconductors the optical properties facilitate semi-transparent solar cells, which only partially absorb the light and transmit the remaining part. Potential applications are colored see-through photovoltaic elements as tinted glass windows for architecture, which combine sun and heat protection with power generation.

This work deals with inverted solar cells. Different electron extraction layers on the basis of transparent oxide semiconductors are integrated into the inverted cell design and investigated. Solar cells with titania interlayers employ specific characteristics, which are discussed in detail.

Based on the results of the inverted cells, semitransparent organic solar cells are developed. At first an indium tin oxide (ITO) layer is used as transparent top electrode. To protect the organic layers during sputtering process of ITO a buffer layer of molybdenum oxide with a thickness of 40 nm is inserted between organic and ITO layer. In conclusion semitransparent polymer solar cells with efficiencies of around 2% with a transmittance higher than 70% in the red spectral region are achieved.

Another focus of this thesis is the development of a transparent multi-layer electrode. A thin conductive silver film is embedded between two transparent oxide layers made of zinc tin oxide (ZTO), which exhibit a high index of refraction. This electrode features a low sheet resistance combined with a high transmission. The structure of the ZAZ-electrode is investigated and the mechanism of charge transport is discussed.

The benefits of this multilayer electrode become apparent when semitransparent cells with ZTO/Ag/ZTO (ZAZ) or ITO as top electrode are compared. Increasing the cell area leads to a concomitant increase of the series resistance of the cell due to the sheet resistance of the top contact. By using ZAZ instead of ITO as top contact for solar cells with an cell area of 2 cm² the power conversion efficiency is enhanced by 30 %.

Furthermore the ZAZ electrode is employed as bottom electrode in inverted solar cells and as middle electrode in tandem solar cells. In inverted cells the ZAZ electrode allows for excellent electron extraction even without a further interlayer leading to a simplified cell architecture.



In tandem solar cells the layers of the middle electrode feature very low absorbances. Hence a tandem cell with one polymer subcell and one small molecule subcell was created achieving around 4 % efficiency.



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	7
2.1. Organische Halbleiter	7
2.2. Organische Solarzellen	9
2.2.1. Solarzellenkennwerte	11
2.2.2. Physik organischer Solarzellen	13
3. Technologie und Charakterisierung	27
3.1. Technologie	27
3.1.1. Deposition organischer Dünnschichten	28
3.1.2. Abscheidung anorganischer Dünnschichten	29
3.2. Charakterisierung	33
3.2.1. Solarzellenmessplatz	33
3.2.2. Weitere Messverfahren	35
4. Invertierte organische Solarzellen	37
4.1. Elektron-Extraktionsschichten für invertierte Solarzellen	38
4.1.1. TiO_x , Cs_2CO_3	39
4.1.2. TiO_2 , ZnO , ZTO	43
4.2. Transientes Verhalten invertierter organischer Solarzellen mit Titanoxid . . .	45
4.2.1. Phänomen	46
4.2.2. Verhalten invertierter Zellen bei UV-Bestrahlung	48
4.2.3. Verhalten invertierter Zellen nach UV-Bestrahlung	52
4.2.4. Diskussion	55
4.3. Einfluss der Temperatur auf invertierte Solarzellen	58



4.3.1. Temperatur als Einflussfaktor auf die Leerlaufspannung	59
4.3.2. P3HT/TiO ₂ - und PCBM/TiO ₂ -Zellen	63
4.3.3. Diskussion	68
5. Semitransparente organische Solarzellen mit ITO-Kontakt	69
5.1. Kathodenzerstäubung von ITO	71
5.2. Schutzschichtkonzept für die Sputterdeposition auf organischen Funktions- schichten	72
5.3. Limitierung des Deckkontakts ITO	78
6. Organische Solarzellen mit transparenten Mehrschichtelektroden	83
6.1. Eigenschaften der ZTO/Ag/ZTO Elektrode	84
6.1.1. Elektrische Eigenschaften	85
6.1.2. Mechanismus des Ladungstransports	86
6.1.3. Stabilitätsuntersuchung der ZAZ-Elektrode	87
6.1.4. Optische Eigenschaften	91
6.2. ZAZ als Grundlektrode in invertierten Solarzellen	93
6.2.1. Elektronische Eigenschaften von ZAZ	94
6.2.2. Kennwerte invertierter Zellen mit ZAZ-Grundlektrode	95
6.2.3. Diskussion	98
6.3. ZAZ als Deckkontakt in semitransparenten Solarzellen	99
6.3.1. Deposition von ZAZ als Deckelektrode	99
6.3.2. Vergleich von ITO und ZAZ als Deckkontakt in semitransparenten Zellen	100
6.3.3. Diskussion	104
6.4. ZAZ als Mittenelektrode in Tandemsolarzellen	106
6.5. Fazit	111
7. Zusammenfassung und Ausblick	113
Literaturverzeichnis	121
A. Häufig verwendete Abkürzungen	149
B. Liste der verwendeten Materialien	151
C. Betreute Arbeiten Studierender	153
D. Im Rahmen dieser Arbeit entstandene Veröffentlichungen	155

