

Sebastian Schiefer

**DURCHKONTAKTIERTE ORGANISCHE
SOLARZELLEN**

Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE

SOLARE ENERGIE- UND SYSTEMFORSCHUNG

Durchkontaktierte organische Solarzellen

Sebastian Schiefer

FRAUNHOFER VERLAG

Kontakt:

Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE
Heidenhofstraße 2
79110 Freiburg
Telefon +49 761/4588-5150
Fax +49 761/4588-9342
E-Mail info@ise.fraunhofer.de
URL www.ise.fraunhofer.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über www.dnb.de abrufbar.
ISBN (Print): 978-3-8396-0786-2

D 25

Zugl.: Freiburg, Univ., Diss., 2014

Druck: Mediendienstleistungen des
Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB, Stuttgart

Für den Druck des Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.

© by **FRAUNHOFER VERLAG**, 2014

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB
Postfach 80 04 69, 70504 Stuttgart
Nobelstraße 12, 70569 Stuttgart
Telefon 07 11 9 70-25 00
Telefax 07 11 9 70-25 08
E-Mail verlag@fraunhofer.de
URL <http://verlag.fraunhofer.de>

Alle Rechte vorbehalten

Dieses Werk ist einschließlich aller seiner Teile urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die über die engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes hinausgeht, ist ohne schriftliche Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen sowie die Speicherung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen und Handelsnamen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Bezeichnungen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und deshalb von jedermann benutzt werden dürften. Soweit in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden ist, kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen.

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Technischen Fakultät der
Albert-Ludwig-Universität Freiburg im Breisgau

Durchkontaktierte organische Solarzellen



durchgeführt am Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme

Sebastian Schiefer

2014

Dekan: Prof. Dr. Yiannos Manoli
Referent: Prof. Dr. Jürgen Rühle
Referent: Prof. Dr. Eicke Weber
Datum der Promotion: 21.07.2014

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Anforderungen an die Auslegung von Solarzellen und Modulen	4
1.2	Bisherige Arbeit an durchkontaktierten organischen Solarzellen	6
1.3	Konzeption	8
2	Grundlagen der organischen Photovoltaik	11
2.1	Physikalische Prozesse zwischen der Absorption von Photonen und der Ex- traktion von Ladungsträgern	11
2.2	Konjugierte π -Elektronensysteme	11
2.3	Exzitonen	13
2.4	Transport von Ladungsträgern	15
2.5	Rekombination	16
2.6	Morphologie	17
2.7	Kenngrößen einer Solarzelle	19
2.8	Zusammenhang zwischen Banddiagramm und JV-Kennlinie	21
2.8.1	Leerlauf im Dunkeln	22
2.8.2	Leerlauf unter Beleuchtung	24
2.8.3	Selektive Kontakte	25
2.8.4	Betrieb in Vorwärtsrichtung bei Beleuchtung	26
2.8.5	Kurzschluss unter Beleuchtung	27
2.8.6	Betrieb in Rückwärtsrichtung unter Beleuchtung	27
2.8.7	Abgabe von Leistung	28
3	Modellierung	31
3.1	Elektro-optisches Modell	31
3.1.1	Elektrischer Teil des Modells	31
3.1.2	Optischer Teil des Modells: Transfermatrix Methode	33
3.1.3	Zusammenfassung des Modells	37
3.1.4	Grenzen des Modells	38
3.2	Optimierung der geometrischen Parameter	38
3.2.1	P3HT:PCBM und PEDOT:PSS Schichtdicke	39
3.2.2	Durchmesser der Durchkontaktierungen	41
3.2.3	Abstand zwischen benachbarten Durchkontaktierungen	43
3.3	Zusammenfassung	45
4	Herstellungsmethoden	47
4.1	Überblick über den Herstellungsprozess	47
4.2	Substrate	47
4.3	Metallisierung	50

4.4	Beschichtung mit der photoaktiven Schicht	51
4.4.1	Spin-coating	51
4.4.2	Slot-die-coating	52
4.5	Perforation	54
4.6	Freischneiden der Kontaktflächen	55
4.7	Lamination	55
4.8	Beschichtung mit PEDOT:PSS	56
4.9	Tempern	57
4.10	Stromdichte-Spannungs Messung	57
5	Methode zur Widerstandsmessung einzelner Durchkontaktierungen	59
6	Vergleich von Heißnadelperforation und Stanzen	61
6.1	Heißnadelperforation	61
6.2	Stanzen	63
6.3	Zusammenfassung	63
7	Oberflächenbehandlung der Innenflächen von Durchkontaktierungen	65
7.1	Oberflächenbehandlungsmethoden	67
7.1.1	Ozon	67
7.1.2	Säure	68
7.1.3	PEDOT:PSS	69
7.1.4	PMMA	70
7.2	Selbstausrichtende Schutzfolien	71
7.2.1	Methodik zur Feststellung der Eignung als selbstausrichtende Maske	71
7.2.2	Elektrostatisch haftende PET Schutzfolie	73
7.2.3	Adhäsionsfolie	74
7.2.4	Rückstandsfrei entfernbare, temperaturstabile Klebefolie	76
7.2.5	Zusammenfassung	77
7.3	Zellen mit zwei Substraten (Slot-die-coating)	78
7.4	Zellen mit einem Substrat	80
7.5	Zusammenfassung	84
8	Serienwiderstandsbestimmung durch Vergleich von Modell und Experiment	87
8.1	Zellen mit zwei Substraten und PEDOT:PSS-Behandlung (Slot-die-coating)	89
8.2	Zellen mit einem Substrat und PEDOT:PSS-Behandlung	91
8.3	Zellen mit zwei Substraten und mit/ohne Tintenstrahlbedrucken der Durchkontaktierungen	92
8.4	Zusammenfassung	95
9	Charakterisierung organischer Solarzellen durch die Suns-V_{OC} Methode	97
9.1	Rekapitulation der theoretischen Grundlagen und Überprüfung der Anwendbarkeit auf organische Solarzellen	98
9.1.1	Quasi-stationärer Fall	99
9.1.2	Korrektur von transienten Effekten	100
9.2	Korrektur der spektralen Fehlanpassung	104

9.3 Vergleich von organischen Solarzellen mit Metallgitter und durchkontaktierten Solarzellen	104
9.4 Zusammenfassung	107
10 Bestimmung der intrinsischen Ladungsträgerdichte mit Hilfe der Suns-V_{OC} Methode	109
10.1 Herleitung der intrinsischen und injektionsabhängigen Ladungsträgerdichte ausgehend vom Transportwiderstand	109
10.2 Numerische Simulationen	113
10.3 Experimentelle Bestimmung der intrinsischen und injektionsabhängigen Ladungsträgerdichte einer P3HT:PCBM Solarzelle	115
10.4 Zusammenfassung	116
11 Charakterisierung durch bildgebende Verfahren	119
11.1 Funktionsweise bildgebender Elektrolumineszenz- und Thermographie-Verfahren	119
11.2 Untersuchung von durchkontaktierten Solarzellen	120
11.3 Zusammenfassung	123
12 Vergleich der verschiedenen Zelltypen	125
12.1 Zellen mit zwei Substraten	125
12.2 Zellen mit zwei Substraten und PEDOT:PSS-Behandlung	126
12.3 Zellen mit zwei Substraten und Tintenstrahl-bedruckten Durchkontaktierungen	126
12.4 Zellen mit einem Substrat	127
12.5 Generelles	127
13 Schlussfolgerung und Ausblick	129
14 Zusammenfassung	133
15 Anhang	137
15.1 Herleitung der Absorption aus dem elektrischen Feld bei stark absorbierenden Medien	137
15.2 Veröffentlichungen	140
Literaturverzeichnis	140

1 Einleitung

Für ihre Forschungsarbeit in den 70er Jahren über die Leitfähigkeit von Polyacetylen [1] wurden Shirakawa, MacDiarmid und Heeger im Jahr 2000 mit dem Nobelpreis in Chemie geehrt. Bis in die 80er Jahre hinein bestanden die organischen Solarzellen aus nur einem organischen Halbleitermaterial [2]. Einen enormen Sprung hin zu höheren Effizienzen erfuhren organische Solarzellen durch die Verwendung von zwei organischen Halbleiterschichten im sogenannten „bi-layer“ Aufbau. Dabei dient ein Halbleiter als Donator und der andere als Akzeptor von Elektronen. Tang veröffentlichte 1986 die Ergebnisse über solch eine Solarzelle, wobei deren Effizienz bei einem knappen Prozent lag [3]. Die erste Veröffentlichung einer organischen Solarzelle, bei denen ein Fulleren als Akzeptormaterial verwendet wurde, stammt von Sariciftci [4] aus dem Jahr 1993. Bis heute werden für die meisten organischen Solarzellen Fullerene als Akzeptor verwendet. Einen weiteren Meilenstein in der organischen Photovoltaik stellt die Entwicklung des „bulk-hetero-junction“ Konzepts dar, welches den „bi-layer“ Aufbau weitgehend ablöste [5]. Dabei bildet die Donator- und die Akzeptorphase ein interpenetrierendes Netzwerk.

Organische Solarzellen weisen eine Reihe von Vorteilen auf. Im Wesentlichen bestehen organische Halbleiter aus Elementen, welche auf der Erdkruste reichlich vorhandenen sind. Dies hat ökonomische Vorteile, da keine teuren Elemente benötigt werden und die Gefahr von Rohstoffengpässen reduziert ist.

Die Absorptionskoeffizienten von organischen Halbleitern sind im Vergleich zu dem von Silizium sehr hoch, wodurch Schichten mit einer Dicke im Bereich von 100 nm ausreichend sind, um das Sonnenlicht mit einer Energie, welche größer als die der Bandlücke ist, zu einem Großteil zu absorbieren.

Die chemische Struktur organischer Halbleiter kann verändert werden, wodurch man Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften gewinnt.

Für die industrielle Anwendung von organischen Materialien in Solarzellen eignen sich besonders Halbleiter mit amorpher oder polykristalliner Struktur. Die Herstellung beispielsweise von Silizium Einkristallen oder polykristallinen Ingots mit großen einkristallinen Domänen ist sehr energieintensiv. Dies wirkt sich auf die sogenannte „Energy-payback-time“ aus, also der Zeitraum, über den eine Solarzelle betrieben werden muss, um die gleiche Menge Energie zu erwirtschaften, die bei der Herstellung aufgebracht werden musste. Bei ein- und multikristallinen Silizium Solarzellen beträgt diese in Südeuropa zwischen 1,3 und 1,5 Jahren (Stand 2011) [6]. Organische Halbleiter in organischen Solarzellen sind in der Regel amorph oder teilkristallin. Daher erwartet man, dass die Energy-payback-time organischer Solarzellen im Bereich weniger Wochen [7] oder gar Tagen [8] liegen wird.

Wegen der geringen Herstellungstemperatur ist es möglich Polymerfolien als Substrate zu verwenden, sodass die fertigen organischen Solarzellen mechanisch flexibel sind.

Man erwartet, dass sich organische Solarzellen zu einer preisgünstigen Quelle für erneuerbare Energien entwickelt, nicht nur wegen des geringen Energieaufwands bei der Her-

stellung, sondern auch weil diese mit einem großen Durchsatz, unter Verwendung von Rolle-zu-Rolle Prozessen [9], hergestellt werden können.

Nachteilig erweist sich die geringere Stabilität organischer Halbleiter gegenüber Sauerstoff und Wasser, speziell in Kombination mit Licht. Ebenso von Nachteil ist die geringe Ladungsträgermobilität und Permittivität. Die zentralen Aufgaben um die Kommerzialisierung organischer Solarzellen voranzutreiben sind die Verbesserung der Langzeitstabilität, die Erhöhung der Effizienz sowie die Aufskalierung der Herstellung.

Um die Stabilität zu verbessern müssen zunächst die Degradationsmechanismen identifiziert werden [10, 11]. Besonders im Fokus befinden sich dabei die Degradation der photoaktiven Materialien durch Wasser [12], Sauerstoff [13] und die Elektrodenmaterialien, welche in die organischen Halbleiter diffundieren. Besonders bei Bestrahlung mit UV-Licht kann es zu Oxidationsreaktionen kommen, die sich schädlich auf die Funktionsweise auswirken. Um die Langzeitstabilität zu verbessern, werden vor allem Barrierefolien mit geringer Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeit entwickelt [14–16].

Für die Herstellungskosten von organischen Solarzellen ist neben den Materialkosten besonders die Herstellungsgeschwindigkeit von Bedeutung. Aus diesem Grund wird intensiv daran gearbeitet die Herstellung durch kontinuierliche Rolle-zu-Rolle-Prozesse zu ermöglichen, bzw. diese Prozesse zu verbessern [9, 17–27].

Die Entwicklung der Effizienz von verschiedenen Typen Solarzellen kann in Abbildung 1.2 nachvollzogen werden. Der Graph wurde vom National Renewable Energy Laboratory (NREL, USA) erstellt und zeigt die zertifizierten Effizienzrekorde in Abhängigkeit vom Jahr, in dem diese aufgestellt wurden. Ein Ausschnitt, der nur die Entwicklung der Effizienzen von organischen Solarzellen zeigt ist in Abbildung 1.1 dargestellt.

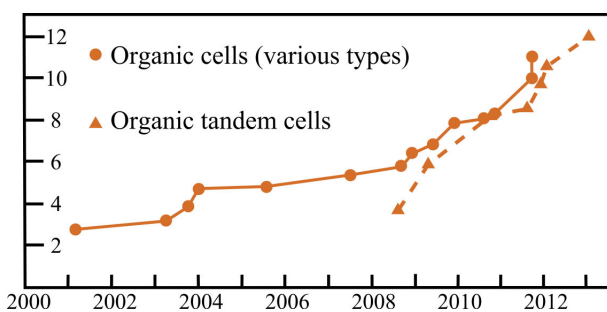


Abb. 1.1. Ausschnitt aus Abbildung 1.2: Entwicklung der Effizienz-Rekorde von organischen Solarzellen.

Die Werte der organischen Solarzellen sind in beiden Graphen mit orangefarbenen Kreisen und Dreiecken dargestellt. Sofort fällt auf, dass sich die Effizienzen am unteren Ende der Effizienzskaala befinden. Allerdings ist die Steigerungsrate im Vergleich zu den übrigen Solarzellentechnologien sehr hoch.

Bei den auf anorganischen Materialien basierenden Zelltypen ist die Anzahl an Halbleitermaterialien relativ überschaubar (im Wesentlichen Silizium, Galliumarsenid, Cadmiumtellurid und Germanium,

Kupfer-Indium-Germanium-Diselenid). Eine Effizienzsteigerung wird durch die Optimierung des Zellaufbaus erreicht, wodurch materialunabhängige Verluste reduziert werden. Der starke Zuwachs bei der Effizienz organischer Solarzellen ist hauptsächlich auf die Entwicklung neuer organischer Halbleiter zurückzuführen. Von Li et al. wurde beispielsweise eine Effizienz von 4,4 % veröffentlicht, die von Solarzellen basierend auf P3HT:PC61BM, einem Gemisch aus Poly(3-hexylthiophen) und [6,6]-Phenyl-C61-Butylsäure Methylester) stammt [29], während mit PCPDTBT:PC70BM Solarzellen (Poly(N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)) eine Effizienz von 5,7 % erreicht wurde [30]. Eine Effizienz von 7,4 % wurde für Solarzellen aus PTB7:PC71BM, einem Copolymer aus Benzodithiophen- und Thieno[3,4-b]thiopheneinheiten berichtet [31].

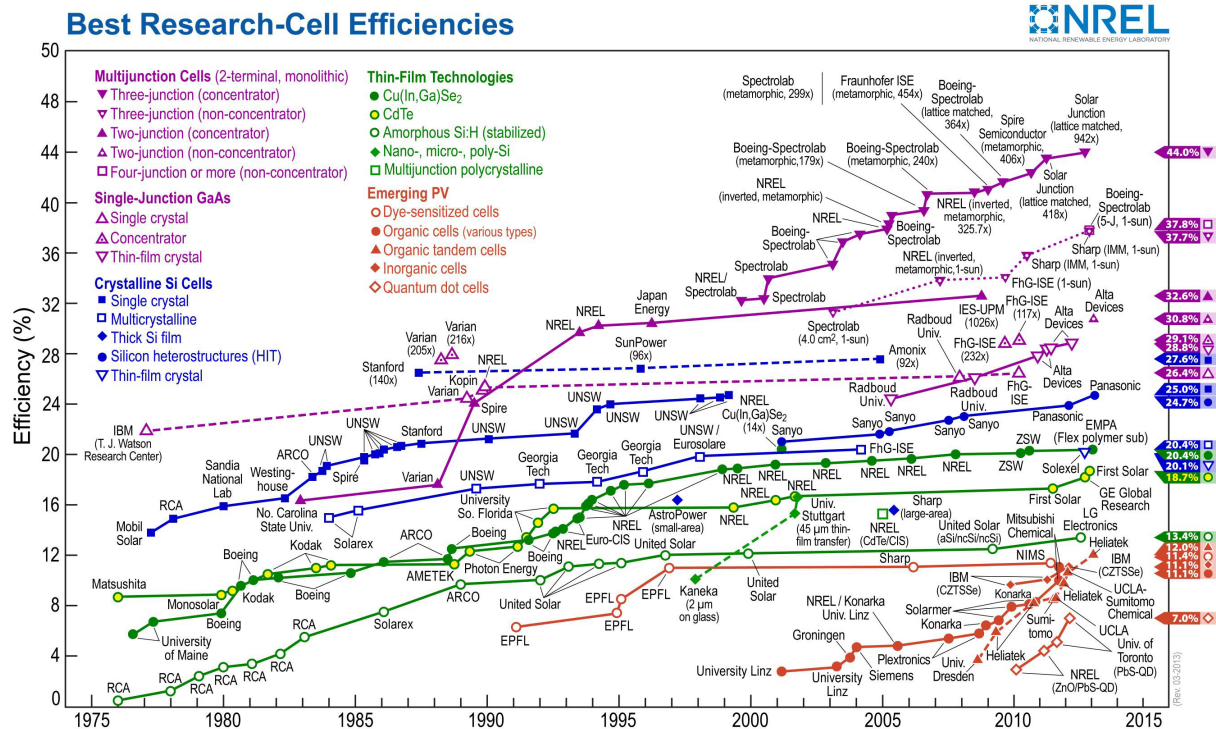


Abb. 1.2. Zeitliche Entwicklung der Effizienz-Rekorde aufgetragen für die verschiedenen Felder der Photovoltaik [28].

Im Laufe der Zeit wird jedoch wie bei den anorganischen Solarzellen die Optimierung des Zellaufbaus zur Kostenreduktion und Minimierung materialunabhängiger Verluste neben der Optimierung der organischen Halbleiter selbst zunehmend in den Vordergrund treten. An diesem Punkt setzt diese Arbeit an. Die in dieser Arbeit verwendete Materialkombination der organischen Halbleiter P3HT und PCBM ist das meist untersuchte Halbleitergemisch in der Polymerphotovoltaik [32]. Die Effizienz von Zellen mit diesen Materialien ist mit typischerweise 3-4 % [32] allerdings deutlich geringer als die der aktuellen Rekordzelle (12,0 % [33], Januar 2013). Das Ziel dieser Arbeit ist es, das bereits bekannte Konzept der durchkontaktierten organischen Solarzellen [34–36] weiter zu verbessern.

Im Folgenden werden die Herausforderungen diskutiert, die generell beim Solarzellen- und Moduldesign bestehen und welche Lösungsansätze verfolgt werden. Ein Ansatz bildet das Konzept der durchkontaktierten organischen Solarzellen. Die bisherige Arbeit an diesem Solarzellentyp wird zusammengefasst, wobei die bestehenden Probleme und Defizite diese Arbeit motivieren. Mit diesem Hintergrund ist es möglich das Konzept dieser Arbeit zu beschreiben.

1.1 Anforderungen an die Auslegung von Solarzellen und Modulen

Optimierungen auf Zell- und Modulebene werden durch Minimierung von parasitären Verlusten und Maximierung der aktiven Fläche bzw. Verringerung von Absorptionsverlusten erreicht. Durch eine Seite der Solarzelle muss sowohl das Licht in den Halbleiter eindringen, ebenso müssen auch die erzeugten Ladungsträger über diese Fläche abgeführt werden. Sehr hohe Transparenz und sehr hohe Leitfähigkeit sind allerdings zwei physikalische Eigenschaften die sich ausschließen.

Indium dotiertes Zink Oxid (ITO) ist ein Material, das einen guten Kompromiss aus beiden Eigenschaften in sich vereint. Der Schichtwiderstand einer 100 nm dicken ITO Schicht auf Glas beträgt typischerweise $R_{\square} = 15 \, \Omega$ bei einer Transmission im sichtbaren und langwelligen Bereich zwischen 80-90 % [37]. Durch die hohe Austrittsarbeit [38] eignet es sich zudem gut als Lochkontakt, besonders nach einer Sauerstoffplasmabehandlung [39]. Im Bereich der Forschung ist es der am häufigsten verwendete transparente Kontakt zum Ladungsabtransport und wurde bereits gründlich untersucht. Vielmehr sind es technische und wirtschaftliche Gründe, die eine Abkehr von ITO nahelegen. Besonders der mehr als 9-fache Anstieg des Indium Preises zwischen 2002 und 2006 wirkte alarmierend (siehe Abb. 1.3). Dieser Preisanstieg liegt mitunter an der gestiegenen Nachfrage nach Produk-

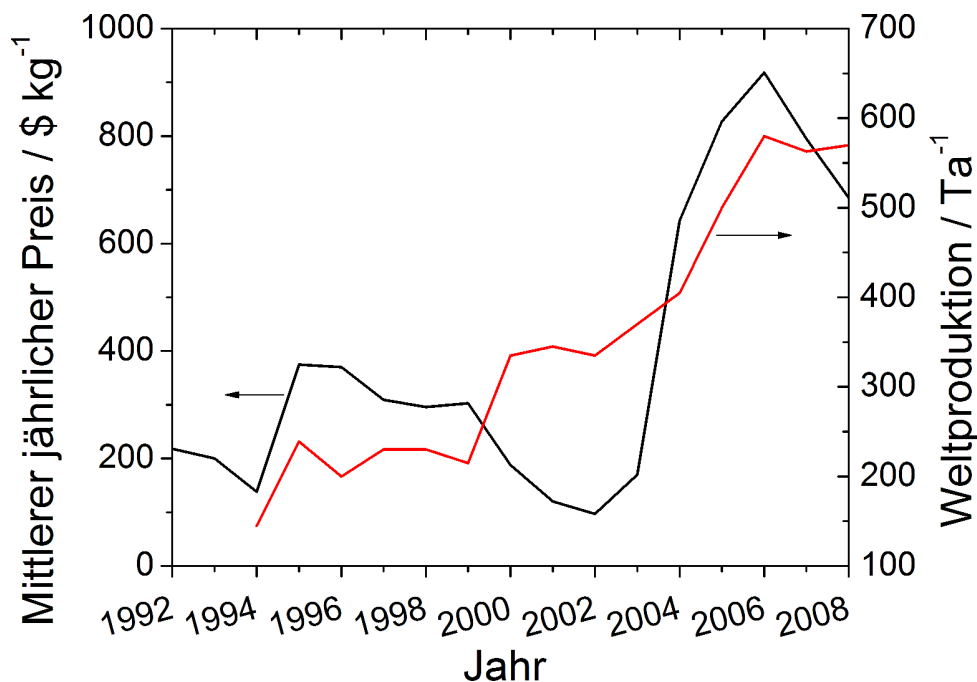


Abb. 1.3. Entwicklung des Preises und der Weltproduktion von Indium [40–54]

ten, die Indium enthalten. ITO wird wegen seinen nützlichen Eigenschaften besonders für LCD-Displays nachgefragt. Indium ist ein Metall, das zu den seltenen Erden zählt und aufwendig zu fördern ist, wodurch das Angebot nur durch hohen Aufwand gesteigert werden kann. Die stark gestiegene Nachfrage nach ITO trieb den Preis in die Höhe, wodurch es zu einem der größten Kostentreiber in einer organischen Solarzelle wurde [55]. Laut Emmott aus der Gruppe von Nelson [56] beträgt der Preis für ITO zwischen 14,64 und

65,5 €/m² und umfasst damit 36 % der Materialkosten, während beispielsweise hochleitfähiges PEDOT:PSS als alternatives transparentes Kontaktmaterial lediglich zwischen 0,11 und 1,27 €/m² kostet. Bei Verwendung von ITO in flexiblen Solarzellen ergibt sich zudem das Problem, dass die Leitfähigkeit des Materials nach Auftragen auf eine Polymerfolie deutlich schlechter ist [57] weil das Substrat die notwendigen hohen Temperaturen für den optimalen Sinterprozess nicht aushält. Außerdem ist das ITO spröde und bricht beim Biegen, wodurch die Leitfähigkeit der ITO-Schicht sinkt [58].

Es wird daran gearbeitet ITO zu substituieren, z.B. durch andere transparente und leitfähige Oxide (TCO) wie Aluminium oder Gallium dotiertes Zinkoxid [59–63], dünnen halbtransparenten Metallschichten [64–67], metallischen nano-wires [68, 69], Kohlenstoff Nanotubes [70] oder Graphenschichten [71, 72]. Sehr häufig wird hochleitfähiges PEDOT:PSS verwendet [57, 73–77], wobei mitunter ein zusätzliches Metallgitter zur Verbesserung der Leitfähigkeit hinzugefügt wird, welches jedoch wiederum eine Abschattung bewirkt [78–81].

In dieser Arbeit wird hochleitfähiges PEDOT:PSS als Substituent für ITO verwendet, allerdings in einem Zellaufbau mit Durchkontaktierungen. Die zentrale Idee dieses Aufbaus ist es, die Ladungsträger von der beleuchteten Vorderseite mittels Durchkontaktierungen auf die Rückseite zu transferieren. Der Flächenverlust ist dabei besonders gering, da der Abtransport der Ladungsträger nicht durch linienförmige, sondern durch punktuelle Strukturen erfolgt. Auf der unbeleuchteten Rückseite muss kein Kompromiss aus Transparenz und Leitfähigkeit gefunden werden, der Ladungsabtransport kann durch hochleitfähige, flächige Metallschichten erfolgen.