Kapitel 1

Einleitung

Die begrenzte Verfügbarkeit der aktuellen Hauptenergieträger (Kohle, Gas, Öl, Uran) wird uns – früher oder später – dazu zwingen, die meisten der gegenwärtig bestehenden Kraftwerke durch Energiequellen zu ersetzen, die auf erneuerbare Vorkommen setzen. Nach aktuellen Schätzungen des Weltenergieerats e.V., die sich auf die Internationale Energieagentur IEA berufen, wird sich der globale Weltenergieverbrauch bis zum Jahre 2035 je nach Selbstbeschränkung der Länder zur Einhaltung von Klimaschutzzielen um 22 % bis 47 % steigern [1]. Dieser prognostizierte Anstieg wird in erster Linie durch einen höheren Verbrauch in den Entwicklungs- und Schwellenländern begründet, in denen zudem ein Bevölkerungswachstum von gegenwärtig 7 Milliarden Menschen auf ungefähr 8,5 Milliarden Menschen im Jahr 2035 erwartet wird.

Die derzeit starke Abhängigkeit Deutschlands von Importen fossiler Energieträger (60 %¹), die beschlossene vorzeitige Stilllegung aller deutschen Atomkraftwerke bis 2022², die unbestreitbaren Folgen der Verbrennung fossiler Rohstoffe sowie die Umsetzung der Klimaschutzziele der Bundesregierung (bis 2020 Reduktion der Treibhausgasemissionen um 40 % bezogen auf das Basisjahr 1990³) verdeutlichen die Notwendigkeit einer Umstellung der Energieerzeugung.

Erfreulicherweise stehen erneuerbare Energiequellen in Form von Wind, Gezeitenströmungen, Erdwärme und der Sonneneinstrahlung zur Verfügung, die nahezu unerschöpflich vorliegen und keinen oder nur einen geringen schädlichen Einfluss auf die Umwelt ausüben. In Deutschland werden die Technologien zur Nutzung dieser Energieträger seit dem Jahr

¹ European Commission - Energy - Eurostat, 2011

² Deutscher Bundestag, Drucksache 17/6070, Entwurf eines Dreizehnten Gesetzes zur Änderung des Atomgesetzes, 2011

³ Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2011

2000 durch das Erneuerbare-Energie-Gesetz (EEG)⁴ gefördert, wodurch in den letzten zehn Jahren der Anteil der erneuerbaren Energie am gesamten Stromverbrauch von 6,4% auf 17% angestiegen ist⁵ (der Bruttostrombedarf Deutschlands stieg im gleichen Zeitraum von 579,6 TWh im Jahr 2000 auf 604 TWh im Jahr 2010 an⁶).

Das EEG wird kontrovers diskutiert. Insbesondere die Verteilung der Umlage wird als ungerecht empfunden; so waren beispielsweise in 2009 die Salden für die EEG-Zahlungsströme Deutschlands für Bayern und Niedersachsen mit 1,0 und 0,4 Milliarden Euro positiv, während Nordrhein-Westfalen ein negatives Saldo von -1,4 Milliarden aufwies⁷. Trotz Kritik am EEG konnten in den Jahren seit dessen Einführung Preissenkungen für Windkraftanlagen sowie Photovoltaik-Modulpreise erzielt werden, die einerseits auf technologischen Fortschritt, aber auch auf Skaleneffekte zurückzuführen sind.

Indessen sind die Kosten für die Erzeugung (unter Berücksichtigung der Herstellungs-, Installations- und Instandhaltungskosten) erneuerbarer Energien, abgesehen von etablierten Wasserkraftwerken, derzeit immer noch höher als bei der Energieerzeugung in etablierten Kraftwerken. Deshalb ist es unumgänglich, die Entwicklung einer kostengünstigen Herstellungstechnologie für erneuerbare Energien voranzutreiben oder zu hoffen, dass die Regierungen dieser Welt für ihre Entscheidungen neben kurzfristigen ökonomischen Bestrebungen auch vermehrt nachhaltige ökologische Ziele berücksichtigen.