In der Abbildung 1.4 sind schematische Ansichten von schräg oben auf jeweils zwei in Serie verschalteten Zellen dargestellt als auch die Schnitte durch diese Zellen. Am rechten Rand sind durchkontaktierte organische Solarzellen mit PEDOT:PSS in einem invertierten Aufbau (d.h. der Elektronenkontakt wird vor dem Lochkontakt prozessiert) zu sehen. Die positiven Ladungsträger, die in der photoaktiven Schicht generiert werden, wandern vertikal zum Lochkontakt, dem PEDOT:PSS. In diesem bewegen sie sich lateral zur und dann durch die nächstgelegenen Durchkontaktierung in eine Metallschicht, die auf dem unteren Substrat aufgedampft wurde. Bei den Durchkontaktierungen muss ein Kurzschluss zum Elektronenkontakt unterbunden werden. Die Durchkontaktierungen bilden ein hexagonales Muster.

Um die Vorteile eines durchkontaktierten Aufbaus zu verdeutlichen sind in Abbildung 1.4 zwei weitere invertierte Zellaufbauten zu sehen. Beim Zellaufbau links erfüllt eine Schicht hochleitfähiges PEDOT:PSS auf der photoaktiven Schicht die Funktion des transparenten elektrisch leitfähigen Kontakts. Auch *hochleitfähiges* PEDOT:PSS hat noch eine deutlich geringere Leitfähigkeit als ITO (zur Orientierung: H.C. Starck F010 $R_{\square} = 650 \, \Omega$ bei 200 nm Schichtdicke). Bei der Zelle in der Mitte ist, verglichen mit der Zelle links außen, ein zusätzliches Metallgitter auf der PEDOT:PSS Schicht aufgebracht. Beim linken Zellaufbau ohne Metallgitter gibt es keine Stromsammelstruktur, die zu Abschattung führen könnte. Mit zunehmender Zellstreifenbreite muss immer mehr Strom von der PEDOT:PSS Schicht abtransportiert werden. Um die Verluste durch den Serienwiderstand in Grenzen zu halten, muss ab einer gewissen Zellgröße serienverschaltet werden. Diese Verschaltung nimmt jedoch Platz in Anspruch und verringert die aktive Fläche. Abhängig von der Breite der Serienverschaltung und der Leitfähigkeit des PE-

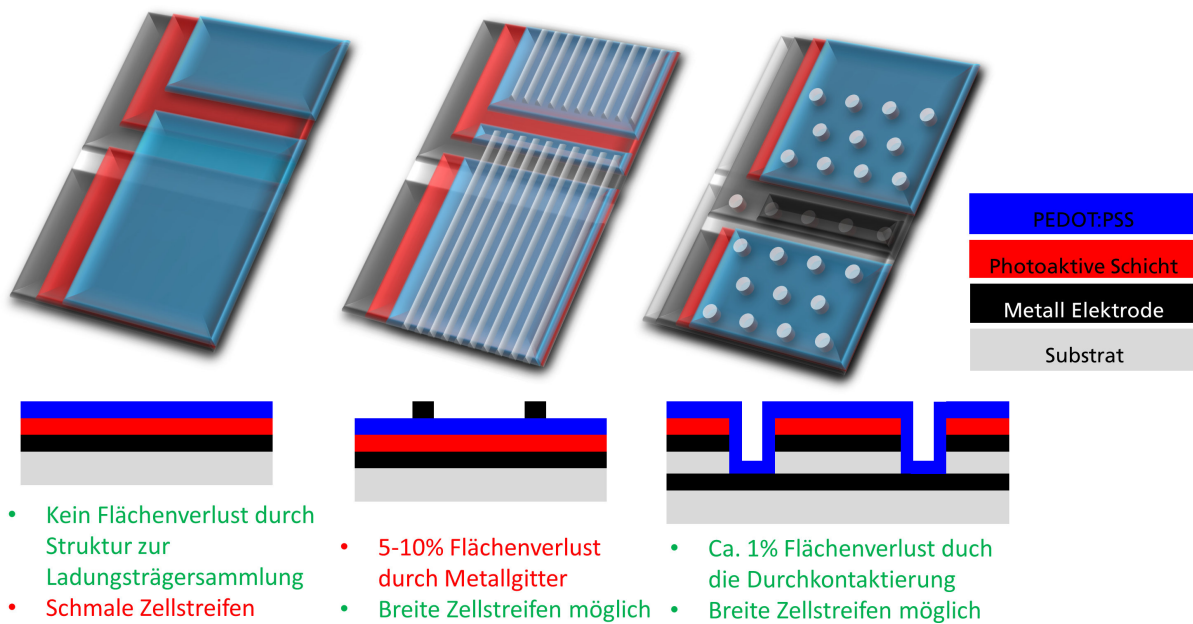


Abb. 1.4. Schematische Ansichten von drei Zelltypen vom Schnitt und in der Kavalierperspektive, sowie Vor- und Nachteile der Zelltypen bezüglich Abschattung und optimaler Zellstreifenbreite. Alle Zelltypen sind invertiert aufgebaut und unterscheiden sich durch die Sammelstruktur für den Ladungsabtransport. Links außen erfüllt eine Schicht hochleitfähiges PEDOT:PSS diesen Zweck, in der Mitte eine hochleitfähige PEDOT:PSS Schicht mit Metallgitter und rechts werden die Ladungsträger zunächst über PEDOT:PSS hin, und dann mittels Durchkontaktierungen durch die Zelle abtransportiert.

DOT:PSS ergibt sich eine optimale Zellstreifenbreite.

Die laterale Leitfähigkeit kann durch ein Metallgitter deutlich erhöht werden, wobei das Optimum für die Breite der Zellstreifen zu breiteren Streifen verschoben wird, wodurch die Serienschaltungen insgesamt weniger Platz einnehmen. Allerdings schatten diese Metallgitter in der Regel 5-10 % der aktiven Fläche ab.

Die Abschattung in durchkontaktierten Zellen liegt bei weniger als 1 % wenn die Durchkontaktierungen einen Durchmesser von 100 μm und einen Abstand von 1 mm zueinander haben. Der Serienwiderstand der durchkontaktierten Zellen wächst deutlich langsamer an, da der Strom in zwei Metallschichten mit hoher Leitfähigkeit transportiert wird. Die optimale Zellstreifenbreite ist daher noch größer als bei den Zellen mit Metallgitter. Der wirtschaftliche Vorteil liegt darin, dass bei den durchkontaktierten Zellen gegenüber den Zellen mit Metallgitter deutlich weniger Silber (wenn überhaupt Silber zum Einsatz kommen muss) für die Verschaltung verwendet werden muss.

1.2 Bisherige Arbeit an durchkontaktierten organischen Solarzellen

2003 meldeten A. Hinsch, A. Georg und M. Niggemann vom Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme ein Patent zu durchkontaktierten organischen Solarzellen [82] an. In der Doktorarbeit von Birger Zimmermann von 2008 wurde ein Prototyp einer Zelle mit

2 cm² und einer Effizienz von 2 % mit P3HT:PCBM vorgestellt [35]. Zimmermann entwickelte ein Modell zur Zell- und Modulsimulation von Glatthaar [83] weiter, indem er einen Serien- und Parallelwiderstand in den Durchkontaktierungen hinzufügte. Dadurch konnte er den Einfluss dieser parasitären Widerstände auf den optimalen Abstand der Durchkontaktierungen zueinander und auf die Effizienz abschätzen. Dieses Modell wurde im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt (siehe dazu Kapitel 3 ab Seite 31). Es wurden ebenfalls der mögliche Kostenvorteil, sowie die potentiell höhere Effizienz gegenüber ITO-basierten organischen Solarzellen diskutiert. Abbildung 1.5 zeigt den von Zimmermann verwendete Zellaufbau, wobei die Löcher für die Durchkontaktierung durch Heißnadelperforation erzeugt wurden [34]. Die niedrigere Effizienz der Solarzellen mit diesem durchkontaktierten Aufbau gegenüber einer ebenfalls invertiert aufgebauten Zelle mit einer photoaktiven Schicht aus P3HT:PCBM wird durch einen zu hohen Serienwiderstand der Durchkontaktierungen und durch einen zu niedrigen Parallelwiderstand im Loch zwischen PEDOT:PSS und dem Elektronenkontakt begründet. Es wird allerdings sehr deutlich der Serienwiderstand durch das Loch als effizienzlimitierender Grund hervorgehoben.

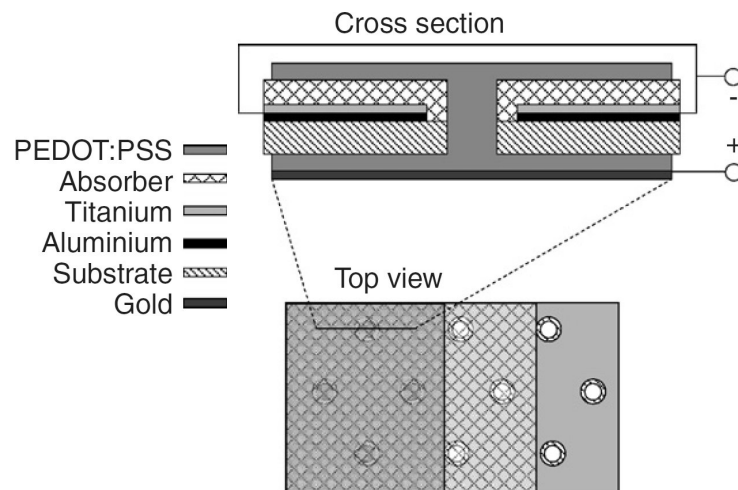


Abb. 1.5. Schematischer Aufbau einer durchkontaktierten organischen Solarzelle [34]. Mit diesem Zellaufbau und einem P3HT:PCBM Gemisch als photoaktive Schicht wurden Effizienzen von bis zu 2 % erreicht.

Thomas Lickert änderte den Herstellungsprozess, was zu dem in Abbildung 1.4 auf Seite 6 gezeigten Zellaufbau führte, welcher den Ausgangspunkt für diese Arbeit bildet (Bachelorarbeit 2009 [36]). Als Grund für die Veränderung des Zelldesigns führt er die schlechte Reproduzierbarkeit des Aufbaus von Zimmermann an, da das PEDOT:PSS manuell durch die Rückseite in die Löcher gepresst werden musste, um die Löcher zu füllen. Des Weiteren ist der von Zimmermann verwendete Herstellungsprozess nicht Rolle-zu-Rolle kompatibel, da nach der PEDOT:PSS Beschichtung der Rückseite ein weiterer Aufdamfschritt zur Metallisierung der Rückseite erforderlich ist. Beim Aufbau von Lickert erfolgt die Metallisierung der beiden Substrate vor der Beschichtung mit organischen Materialien und kann daher völlig unabhängig erfolgen. Die höchste von Lickert erreichte Effizienz war 1,5 %. Es wurde des Weiteren festgestellt, dass eine Serienverschaltung durch Siebdrucken von Silberpaste möglich ist.

Laut M. Körner [84] ist der Kontaktwiderstand zwischen PEDOT:PSS und Aluminium, wie zu erwarten, wegen der sich bildenden Passivierungsschicht sehr hoch und der Kon-

taktwiderstand zwischen Silber bzw. Gold und PEDOT:PSS sehr niedrig. Die Kontaktwiderstände können als Ursache für geringe Zelleffizienzen somit ausgeschlossen werden.

1.3 Konzeption

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines Rolle-zu-Rolle kompatiblen Herstellungsprozesses für durchkontaktierte Solarzellen. Die Effizienz dieser Solarzellen soll verbessert werden, wobei dies nicht durch den Austausch der photoaktiven Schicht durch eine effizientere Materialkombination erfolgen soll. Es wird weiterhin P3HT:PCBM als photoaktives Material verwendet. Die Effizienzsteigerung soll durch Minimierung von Verluste der Verschaltung für den Ladungsabtransport erfolgen.

Verluste durch eine schlechte geometrische Auslegung der durchkontaktierten Solarzellen müssen verhindert werden. Mit Hilfe eines numerischen Modells dieses Solarzellentyps sollen daher die Auswirkung der geometrischen Parameter auf die Effizienz untersucht werden.

In den vorangegangenen Arbeiten wurde der Serienwiderstand der Durchkontaktierungen als Hauptursache für die noch niedrigere Effizienz gegenüber den invertierten P3HT:PCBM Zellen mit Metallgitter genannt, welche sich als Referenzsystem eignen. Dies war ein auf der vorhandenen Datenlage beruhender nachvollziehbarer und sinnvoll erscheinender Schluss, wurde jedoch nicht bewiesen. Die Annahme, der Serienwiderstand der Durchkontaktierungen verursache den größten Verlust in den durchkontaktierten Solarzellen gegenüber dem Referenzsystem dient als *Arbeitshypothese*. Allerdings müssen auch andere Gründe in Betracht gezogen werden, besonders da die Herstellung von durchkontaktierten Zellen eine deutlich höhere Anzahl an Arbeitsschritten aufweist als die Herstellung von Zellen mit Metallgitter. Negative Einflüsse durch zusätzliche Prozessschritte, wie zum Beispiel einer zusätzlichen Erwärmung, müssen ausgeschlossen werden. Diese könnte beispielsweise die Morphologie der photoaktiven Schicht ändern, wodurch das Diodenverhalten verschlechtert würde und die Zelle selbst bei einer ansonsten gut funktionierender Verschaltung für den Ladungsabtransport eine niedrigere Effizienz hätte.

Bei der Analyse der Verlustpfade wird auf bekannte Methoden zurückgegriffen, es werden aber auch ganz neue entwickelt oder aus dem Bereich der anorganischen Photovoltaik transferiert. Idealerweise könnten aus dem Silizium-Photovoltaik Bereich bekannte bildgebende Verfahren zur lokalen Parameterextraktion übertragen werden. Ein anderer Ansatz ist die Präparation von Modellsystemen die so gestaltet sind, dass die gesuchte physikalische Größe, wie z.B. der Serienwiderstand der Durchkontaktierungen, direkt gemessen werden kann. Durch Experimente direkt zugänglich ist in einer vollständigen Solarzelle allerdings nur der globale Serienwiderstand, also eine Überlagerung aller Serienwiderstände. Das Problem ist, dass viele verschiedenen Ursachen eine ähnliche Wirkung auf zugängliche Messgrößen haben. Die Herausforderung besteht darin, den Serienwiderstand in die verschiedenen lokalen Beiträge aufzugliedern. Ein Ansatz um diese zu bewältigen, der auch in dieser Arbeit verfolgt werden soll, ist der Vergleich von gemessenen und modellierten Messgrößen. Durch gezielte Parametervariation soll über die unterschiedlichen Auswirkungen der verschiedenen lokalen Widerstände auf Kurvenformen die wahrscheinlichste Ursache der geringeren Effizienz identifiziert werden.

Neben den analytisch orientierten Arbeiten werden auch - unter Annahme der Gültigkeit der Arbeitshypothese - Experimente durchgeführt um eine höhere Leitfähigkeit in der Durchkontaktierung zu erreichen, insbesondere in dem der Füllgrad des Sacklochs erhöht wird. Die wirksamsten Verlustpfade sollen somit beseitigt werden, wobei die verschiedenen Lösungsstrategien darauf geprüft werden, ob eine Umsetzung mit kostengünstigen Materialien und Rolle-zu-Rolle kompatiblen Prozessen wahrscheinlich erscheint. Außerdem wird ein möglichst stabiler und reproduzierbarer Herstellungsprozess angestrebt.

2 Grundlagen der organischen Photovoltaik

Dieses Kapitel behandelt die grundlegende Funktionsweise von organischen Solarzellen. Um die Eigenschaften eines organischen Halbleiters zu erklären, wird zunächst beim einzelnen Molekül begonnen und dann die Betrachtung auf den Festkörper erweitert. Anschließend werden die Prozesse etwa in der Reihenfolge erklärt, wie sie tatsächlich passieren. Danach richtet sich der Blick auf die Stromdichte-Spannungs-Kurve (JV-Kurve) einer organischen Solarzelle. Es werden zunächst die charakteristischen Größen benannt und dann die Lage und Form der Transportniveaus und der quasi-Fermi-Niveaus im Banddiagramm an diesen relevanten Punkten der JV-Kurve gezeigt und erklärt.

2.1 Physikalische Prozesse zwischen der Absorption von Photonen und der Extraktion von Ladungsträgern

Photonen mit einer hinreichend großen Energie um die Bandlücke zu überwinden können absorbiert werden, wobei Exzitonen generiert werden. Diffundieren diese während ihrer Lebensdauer zu einem Heteroübergang zwischen zwei verschiedenen organischen Halbleitern, können sie an diesem in freie Ladungsträger getrennt werden. Es folgt der Transport der freien Ladungsträger. Abhängig von der Ladungsträgerdichte rekombinieren diese Ladungsträger, wobei die Morphologie der beiden verschiedenen organischen Halbleiter Einfluss auf die Generation, Rekombination und den Transport von Ladungsträgern hat. [85]

2.2 Konjugierte π -Elektronensysteme

Organische Halbleiter können in zwei Klassen aufgeteilt werden. Sie bestehen entweder aus kleinen Molekülen, die durch Van-der-Waals-Kräfte Kristalle bilden oder aus Polymeren mit amorpher oder teilkristalliner Struktur [86]. Generell weisen diese Moleküle π -konjugierte Elektronensysteme auf, denen sie ihre halbleitenden Eigenschaften verdanken. Die dazu beitragenden Kohlenstoffatome sind sp^2 hybridisiert, d.h. das 2s Orbital und zwei der 2p Orbitale bilden drei auf einer Ebene liegende neue Orbitale. Diese sp^2 Orbitale schließen zwischen sich jeweils einen Winkel von 120° ein und sind mit einem Elektron besetzt. Sie überlappen mit Orbitalen benachbarter Atome und bilden σ -Bindungen aus. Man spricht von einer σ -Bindung falls die Bindung radialsymmetrisch ist, also um sie frei gedreht werden kann. Ein weiteres Elektron befindet sich in dem verbleibenden dritten

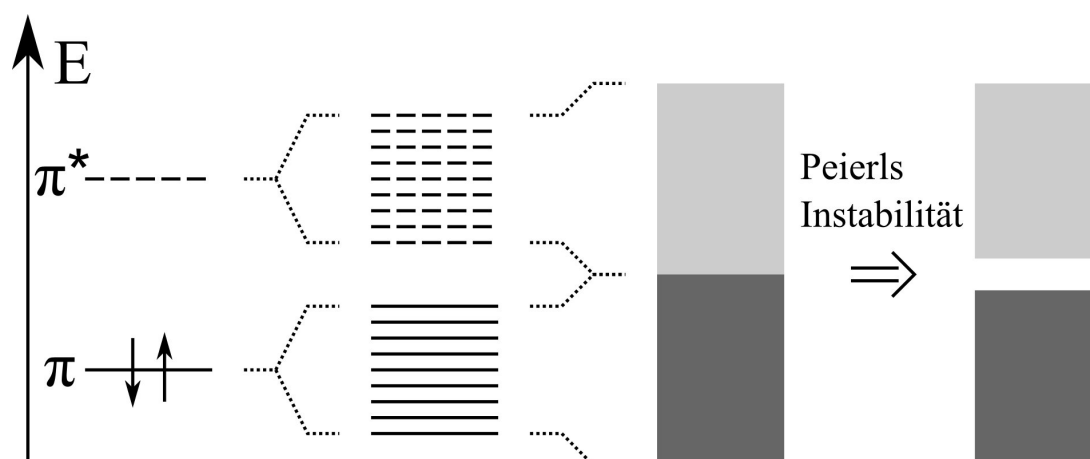


Abb. 2.1. Es sind besetzte und unbesetzten Zustände auf einer Energieskala dargestellt. Man sieht die Entwicklung von einem Molekül mit einer einzelnen π -Bindung hin zu langen Polymerketten. Die Energielücke zwischen den besetzten und unbesetzten Zuständen nimmt mit zunehmender Anzahl an miteinander überlappenden π Orbitalen ab. Bei langen Polymerketten ist wegen des halb gefüllten Bands ein metallisches Verhalten zu erwarten. Die Peierls Instabilität führt jedoch zur Dimerisierung der Kohlenstoffatome und dadurch letztendlich zur Bildung einer Bandlücke.

p Orbital. Dieses Orbital steht senkrecht auf der Ebene die durch die sp^2 Orbitale aufgespannt wird und trägt den Index z. Überlappen die p_z Orbitale zweier benachbarter Kohlenstoffatome, so bildet sich ein besetztes bindendes und ein unbesetztes antibindendes π -Orbital aus. In diesem Fall spricht man von einer π -Bindung, die zusammen mit der vorhandenen σ -Bindung als Doppelbindung bezeichnet wird. Überlappen mehrere p_z Orbitale jeweils benachbarter Kohlenstoffatome, so spalten diese in bindende und antibindende Molekülorbitale auf, also Orbitale, die sich über große Teile des Moleküls erstrecken können. Daher spricht man von delokalisierten Elektronensystemen. Ein in solch einem Orbital befindliches Elektron kann keinem bestimmten Atom mehr zugewiesen werden. [87, 88]

Je länger einer Polymerkette bestehend aus konjugierten Doppelbindungen wird, desto mehr p_z Orbitale tragen zum delokalisierten Elektronensystem bei, wobei der Energieunterschied zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital, dem HOMO (highest occupied molecular orbital) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital, dem LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) immer geringer wird. Dies ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Bei langen Polymerketten wäre zu erwarten, dass sich ein einzelnes Band bildet. Da jedes p_z Orbital einfach besetzt ist, aber zwei Elektronen aufnehmen könnte, müsste die Polymerkette wegen dem halb besetzten Band eigentlich metallischen Charakter haben. Tatsächlich nähern sich immer jeweils zwei benachbarte Atome aneinander, es bilden sich Dimere. Dadurch verdoppelt sich die Gitterkonstante und die Brillouin Zone halbiert sich. Es bildet sich eine Bandlücke in der Mitte des Bandes, wodurch ein voll besetztes und ein halb besetztes Band entstehen. Die Bandlücke führt zu einer Energieerniedrigung der Zustände nahe dem Fermi-Niveau. Diese Dimerisierung entsteht nur falls dieser Energiegewinn größer als der Energieaufwand für die elastische Verformung der Molekülkette ist. Diesen Effekt bezeichnet man als Peierls Instabilität [89].

Da die Knoten der p_z Orbitale auf der selben Ebene liegen wie die sp^2 Orbitale, bildet

die Molekülebene eine Knotenebene der Molekülorbitale. Bei aufeinander liegenden Molekülen können die Molekülorbitale benachbarter Moleküle überlappen. Man spricht vom sogenannten „ $\pi - \pi$ stacking“. Dieser Überlapp ermöglicht den Ladungsträgertransport von Molekül zu Molekül.

Photonen, deren Energie kleiner als die Bandlücke ist, werden nicht absorbiert. Um möglichst viele Photonen absorbieren zu können, muss die Bandlücke möglichst klein sein.

Bei der Beleuchtung mit Photonen deren Energie größer als die Bandlücke ist, können durch Absorption Elektronen in energetisch höhere Niveaus gehoben werden. Es bleibt ein unbesetzter Zustand zurück, der als Defektelektron oder Loch bezeichnet wird. Das positiv geladene Loch und das negativ geladene Elektron, die sich noch beide auf dem gleichen Molekül befinden, relaxieren unter Wärmeabgabe aus energetisch niedrigeren Zuständen bzw. aus energetisch höheren Zuständen in die Zustände unter bzw. oberhalb der Bandlücke. Dabei geht die Differenz der Energie des eingestrahnten Photons und der Bandlücke verloren. Damit möglichst wenig Energie durch Thermalisierung verloren geht, muss die Bandlücke möglichst groß sein. Folglich existiert abhängig vom eingestrahnten Spektrum eine optimale Bandlücke, bei der das Verhältnis aus der Anzahl an generierten Ladungsträger und der Energie der thermalisierten Ladungsträger zur maximal möglichen Leistungsaufnahme durch die Ladungsträger führen.

Die Bandlücke von P3HT ist mit 1.9 eV [90, 91] relativ groß, wodurch nur ein kleiner Teil des Sonnenspektrums absorbiert werden kann. In organischen Halbleitern ist die Bandlücke keine unveränderbare Elementeigenschaft wie das beispielsweise beim Silizium der Fall ist. Sie kann durch das Design des Moleküls beeinflusst werden.

2.3 Exzitonen

Nach der Thermalisierung von Elektron und Loch bilden diese ein sogenanntes Frenkel-Exziton. Durch die relativ niedrigen dielektrischen Koeffizienten organischer Halbleiter von 3-4 (PCBM 3.9, P3HT 3.0 [92]) werden die beiden Ladungen nur schwach voneinander abgeschirmt, sie sind durch die Coloumb-Anziehung noch miteinander verbunden. Die thermische Energie der Umgebung (also bei ca. 300 K) von etwa 25 meV reicht nicht aus um diese Bindung zu trennen. Zum Vergleich, der dielektrische Koeffizient von Silizium beträgt 11,8 [93]. Es bilden sich zwar ebenfalls sogenannte Wannier-Mott Exzitonen, die wegen ihrer niedrigen Bindungsenergie von etwa 10 meV jedoch sofort durch die thermische Energie der Umgebung getrennt werden.

Exzitonen können an Heteroübergängen zwischen zwei organischen Halbleitern mit unterschiedlich liegenden Energieniveaus in unabhängige Elektronen und Löcher getrennt werden, wie es im Energieschema in Abbildung 2.2 dargestellt ist. Alle folgenden Betrachtungen entsprechen den aktuell gängigen Anschauungsmodellen.