Photovoltaik

Eine Möglichkeit, die Strahlungsenergie der Sonne für den Menschen nutzbar zu machen, ist die direkte Umwandlung der Lichtenergie in elektrische Energie durch Photovoltaik (PV). Die erste anorganische Solarzelle mit nennenswerter Effizienz ($\eta = 6\%$), eine Si-Zelle mit p-n-Übergang, wurde 1953/1954 in den Bell Labs von Chapin, Fuller und Pearson entwickelt [2]. Diese neuen Solarzellen wurden zunächst extraterrestrisch in der Satellitentechnik eingesetzt, in den folgenden Jahrzehnten für die Raumfahrt weiterentwickelt, bis in den letzten 30 Jahren des 20. Jahrhunderts die ersten Solarmodule auf Hausdächern installiert wurden.

Inzwischen sind diese Zellen weit verbreitet, und Zellen aus kristallinem Silizium erreichen inzwischen eine Effizienz von 25 % (GaAs-Zellen: 28 %), was dem theoretisch vorhergesagten

⁴ Bundesministerium der Justiz: Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz - EEG)

⁵ Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2011

⁶ Statistisches Bundesamt Deutschland: Anteil der erneuerbaren Energieträger am Bruttostrom- und Primärenergieverbrauch ab 1991

⁷ Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft e.V.: Erneuerbare Energien und das EEG in Zahlen (2010), 2010



Limit von 30 % bereits sehr nahe kommt [3, 4]. Dies veranschaulicht, dass derzeit weniger die Effizienzsteigerung, sondern vielmehr eine Reduzierung der Kosten durch Entwicklung neuer, günstiger Prozesstechnologie notwendig ist, um die PV als konkurrenzfähige Form der Energieerzeugung zu etablieren.

Organische Solarzelle

Die Entwicklung und Entdeckung leitfähiger Polymere im Jahre 1977 durch Heeger, MacDiarmid und Shirakawa, die für ihre Forschung im Jahr 2000 den Chemie-Nobelpreis erhielten, ermöglichte in der Folge die Realisierung von verschiedenen organischen Bauteilen wie Leuchtdioden, Lasern, Feldeffekttransistoren und auch Solarzellen [5–7]. Seit der Demonstration der ersten organischen Solarzelle von Tang im Jahre 1986, deren Wirkungsgrad mit 1 % noch gering war, sind durch intensive Forschung neue, effizientere Materialsysteme und durch ein besseres Verständnis der physikalischen Vorgänge in den Zellen neue Konzepte für das Bauteildesign entwickelt worden [8–10]. Aktuelle Effizienzrekorde liegen für Kleine-Molekül-Solarzellen (Tandemzellen) bei 8,3 %⁸ und für Polymersolarzellen ebenfalls bei 8,3 %⁹ und 8,37 %, wobei kürzlich von organischen Solarzellen mit einem neuem Effizienzrekord von 9,2 % berichtet wurde [3, 11, 12].

Die Vorteile der organischen Photovoltaik (OPV) gegenüber anorganischen Solarzellen liegen im hohen Absorptionskoeffizienten organischer Halbleiter (OHL), der bis zu einer Größenordnungen höher ist als beispielsweise für Silizium und somit bereits bei sehr dünnen Schichtdicken des organischen Absorbermaterials einen Großteil des eingestrahnten Lichts absorbieren. Des Weiteren werden bei der Herstellung und Deposition der organischen Materialien keine energieintensiven Prozesse benötigt, wodurch der OPV das Potential einer kostengünstigen Fertigung durch einen Rolle-zu-Rolle-Prozess zugesprochen wird [13, 14]. Außerdem bietet die organische Chemie vielfältige Möglichkeiten, den Absorptionsverlauf der OHL durch Materialmodifikation zu verändern. Dadurch ergeben sich für die Gestaltung der OPV neue Möglichkeiten wie sehr dünne, flexible Solarzellen unterschiedlicher Farbgebung, die aufgrund der dünnen Schichten ein sehr geringes Gewicht aufweisen. Damit werden bereits erste, mobile Anwendungen der OPV realisiert.

Zudem ermöglichen die Absorptionseigenschaften der OHL auch die Umsetzung semitransparenter Solarzellen mit unterschiedlichem Farbeindruck, die zukünftig als funktionelle, getönte Fensterscheiben in Fassaden integriert werden könnten [15].

⁸www.heliatek.com

⁹www.konarka.com

Zielsetzung und Gliederung der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist die Realisierung von semitransparenten organischen Solarzellen mit zwei transparenten Kontaktschichten. Für die Studien wird in der aktiven Schicht ein etabliertes Materialsystem aus dem Polymer Poly(3-Hexylthiophen) (P3HT) und dem Fullenderivat Phenyl-C₆₁-Butansäuremethylester (PCBM) verwendet¹⁰. Die Herausforderung besteht im ersten Teil der Arbeit darin, ein geeignetes Zelldesign zu entwickeln. Dafür werden verschiedene Elektronentransportschichten für invertierte Solarzellen untersucht. Vertieft wird auf die Auswirkung einer Titanoxid-Elektronentransportschicht auf die Zellcharakteristik invertierter organischer Solarzellen eingegangen.