Das Material mit dem energetisch höher liegenden LUMO wird als Donator bezeichnet, die andere Komponente als Akzeptor. Beide tragen ihre Namen, weil zur Trennung eines Exzitons im Donator ein Elektron vom Donator an den Akzeptor abgegeben wird, wobei ein Loch zurückbleibt. Befindet sich das Exziton im Akzeptor, so wandert ein Loch vom Akzeptor zum Donator. Als Akzeptor-Materialien werden fast ausschließlich Fulle-

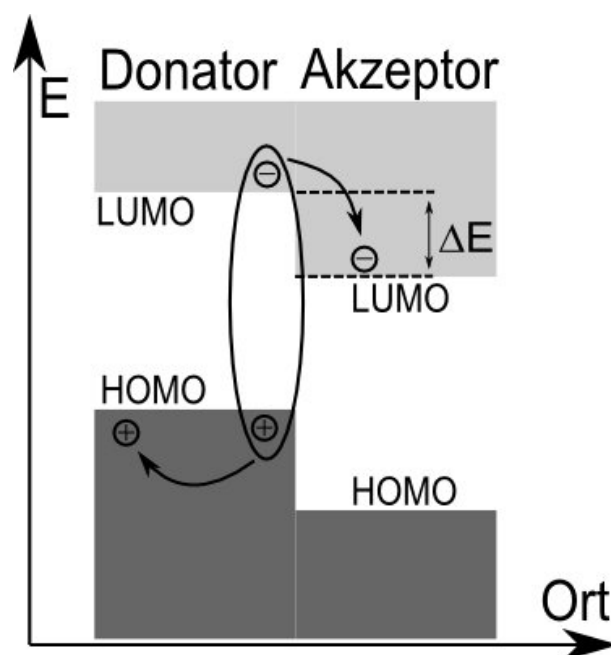


Abb. 2.2. Heteroübergang zwischen einem Donator und einem Akzeptor. Exzitonen können an der Grenzfläche in freie Ladungsträger getrennt werden, falls der Energiegewinn (ΔE ; Differenz zwischen den LUMO von Donator und Akzeptor) größer als die Exzitonennbindungsenergie ist.

rene verwendet, wobei das verdampfbare C_{60} und das lösliche PCBM dominieren. Der Überlapp der Absorptionsspektren dieser beiden Fullerene mit dem Sonnenspektrum ist gering. Die Donatoren weisen in der Regel sehr viel bessere Absorptionseigenschaften auf, weshalb ein Großteil der Exzitonen im Donator erzeugt werden.

Die treibende Kraft für die Dissoziation liefert der Energieunterschied der LUMOs (ΔE) der beiden Materialien. Einerseits sollte der sog. LUMO-LUMO Offset groß genug sein, damit die Exzitonen effizient getrennt werden. Allerdings geht bei dem Transfer Energie verloren, daher muss er möglichst klein gewählt werden um den Verlust zu minimieren. Laut experimentellen Befunden von Veldman et al. muss der Energieunterschied ΔE mindestens 100 meV betragen [94].

Guo et al. und Arkhipov et al. gehören zu der Fraktion, die die Ansicht vertreten, dass sogenannte „heiße Exzitonen“ (eng. hot excitons) am Donator Akzeptor Übergang direkt in freie Ladungsträger getrennt werden [95,96]. Mittlerweile wird jedoch vermehrt (durch Beobachtungen gestützt) angenommen, dass die Dissoziation hauptsächlich über eine Zwischenstufe stattfindet. Das Quasiteilchen auf dieser Zwischenstufe wird zumeist als „charge transfer complex“ [97,98] bezeichnet. Alternativ werden folgende Begriffe verwendet: charge transfer state, charge transfer exziton [99], (bound) polaron pair [100,101], radical pair [95,102], interfacial charge pair [103], geminate pair [104], exziplex [105]. Die Begriffe meinen zumeist das Gleiche, können sich jedoch auch im Detail unterscheiden. Der Ladungstransfer zwischen Donator und Akzeptor findet auf einer Femtosekunden-Zeitskala statt. Der Elektronentransport von P3HT zu PCBM vollzieht sich schneller als 120 fs [106], der Lochtransfer von PCBM zu P3HT schneller als 250 fs [107]. Damit ist dieser Prozess schneller als die konkurrierenden Mechanismen wie beispielsweise Photolumineszenz oder Intersystem Crossing [100], wodurch er fast zu 100 % effizient ist.

Um in freie Ladungsträger getrennt zu werden, muss ein Exziton eine Grenzfläche zwischen Donator und Akzeptor während seiner Lebensdauer erreichen. Die Lebenszeit von (Singulett-) Frenkel-Exzitonen liegt im Bereich von 1 ns [100]. Da die Exzitonen nach außen neutral sind, bewegen sie sich im organischen Halbleiter ausschließlich durch Diffusion.

Die Exzitonendiffusionslänge L_{exc} beschreibt die Länge, die Exzitonen mit der Diffusionskoeffizient D_{exc} im Mittel während ihrer Lebensdauer τ_{exc} zurücklegen können. Es gilt:

$$L_{\text{exc}} = \sqrt{D_{\text{exc}} \cdot \tau_{\text{exc}}} \quad (2.1)$$

Die Exzitonendiffusionslänge liegt in ungeordneten organischen Halbleitern im Bereich weniger Nanometer. Bei P3HT bewegen sich die Literaturwerte zwischen 4 nm und 8 nm [108–111]

2.4 Transport von Ladungsträgern

Damit eine organische Solarzelle Strom liefern kann müssen Ladungsträger durch die organischen Halbleitermaterialien zu den Kontakten transportiert werden. In Einkristallen aus kleinen Molekülen mit π -konjugierten Elektronensystemen (z.B. Rubren, Naphthalin, Anthracen, Tetracen oder Pentacen) wird Bandtransport beobachtet [112,113]. Interessanter für Anwendungen sind polykristalline, teilkristalline oder amorphe Festkörper ohne Fernordnung, da diese im Gegensatz zu Einkristallen leicht herzustellen sind. Die räumliche Unordnung führt dazu, dass sich die unterschiedlichen räumlichen Umgebungen auf die energetischen Zustände auswirken und zu einer energetischen Unordnung führen. Das bedeutet, dass beispielsweise die Energie der HOMO/LUMO Niveaus gleicher Moleküle verteilt sind anstatt gleich zu sein.

In diesen ungeordneten Materialien ist kein Bandtransport sondern Hüpftransport zu beobachten. Bei der Hüpfleitung springen Ladungsträger thermisch aktiviert von einem lokalisierten Zustand zum nächsten. Theorien für die mathematische Beschreibung der Hüpftrate lieferten Marcus [114,115] sowie Miller und Abrahams [116].

Experimentell kann man Hüpfleitung und Bandtransport durch die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit unterscheiden. Beim Bandtransport nimmt mit zunehmender Temperatur die Beweglichkeit ab, da die Wahrscheinlichkeit, dass Ladungsträger an Phononen streuen, zunimmt. Bei der Hüpfleitung vergrößert sich die Beweglichkeit bei Temperaturerhöhung, da dieser Prozess thermisch aktiviert ist. Die Leitfähigkeit σ hängt wie folgt von der Beweglichkeit $\mu_{\text{e,h}}$ der Elektronen und der Löcher ab (mit der Elementarladung q und der Ladungsträgerdichte $n_{\text{e,h}}$):

$$\sigma = \sigma_{\text{e}} + \sigma_{\text{h}} \quad (2.2)$$

$$\sigma_{\text{e}} = q n_{\text{e}} \mu_{\text{e}} \quad (2.3)$$

$$\sigma_{\text{h}} = q n_{\text{h}} \mu_{\text{h}} \quad (2.4)$$

In teil- oder polykristallinen organischen Halbleitern, die für die organische Photovoltaik in Betracht kommen, liegt die Ladungsträgerbeweglichkeit um Größenordnungen

niedriger als bei anorganischen Solarzellen. Während die Beweglichkeit der Ladungsträger bei Silizium im Bereich von $10^3 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ liegt bewegt sie sich für Löcher in P3HT in der Größenordnung von $10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ [117, 118] und bei Elektronen in PCBM bei $10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ [119, 120]. Somit beträgt die Differenz zu Silizium 6-7 Größenordnungen.

Besonders auch wegen der geringen Beweglichkeit der Ladungsträger werden beim Transport von Ladungsträgern in organischen Halbleitern oft Raumladungseffekte beobachtet. Die Ladungsträger stauen sich auf, wodurch sich letztendlich der Verlust durch Rekombination von Ladungsträgern bei gleicher Spannung erhöht.

Die geringe Beweglichkeit der Ladungsträger führt des weiteren dazu, dass die Ladungsträgern beim Transport lange genug an einem Platz verweilen, bevor sie zum nächsten springen, damit die Umgebung von deren Ladung polarisiert wird. Soll dieser Effekt hervorgehoben werden, so bezeichnet man den Ladungsträger als Polaron. Durch die Polarisierung werden die Ladungsträger energetisch stabilisiert und auch gebremst.

2.5 Rekombination

Durch Beleuchtung eines Halbleiters mit hinreichend energiereichen Photonen werden zusätzliche Ladungsträger, sogenannte Überschussladungsträger generiert. Werden diese nicht abtransportiert erhöht sich die Ladungsträgerdichte. Abhängig von dieser Ladungsträgerdichte rekombinieren die Ladungsträger mit einer bestimmten Rate, sodass die Überschussladungsträgerdichte nicht beliebig hoch ansteigen kann. Je langsamer die Rekombination stattfindet, also je geringer die Rekombinationsrate bei einer bestimmten Ladungsträgerdichte ist, desto höher liegt die Ladungsträgerdichte im Gleichgewicht. Da die Spannung einer Solarzelle von der Ladungsträgerdichte abhängt, besteht die Motivation die Rekombination möglichst gering zu halten.

Generell ist zwischen strahlender und nicht-strahlender Rekombination zu unterscheiden. Während einige Rekombinationsmechanismen unterdrückt werden können, ist dies beispielsweise bei der strahlenden Rekombination, bei der Photonen gebildet werden, als Gegeneffekt für die Generation durch Absorption von Photonen nicht der Fall.

Von monomolekularer Rekombination spricht man, falls die Rekombinationsrate R von der Konzentration n nur einer Spezies mit der Lebensdauer τ abhängt.

$$R = \frac{n}{\tau} \quad (2.5)$$

Ein Beispiel hierfür ist der Zerfall der Exzitonen. Der als geminale Rekombination bezeichnete Prozess, bei dem ein gerade gebildetes Charge-Transfer Exziton zerfällt, ist ebenfalls monomolekular.

Die monomolekulare Rekombination dient als Ausgangspunkt für die Herleitung der Shockley Dioden Gleichung [121] welche einen Zusammenhang zwischen der Stromdichte J und der Spannung V herstellt.

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T} - 1\right) \right] - J_L \quad (2.6)$$

J_0 ist der Sättigungsstrom, V die Zellspannung, J die Stromdichte, k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und J_L der Photostrom.

Bimolekulare Rekombination ist von der Konzentration zweier Spezies abhängig. Zu ihr gehört die sogenannte nicht-geminale Rekombination. Dabei treffen sich zwei freie und voneinander unabhängige Ladungsträger an einer Donator-Akzeptor Grenzfläche und rekombinieren. Die Rekombinationsgeschwindigkeit setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen. Einerseits hängt sie davon ab wie schnell die Rekombination stattfindet, sobald sich zwei Ladungsträger gefunden haben, und andererseits von der Zeit, die notwendig ist, bis sich zwei Ladungsträger gefunden haben. In Halbleitern mit geringer Beweglichkeit dominiert der letztere Beitrag. Beschrieben wird die Rekombination durch die Langevin Rate [122, 123]:

$$R = \gamma \cdot (n_e n_h - n_i^2) \quad (2.7)$$

n_e ist die Ladungsträgerkonzentration der Elektronen, n_h die der Löcher und n_i^2 die der intrinsischen Ladungsträger. γ ist der von der Elektronenbeweglichkeit μ_e und Lochbeweglichkeit μ_h abhängige Langevin Vorfaktor:

$$\gamma = \frac{q}{\epsilon_r \epsilon_0} (\mu_e + \mu_h) \quad (2.8)$$

Die Elementarladung ist q und $\epsilon_r \epsilon_0$ die Permittivität des organischen Halbleiters.

Da die JV-Kurve einer Solarzelle von dem Zusammenhang zwischen der Rekombinationsrate und der Ladungsträgerdichte abhängt und dieser bei organischen Solarzellen noch nicht geklärt ist, existiert auch keine allgemein anerkannte mathematische Funktion welche die Stromdichte und die Spannung verknüpfen würde. Zumeist wird daher auf die bekannte Shockley Dioden Gleichung zurückgegriffen [124, 125].

2.6 Morphologie

Da einerseits die Trennung der Exzitonen an Donator-Akzeptor Grenzflächen stattfindet und andererseits die Ladungsträger durch Transport innerhalb einer Phase zum entsprechenden Kontakt gelangen müssen, ist die Morphologie der zwei Phasen von großer Wichtigkeit für die Leistungsfähigkeit von organischen Solarzellen. Abbildung 2.3 zeigt eine sogenannte Bilayer Zelle, bei der die Donator und Akzeptor Phase zwei Schichten übereinander bilden. Das Licht trifft durch den transparenten Kontakt zunächst auf die Donator Schicht. Wie bereits erwähnt wurde, absorbiert der Donator in der Regel das sichtbare Licht deutlich besser als der Akzeptor, welcher zumeist ein Fulleren ist. Je dicker die Donator Schicht ist, desto mehr Photonen werden absorbiert und desto mehr Exzitonen werden gebildet. Die Absorptionslänge gibt die Tiefe an, bei der die Intensität auf $1/e$ der eingestrahlten Intensität abgefallen ist, für den Fall, dass diese exponentiell abnimmt. Sie dient als Maß für die notwendige Dicke der Donator Schicht, um das Licht möglichst vollständig zu absorbieren. Für dickere Donator Schichten nimmt der mittlere Weg, den die Exzitonen zur Donator-Akzeptor Grenzfläche zurücklegen müssen wird jedoch zu. Der Anteil an Exzitonen, die zerfallen, bevor sie die Grenzfläche erreichen um in freie Ladungsträger getrennt zu werden, vergrößert sich dadurch. Eine dickere Donator Schicht bewirkt einerseits eine Zunahme an generierten Exzitonen, andererseits erhöht sich jedoch auch die Anzahl an Exzitonen, die nicht in freie Ladungsträger getrennt werden und stattdessen zerfallen. Folglich ergibt sich abhängig von der Exzitonendiffusionslänge

und der Absorptionslänge eine optimale Schichtdicke für den Donator. Durch den großen Unterschied der vergleichsweise kurze Exzitonendiffusionslänge gegenüber der Absorptionslänge liefert dieser Aufbau Zellen mit relativ geringer Effizienz, selbst wenn die Dicke des Donators optimal gewählt wurde.

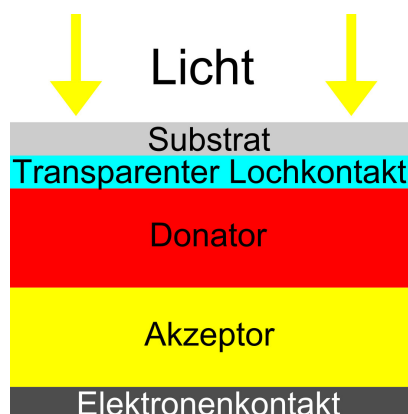


Abb. 2.3. **Bilayer Solarzelle:** Donator- und Akzeptorphase bilden zwei Schichten übereinander.

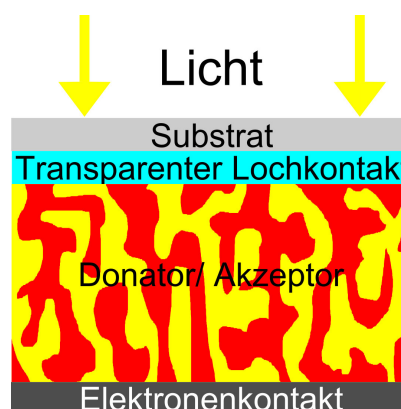


Abb. 2.4. **Bulkheterojunction Solarzelle:** Donator- und Akzeptorphase bilden ein interpenetrierendes Netzwerk.

Bessere Ergebnisse liefert der 1995 von Yu aus der Gruppe von Heeger [5] eingeführte Bulkheterojunction-Aufbau, bei dem die Donator und Akzeptor Phasen ein interpenetrierendes Netzwerk bilden, wie es schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt ist. Dadurch vergrößert sich die Donator-Akzeptor Grenzfläche stark, wodurch die meisten Exzitonen während ihrer Lebenszeit zu einer Grenzfläche diffundieren können und dort getrennt werden. Je kleiner die Bereiche der einzelnen Phasen werden, desto effizienter werden die Exzitonen in freie Ladungsträger getrennt, wobei die Schichtdicke der photoaktiven Schicht unabhängig so angepasst werden kann, dass ein Großteil der eingestrahnten Photonen absorbiert werden. Nach der Trennung in freie Ladungsträger müssen diese entlang von Perkolationspfaden zu den Kontakten gelangen. Idealerweise würden die beiden Phasen ein bikontinuierliches Netzwerk bilden. Bei sehr kleinen Phasenbereichen gibt es jedoch viele Inseln und die getrennten Ladungsträger können den Kontakt nicht erreichen und rekombinieren stattdessen. Bei geringer werdender Größe der Bereiche einzelner Phasen steigt zudem die nicht-geminale Rekombination, da durch die größere Donator-Akzeptor Grenzfläche die Wahrscheinlichkeit erhöht wird, dass sich ein Loch und ein Elektron an einer Grenzfläche treffen und zerfallen. Folglich gibt es eine optimale Größe der Domänen von Donator- und Akzeptorphase.

Praktisch wird eine Bulkheterojunction Zelle entweder durch Co-Verdampfen kleiner Moleküle oder durch Mischen des Donator und Akzeptor Materials in einem gemeinsamen Lösemittel hergestellt. Die wichtigsten Möglichkeiten die Morphologie zu beeinflussen sind, im Falle von Polymeren, das Mischungsverhältnis die Wahl des Lösemittels und die Einstellungen beim Tempern. Je schneller das Lösemittel verdampft, desto weniger Zeit bleibt den beiden Teilchensorten sich zu entmischen und desto kleiner sind die Bereiche der reinen Phasen und desto größer der Anteil an Mischphase. Nach dem Trocknen ist das Gemisch jedoch oft immer noch nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Durch Tempern wird die Diffusion stark beschleunigt, wodurch die Entmischung in zwei Phasen,

sowie das Wachstum großer Ein-Phasen-Bereiche auf Kosten kleiner Bereiche voranschreitet. Ebenso nimmt die Kristallinität der Phasen zu. Morphologische Studien zeigen, dass es im Falle von P3HT:PCBM Bulkheterojunction-Zellen drei Phasen gibt, Netzwerke aus faserigen (oder fibrillären) P3HT Kristallen, Aggregaten aus PCBM Nanokristallen und Bereiche mit in amorphes P3HT eingebettete PCBM Nanokristallen [95, 126–128]

2.7 Kenngrößen einer Solarzelle

Abbildung 2.5 zeigt die Stromdichte-Spannungs-Kurve einer Solarzelle im Dunklen und unter Beleuchtung. Die wichtigsten Kenngrößen der Hell-Kennlinie sind die Kurzschlussstromdichte J_{SC} die Spannung bei offenen Klemmen V_{OC} , der Füllfaktor FF und die Effizienz η . Die maximale Flächenleistungsdichte P_{MPP} kann am sogenannten maximum power point bei der Stromdichte J_{MPP} und der Spannung V_{MPP} abgegriffen werden.

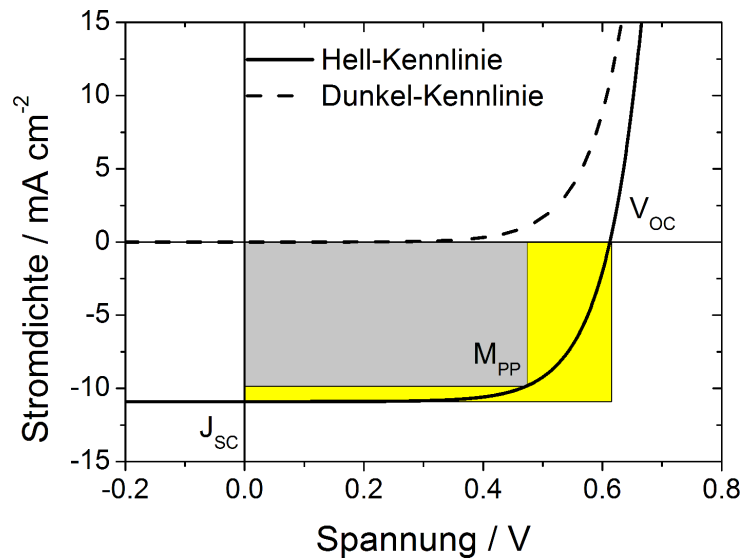


Abb. 2.5. Stromdichte-Spannungs (JV) Kennlinie einer Solarzelle im Dunklen und unter Beleuchtung.

Der Füllfaktor ist definiert als:

$$FF = \frac{J_{MPP} \cdot V_{MPP}}{J_{SC} \cdot V_{OC}} \quad (2.9)$$

Anschaulich entspricht er dem Flächenanteil des Quadrats, welches von J_{MPP} und V_{MPP} aufgespannt wird (graues Quadrat) zu dem von V_{OC} und J_{SC} aufgespanntem Quadrat (gelbes Quadrat). Für die Effizienz η gilt:

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{P_{\text{Beleuchtung}}} = \frac{FF \cdot J_{SC} \cdot V_{OC}}{P_{\text{Beleuchtung}}} \quad (2.10)$$

$P_{\text{Beleuchtung}}$ ist die Flächenleistungsdichte mit der die Solarzelle beleuchtet wird.

Die interne Quanteneffizienz IQE beschreibt die Effizienz mit der Ladungsträger durch absorbierte Photonen einer bestimmten Wellenlänge λ erzeugt und extrahiert werden

(mit der Anzahl an absorbierten Photonen $N_{\gamma,\text{absorbiert}}$ und der daraus gewonnenen Anzahl an Ladungsträgern $N_{\text{e,h}}$):

$$IQE(\lambda) = \frac{N_{\text{e,h}}}{N_{\gamma,\text{absorbiert}}(\lambda)} \quad (2.11)$$

Rekombinationsverluste, sowie Exzitonen, die vor der Dissoziation zerfallen verringern die interne Quanteneffizienz. Die externe Quanteneffizienz EQE berechnet sich aus Anzahl an erzeugten Ladungsträgern bezogen auf die Anzahl an Photonen, die bei einer bestimmten Wellenlänge auf die Solarzelle eingestrahlt werden $N_{\gamma,\text{eingestrahlt}}$:

$$EQE(\lambda) = \frac{N_{\text{eh}}}{N_{\gamma,\text{eingestrahlt}}(\lambda)} \quad (2.12)$$

Die Ursachen für eine niedrige externe Quanteneffizienz können in einer niedrigen internen Quanteneffizienz, schlechte Absorption durch eine zu dünne Absorberschicht oder schlecht aufeinander angepasste Einstrahlungs- und Absorptionsspektren, sowie Reflexionsverlusten liegen.

Experimentell zugänglich ist die spektrale Empfindlichkeit SR , welche sich aus dem Verhältnis von Photostrom I zur eingestrahnten Leistung $P_{\text{eingestrahlt}}$ bei einer bestimmten Wellenlänge λ berechnet.

$$SR(\lambda) = \frac{J}{P_{\text{eingestrahlt}}(\lambda)} \quad (2.13)$$

Diese kann in die externe Quanteneffizienz umgerechnet werden (mit dem Planck'schen Wirkungsquantum h , der Lichtgeschwindigkeit c und der Elementarladung q):

$$EQE(\lambda) = \frac{SR(\lambda) \cdot hc}{\lambda \cdot q} \quad (2.14)$$

Wird die Shockley Dioden Gleichung [121] (vergleiche Gleichung 2.6, Seite 16) um die parasitären Widerstände mit dem Parallelwiderstand R_P und dem Serienwiderstand R_S erweitert ergibt sich:

$$J = J_0 \left[\exp \left(\frac{q(V - JR_S)}{nk_B T} - 1 \right) \right] + \frac{V - JR_S}{R_P} - J_L \quad (2.15)$$

Graphisch kann diese durch das Dioden-Ersatzschaltbild in Abbildung 2.6 dargestellt werden. Prinzipiell ist eine Solarzelle eine Diode. Die Gleichstromquelle beschreibt die zusätzliche Generation von Ladungsträgern durch Beleuchtung. Verluste werden durch die beiden Widerstände dargestellt. Der Parallelwiderstand muss möglichst groß sein, damit über ihn die Solarzelle nicht kurzgeschlossen wird. Schmutzpartikel oder Kratzer in der aktiven Schicht, sowie Kontakte mit einer schlechten Selektivität führen zu niedrigen Parallelwiderständen bzw. Kurzschlüssen. Abbildung 2.7 zeigt den Einfluss verschieden hoher Parallelwiderstände auf den Verlauf der Stromdichte-Spannungs-Kurve. Der Kurzschlussstrom bleibt unbeeinflusst, da keine Spannung angelegt ist, die einen Strom durch den Parallelwiderstand verursachen könnte. Aus der Steigung der im Dunklen gemessenen JV-Kurve im dritten Quadranten kann der Parallelwiderstand näherungsweise bestimmt werden.

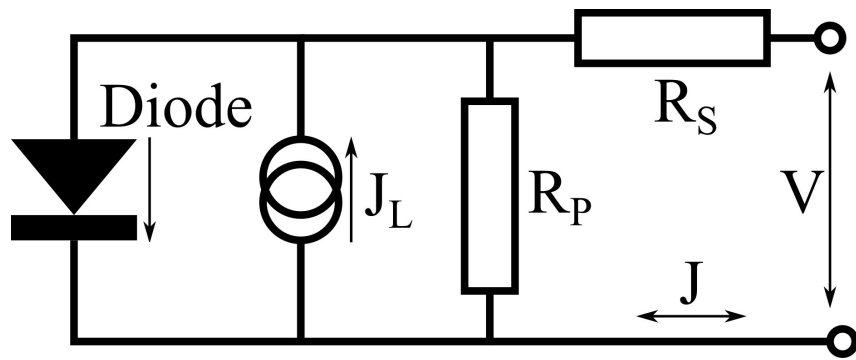


Abb. 2.6. Ersatzschaltbild einer Solarzelle: Im Dunkeln verhält sich eine Solarzelle wie eine Diode, die Generation von Ladungsträgern durch die Beleuchtung wird durch die Gleichstromquelle dargestellt und Verluste durch die beiden parasitären Widerstände.