Der zweite Teil der Arbeit legt den Fokus auf semitransparente organische Solarzellen und transparente Kontaktschichten. Es wird ein Schutzschichtkonzept vorgestellt, das die Deposition von transparenten, leitfähigen Oxidhalbleitern als Deckelektrode ermöglicht. Zudem wird eine neue Mehrschichtelektrodenstruktur aus einer dünnen Silberschicht, eingebettet zwischen zwei Oxidschichten mit hohem Brechungsindex, entwickelt, die die Voraussetzung für effiziente semitransparente Solarzellen mit einer Fläche von 2 cm² schafft. Weitere Untersuchungen belegen die Eignung dieses transparenten Kontakts als Grundlektrode in invertierten und als Mittenelektrode in Tandem-Solarzellen.

Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen gegliedert:

Im nachfolgenden Kapitel werden die Grundlagen organischer Halbleiter und der organischen Photovoltaik beschrieben, die dem Verständnis der Arbeit dienen. Neben dem Wirkprinzip organischer Solarzellen werden Erklärungen zur Morphologie in der aktiven Schicht der organischen Solarzellen gegeben.

Die dieser Arbeit zugrunde liegende Technologie wird in Kapitel 3 erläutert. Dabei geht es in erster Linie um Beschichtungsverfahren für Dünnschichten wie Atomlagenabscheidung, Kathodenzerstäubung, Schleuderbeschichtung oder thermisches Verdampfen. Des Weiteren werden die genutzten Messverfahren zur Charakterisierung der Solarzellen vorgestellt.

In Kapitel 4 werden Ergebnisse invertierter organischer Solarzellen präsentiert. Es werden unterschiedliche Extraktionsschichten für Elektronen auf der Kathodenseite der Zelle untersucht. Anschließend wird das transiente Verhalten invertierter Solarzellen mit Titanoxid-Extraktionsschicht beleuchtet und dessen Ursache diskutiert. Weitere charakteristische Eigenschaften invertierter organischer Solarzellen bilden den Schluss des Kapitels.

¹⁰ Die Ergebnisse der Arbeit ließen sich – zumindest für invertierte Zellen – auch auf andere Materialsysteme übertragen. So wurden invertierte Solarzellen mit dem von Liang *et al.* entwickelten Materialsystem aus einem Benzodithiophen/ThienoThiophen-Copolymer (PTB7) und dem Fullenderivat Phenyl-C₇₁-butansäuremethylester (PC71BM) mit einer Effizienz von 5 % realisiert [16].

Das fünfte Kapitel behandelt invertierte semitransparente Solarzellen mit zwei transparenten Kontakten aus Indium-Zinn-Oxid (engl.: **i**ndium **t**in **o**xide, ITO). Zu Beginn wird der Kathodenzerstäubungsprozess dargelegt, der für den Top-Kontakt genutzt wird. Die Erörterung eines Konzepts zum Schutz der organischen Schichten vor Schädigung durch den Sputterprozess durch Verwendung von Molybdänoxid-Schichten wird den Zellergebnissen vorangestellt, die im Anschluss diskutiert werden. Dieses Kapitel endet mit der Darstellung der Limitierungen, die sich durch die Verwendung von ITO als oberer Kontakt ergeben.

Das sechste Kapitel legt den Fokus auf eine transparente Mehrschichtelektrode basierend auf Zink-Zinn-Oxid (engl.: **z**inc **t**in **o**xide, ZTO)/Ag/ZTO für die Anwendung in organischen Solarzellen. Zunächst werden die optischen und elektronischen Eigenschaften sowie die Stabilität dieser Elektrode vorgestellt. Dafür wird die Elektrode in mehreren Konfigurationen dargestellt.

Der Vorteil dieser Elektrode gegenüber ITO wird anschließend beim Einsatz als Grundelektrode in invertierten Solarzellen demonstriert. Des Weiteren wird die Anwendung dieser Elektrode als Top-Elektrode in semitransparenten Solarzellen und Mittenelektrode in Tandemzellen realisiert.

Abschließend folgt in Kapitel 7 eine Zusammenfassung der vorliegenden Arbeit.



Abbildung 1.1.: Organische Solarzelle mit einer Fläche von 2 cm^2 auf einem flexiblen Substrat (Stahlfolie).