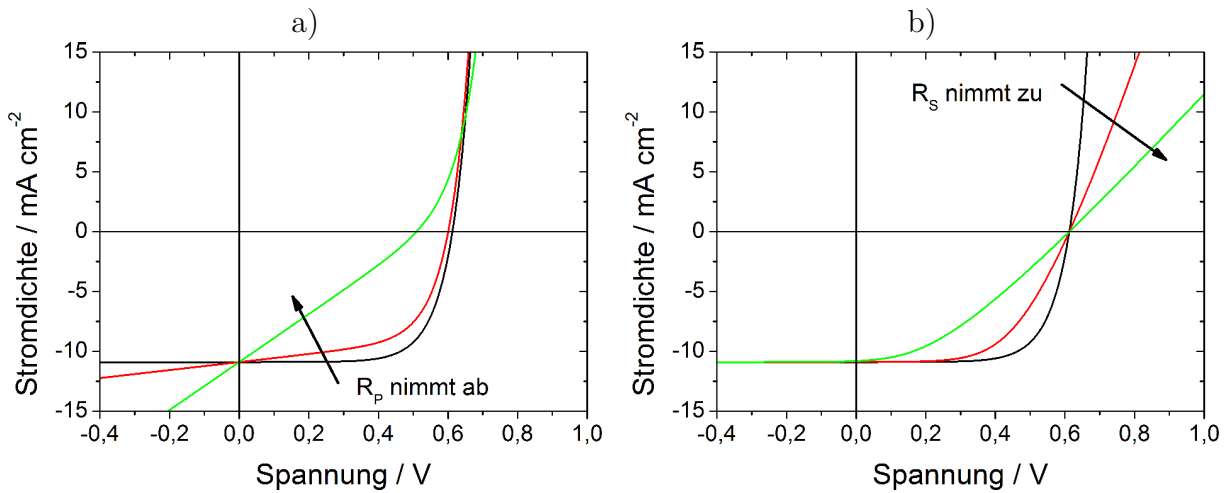


Abb. 2.7. Einfluss parasitärer Widerstände auf die Stromdichte-Spannungs-Kennlinie. a) verschiedene Parallelwiderstände ohne Serienwiderstand. b) verschiedene Serienwiderstände bei unendlich hohem Parallelwiderstand.

Der Serienwiderstand muss minimiert werden. Er setzt sich aus dem Widerstand des Transports von Ladungsträgern durch die photoaktive Schicht und dem Serienwiderstand der Verschaltung zusammen. Wie in Abbildung 2.7 zu erkennen ist, bleibt die Leerlaufspannung unverändert, da bei offenen Klemmen kein Strom über den Serienwiderstand fließt. Ein Näherungswert für den Serienwiderstand kann aus der Steigung der JV-Kennlinie bei hohen Strömen im ersten Quadranten bestimmt werden. Beide parasitären Widerstände wirken sich zunächst besonders negativ auf den Füllfaktor aus.

2.8 Zusammenhang zwischen Banddiagramm und JV-Kennlinie

In diesem Kapitel wird die Lage der Energieniveaus und der quasi-Fermi-Niveaus im Bändermodell an den verschiedenen Arbeitspunkten erklärt. Ausführlichere Einführungen sind im Buch von P. Würfel [129] oder J. Nelson [130] zu finden.

2.8.1 Leerlauf im Dunkeln

Als Elektronenkontakt eignen sich Metalle mit niedriger Austrittsarbeit, sodass das Fermi-Niveau des Metalls nahe am LUMO des Akzeptors liegt. Metalle mit einer hohen Austrittsarbeit eignen sich entsprechend als Lochkontakt. Abbildung 2.8 zeigt ein Energieschema der verschiedenen Schichten einer organischen Solarzelle vor dem Kontaktieren, die Materialien sind also noch getrennt. Die gestrichelten Verlängerungen der HOMO-

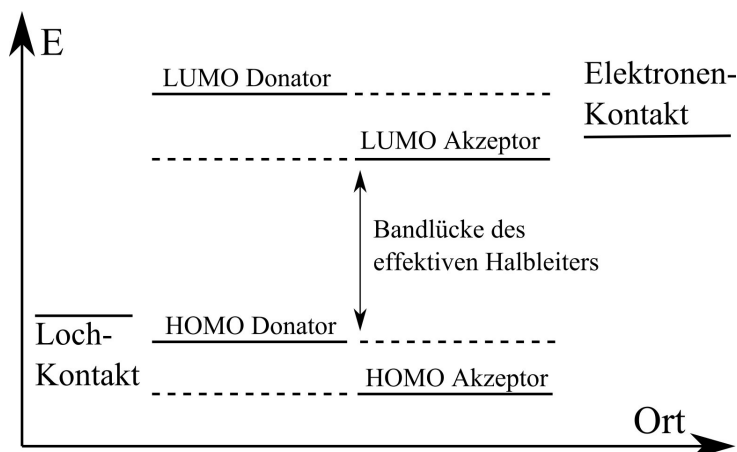


Abb. 2.8. Energieschema eines Donator-Akzeptor Gemisches vor der Verbindung mit dem Elektronen- und Lochkontakt.

und LUMO-Niveaus von Donator und Akzeptor sollen andeuten, dass es sich um eine Bulkheterojunction-Zelle handelt und beide Halbleiter mit beiden Kontakten verbunden sind. Das Donator-Akzeptor Gemisch kann vereinfacht als effektiver Halbleiter [131] mit dem HOMO des Donator als Lochtransportniveau (LTN) und dem LUMO des Akzeptors als Elektronentransportniveau (ETN) betrachtet werden. Die Prozesse zwischen der Generation von Exzitonen und der Trennung an der Donator-Akzeptor Grenzfläche in freie Ladungsträger wird vereinfacht als direkte Generation von freien Ladungsträgern durch absorbierte Strahlung. Die Absorptionseigenschaften werden im Modell des effektiven Halbleiters nicht korrekt widerspiegelt.

Abbildung 2.9 zeigt ein Energieschema nach dem Kontaktieren, wobei fortan nur der effektive Halbleiter betrachtet wird. Nach dem Zusammenfügen des effektiven Halbleiters und der Kontakte gleichen sich die Fermi-Niveaus an. Das Fermi-Niveau des Elektronenkontakts liegt oberhalb des Fermi-Niveaus des effektiven Halbleiters. Es fließen Elektronen vom Elektronenkontakt in den Halbleiter, wodurch sie ihre potentielle Energie verringern. Dabei baut sich jedoch ein elektrisches Feld auf zwischen den Elektronen im Halbleiter und den positiv geladenen Atomrümpfen im Elektronenkontakt, welches dem Elektronenfluss entgegenwirkt. Es entsteht eine Dipolschicht an der Grenzfläche, die an der Krümmung der Transportniveaus nahe der Kontakte zu erkennen ist.

Die Elektronen welche in den Halbleiter injiziert wurden, stoßen sich gegenseitig elektrostatisch ab. Je mehr Elektronen injiziert werden, desto weiter müssen diese in den Halbleiter eindringen und desto größer wird das Dipolmoment. Da der dielektrische Koeffizient von organischen Halbleitern gering ist und auch die typische Schichtdicke gering ist, wandert ein Teil der injizierten Elektronen durch die ganze Schicht hindurch zum Lochkontakt, der als Metall einen sehr hohen dielektrischen Koeffizienten besitzt. Wie

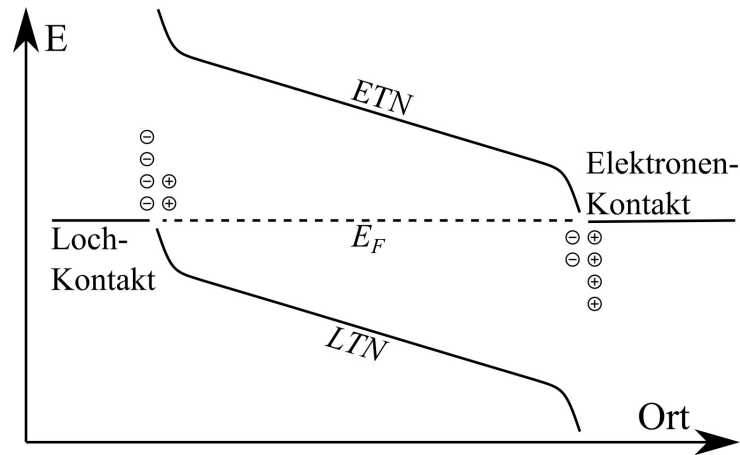


Abb. 2.9. Energieschema einer organischen Solarzelle im effektiven Halbleitermodell im Dunklen und im Leerlauf.

in einem Kondensator befinden sich im Elektronenkontakt positive Ladungsträger und im Lochkontakt negative Ladungsträger, die ein elektrisches Feld innerhalb des ganzen organischen Halbleiters erzeugen. Dies spiegelt sich in der Verkipfung der beiden Transportniveaus wider.

Die gleiche Betrachtung gilt entsprechend für den Lochkontakt, von dem aus Löcher in den Halbleiter fließen um ihre potentielle Energie zu verringern und somit die Fermi-Niveaus anzugleichen. In Abbildung 2.9 sind die Dipolschichten schematisch dargestellt.

Im Dunkeln kann die Ladungsträgerdichte $n_{e,h}$ sowohl von Elektronen als auch von Löchern durch die Fermi-Energie E_F beschrieben werden:

$$dn_e(E) = D_e(E)f(E)dE \quad (2.16)$$

$$dn_h(E) = D_h(E)[1 - f(E)]dE \quad (2.17)$$

mit den Zustandsdichten $D_{e,h}$ und der Fermi-Dirac Verteilung (Boltzmannkonstante k_B , Temperatur T):

$$F(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right) + 1} \quad (2.18)$$

Durch die Boltzmann Näherung vereinfacht, lässt sich für die Elektronendichte im Elektronentransportniveau (ET) und die Lochdichte im Lochtransportniveau (HT) schreiben:

$$n_e = N_{ET} \exp\left(-\frac{E_{ET} - E_F}{k_B T}\right) \quad (2.19)$$

$$n_h = N_{HT} \exp\left(\frac{E_{HT} - E_F}{k_B T}\right) \quad (2.20)$$

$N_{ET,HT}$ sind die effektiven Zustandsdichten von Elektronen- und Lochtransportniveau. Das Produkt aus Elektronen- und Lochdichte ist stets konstant. Mit der intrinsischen Ladungsträgerdichte n_i gilt:

$$n_e n_h = n_i^2 \quad (2.21)$$

2.8.2 Leerlauf unter Beleuchtung

Bei Beleuchtung erhöht sich im gleichen Maße die Elektronen- und die Lochladungsträgerdichte. Diese können nun nicht mehr durch das eine Fermi-Niveau beschrieben werden, stattdessen werden sowohl Elektronen als auch Löcher durch jeweils ein eigenes sogenanntes quasi-Fermi-Niveau $E_{F,e/h}$ beschrieben. Nun gilt:

$$n_e = N_{ET} \exp\left(-\frac{E_{ET} - E_{F,e}}{k_B T}\right) \quad (2.22)$$

$$n_h = N_{HT} \exp\left(\frac{E_{HT} - E_{F,h}}{k_B T}\right) \quad (2.23)$$

und

$$n_e n_h = n_i^2 \exp\left(\frac{E_{F,e} - E_{F,h}}{k_B T}\right) \quad (2.24)$$

Abbildung 2.10 zeigt das Energieschema einer organischen Solarzelle bei offenen Klemmen und unter Beleuchtung.

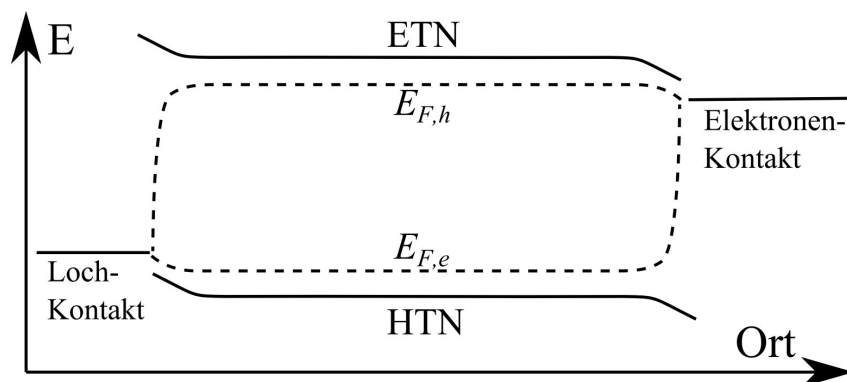


Abb. 2.10. Energieschema einer organischen Solarzelle im Leerlauf unter Beleuchtung im effektiven Halbleitermodell.

Abgesehen von den Randbereichen an den Kontakten liegen die Bänder und die quasi-Fermi-Niveaus bei offenen Klemmen horizontal. Ladungsträger können dann ihr elektrochemisches Potential nicht durch Bewegung innerhalb der Solarzelle verringern. An den Kontakten laufen die quasi-Fermi-Niveaus wieder zusammen. Die Leerlaufspannung ergibt sich aus dem Unterschied der Fermi-Niveaus an den Kontakten. Dieser Unterschied kann maximal so groß sein wie die Aufspaltung der quasi-Fermi-Niveaus im Inneren der Halbleiterschicht.

Die Rekombinationsrate ist im Gleichgewicht genauso groß wie die Generationsrate. Durch die Beleuchtung werden Überschussladungsträger erzeugt, die nicht über die Kontakte abfließen können, sondern in der Solarzelle verbleiben. Dadurch spaltet sich das Fermi-Niveau in zwei quasi-Fermi-Niveaus auf. Je stärker die Beleuchtung ist, desto größer ist die Aufspaltung und die maximal mögliche Leerlaufspannung.

Die Rekombination nimmt mit zunehmender Ladungsträgerdichte bzw. Aufspaltung der quasi-Fermi-Niveaus zu. Im stationären Fall gleicht sich die Generation durch die Lichteinstrahlung und die Rekombination aus. Je langsamer die Ladungsträger bei einer bestimmten Ladungsträgerdichte rekombinieren, desto weiter werden sich die quasi-Fermi-Niveaus

letztendlich trennen. Um eine möglichst hohe Aufspaltung der quasi-Fermi-Niveaus und dadurch eine möglichst hohe Spannung zu erreichen ist es erforderlich schnelle Rekombinationsmechanismen zu unterdrücken. Rekombinieren alle Ladungsträger strahlend, wird die theoretisch maximal mögliche Aufspaltung bzw. Spannung erreicht.

2.8.3 Selektive Kontakte

Selbst wenn die Aufspaltung der quasi-Fermi-Niveaus im Inneren der Solarzelle groß ist, ist die Spannung der Zelle noch nicht notwendigerweise hoch. Je besser die Selektivität der Kontakte ist, desto geringer ist die Oberflächenrekombination und desto näher liegt die Spannung am maximal möglichen Wert. Werden Metalle für die Kontakte verwendet, wie in Abbildung 2.10 dargestellt, beruht die Selektivität auf der starken Verarmung je einer Ladungsträgersorte an den Kontakten. Dies wird erreicht, indem für den Elektronenkontakt ein Material mit sehr niedriger und für den Lochkontakt ein Material mit sehr hoher Austrittsarbeit gewählt wird. Idealerweise fällt das quasi-Fermi-Niveau der Elektronen hin zum Elektronenkontakt nicht ab. Das quasi-Fermi-Niveau der Löcher ändert sich jedoch am Elektronenkontakt stark, damit es auf die gleiche Höhe wie das Fermi-Niveaus des Kontakts gelangt. Der Abstand zwischen quasi-Fermi-Niveau und Lochtransportniveaus vergrößert sich stark, was mit einer starken Verarmung dieser Ladungsträgersorte gleichzusetzen ist. Die Leitfähigkeit für Löcher verringert sich nahe des Elektronenkontakts dadurch stark (siehe Gleichung 2.4). Nahe des Elektronenkontakts sind die Elektronen die Majoritätsladungsträger. Analog dazu verhalten sich Elektronen und Löcher am Lochkontakt.

Je schlechter die Selektivität, desto mehr Elektronen und Löcher fließen zum gleichen Kontakt und rekombinieren an ihm (Oberflächenrekombination). Durch diesen zusätzlichen Rekombinationspfad verringert sich einerseits die Aufspaltung der quasi-Fermi-Niveaus, andererseits kann es auch zum Verbiegen des quasi-Fermi-Niveaus der Majoritätsladungsträger kommen. Der Unterschied der Fermi-Niveaus an den Kontakten ist folglich geringer als die Aufspaltung der quasi-Fermi-Niveaus im Inneren der Halbleiterschicht.

Die Oberflächenrekombination an den Kontakten kann durch die Verwendung von selektiven Fensterschichten minimiert werden. Siehe dazu Abbildung 2.11. Die Fensterschichten sind Halbleiter mit großer Bandlücke, wobei das Leitungsband (Valenzband) auf Höhe des Elektronentransportniveaus (Lochtransportniveaus) liegt, sodass Elektronen (Löcher) hindurchfließen können, Löcher (Elektronen) jedoch auf eine hohe Barriere treffen. Diese Fensterschichten sollten keine Oberflächenzustände aufweisen, die in der Bandlücke liegen, da sonst an diesen Oberflächenrekombination stattfinden würde. Für P3HT:PCBM Zellen eignen sich beispielsweise Zinkoxid [132,133] oder Titanoxid [134] als Elektronenkontakt und Molybdänoxid [132] als selektiver Lochkontakt.

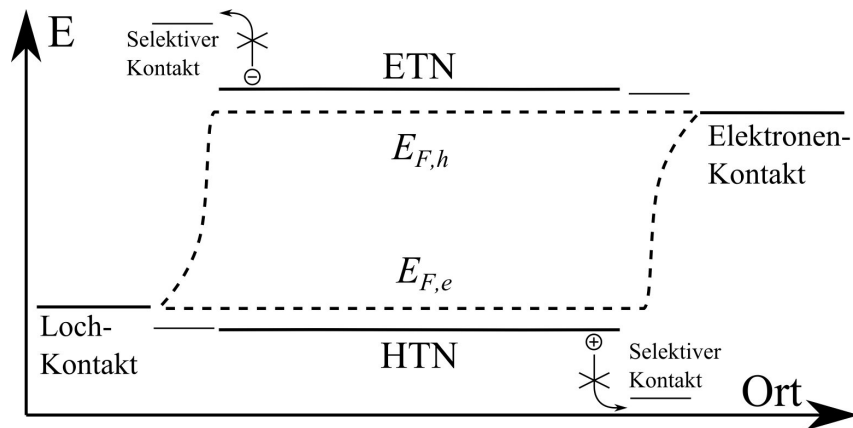


Abb. 2.11. Energieschema einer organischen Solarzelle mit selektiven Kontakten unter Beleuchtung im Leerlauf im effektiven Halbleitermodell.

2.8.4 Betrieb in Vorwärtsrichtung bei Beleuchtung

Wird von außen eine Spannung angelegt, die größer als V_{OC} ist, so werden zusätzlich von außen Ladungsträger in die Zelle injiziert, die zu den Überschussladungsträgern durch die Beleuchtung hinzukommen. Dadurch erhöht sich die Ladungsträgerdichte weiter und die quasi-Fermi-Niveaus spalten weiter auf. Die Rekombinationsrate nimmt ebenfalls zu. Dieser Fall ist in Abbildung 2.12 dargestellt. Die injizierten Ladungsträger müssen durch

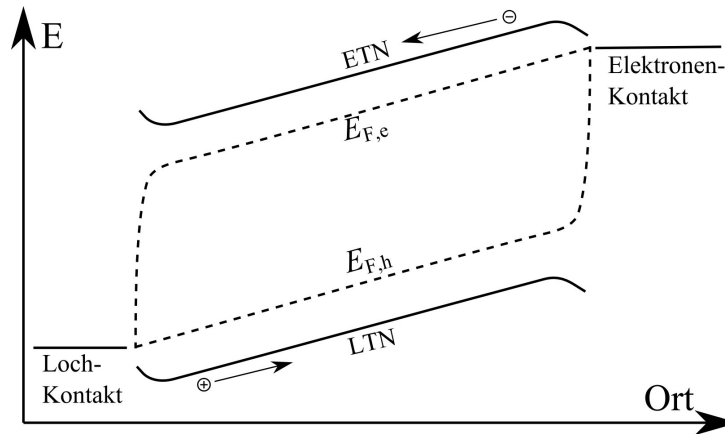


Abb. 2.12. Energieschema einer organischen Solarzelle mit selektiven Kontakten unter Beleuchtung bei offenen Klemmen im Modell des effektiven Halbleiters.

die Solarzelle transportiert werden, bis sie rekombinieren. Es gilt:

$$J_{e,h} = -\frac{\sigma_{e,h}}{q} \text{grad } E_{F,e/h} = -n_{e,h} \mu_{e,h} \text{grad } E_{F,e/h} \quad (2.25)$$

Abhängig von der Ladungsträgerdichte und der Ladungsträgerbeweglichkeit fällt für den Transport eine Spannung ab (über dem Transportwiderstand). Dies äußert sich in der Verkipfung der quasi-Fermi-Niveaus.

2.8.5 Kurzschluss unter Beleuchtung

Im Folgenden wird der Kurzschluss-Fall unter Beleuchtung betrachtet. Zunächst wird angenommen, dass die Beweglichkeit der durch die Bestrahlung gebildeten Ladungsträger unendlich groß ist (kein Transportwiderstand) und die Kontakte optimal zu den entsprechenden Energieniveaus des Halbleiters passen. In diesem Fall gäbe es keine Aufspaltung des Fermi-Niveaus in quasi-Fermi-Niveaus, da jeder erzeugte Überschussladungsträger wegen der unendlichen Beweglichkeit sofort seinen entsprechenden Kontakt gefunden hätte und wegen der optimalen Lage der Energieniveaus der Kontakte auch der Transport über den Kontakt instantan erfolgen würde. Abbildung 2.9 auf Seite 23 stellt diesen Fall dar. Falls zusätzlich supraleitende Kontakte angenommen werden, würde die durch die Lichteinstrahlung aufgenommene Energie durch den Peltier-Effekt an der Verbindung der kurzgeschlossenen Kontaktmetalle mit den unterschiedlichen Austrittsarbeiten in Wärme umgewandelt werden. Ist die Beweglichkeit endlich, so bleibt eine Aufspaltung der quasi-Fermi-Niveaus bestehen. Der Gradient des quasi-Fermi-Niveaus über der Zelle entspricht dem Spannungsabfall über dem Transportwiderstand. Siehe dazu Abbildung 2.13.

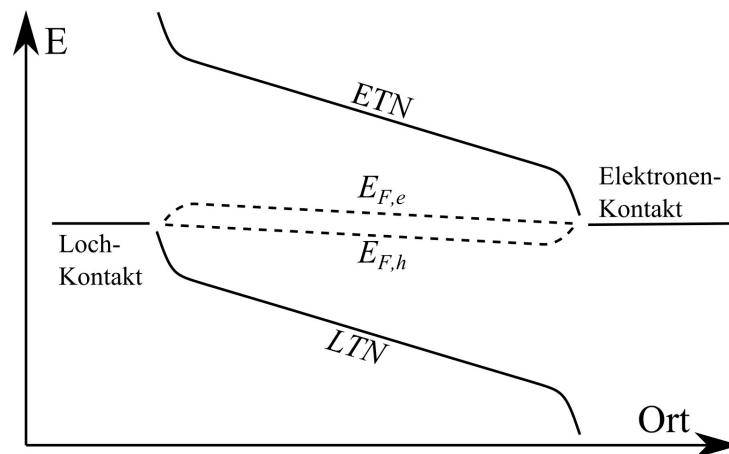


Abb. 2.13. Energieschema unter Beleuchtung im Kurzschlussfall, wobei eine endliche Beweglichkeit der Ladungsträger angenommen wird.

Je niedriger die Beweglichkeit ist, desto größer muss der Gradient sein, um die Ladungsträger abzutransportieren und desto größer ist die verbleibende Aufspaltung der quasi-Fermi-Niveaus. Je größer die Aufspaltung, desto mehr Ladungsträger gibt es und desto höher ist die Rekombinationsrate. Der rekombinierende Strom subtrahiert sich vom Kurzschlussstrom. Eine geringe Ladungsträgerbeweglichkeit führt daher zu einem niedrigeren Kurzschlussstrom vor allem aber zu einem geringeren Füllfaktor wegen des Spannungsabfalls über dem hohen Transportwiderstand.

2.8.6 Betrieb in Rückwärtsrichtung unter Beleuchtung

Wird eine Spannung in Sperrrichtung angelegt, so können keine Ladungsträger injiziert werden (Siehe Abbildung 2.14). Elektronen müssten vom Lochkontakt aus in das Lochtransportniveau, bzw. Löcher vom Elektronenkontakt in das Elektronentransportniveau. Die zu überwindende Energiebarriere ist in beiden Fällen enorm hoch. Es werden allerdings die

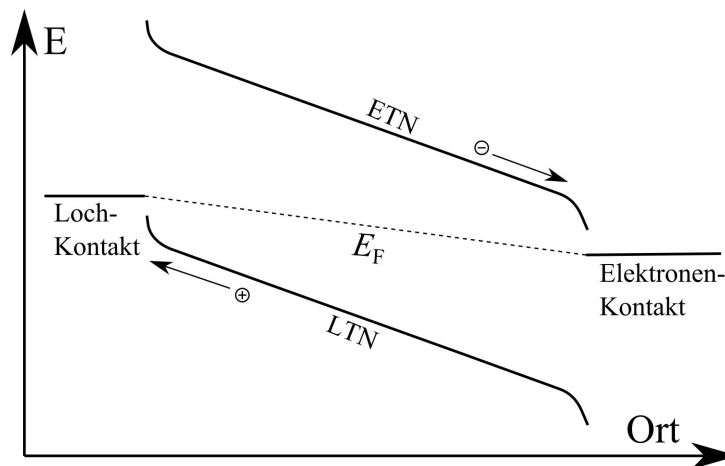


Abb. 2.14. Energieschema einer organischen Solarzelle im Modell des effektiven Halbleiters beim Anlegen einer Spannung in Sperrrichtung unter Beleuchtung.

durch Bestrahlung erzeugten Überschussladungsträger aus der Zelle extrahiert. Daher bleibt der Strom unabhängig von der Spannung in Rückwärtsrichtung konstant.

2.8.7 Abgabe von Leistung

Abbildung 2.15 zeigt den Fall, bei dem Arbeit von der Solarzelle geleistet werden kann. Dieser Fall befindet sich zwischen den beiden Extremen, dem Kurzschluss und dem Betrieb bei offenen Klemmen. Man kann sich bildlich vorstellen, dass die durch Beleuchtung erzeugten Überschussladungsträger aufgeteilt werden, wobei ein unterschiedlicher Zweck mit beiden Gruppen erreicht werden soll. Der eine Teil der Ladungsträger fließt über die Solarzelle ab und erzeugt den Strom, den die Zelle liefert. Der andere Teil erzeugt die Ladungsträgerdichte, welche die Höhe der Spannung der Zelle bestimmt. Diese Ladungsträger rekombinieren innerhalb der Zelle und tragen nicht zum Nettostrom der Solarzelle bei.

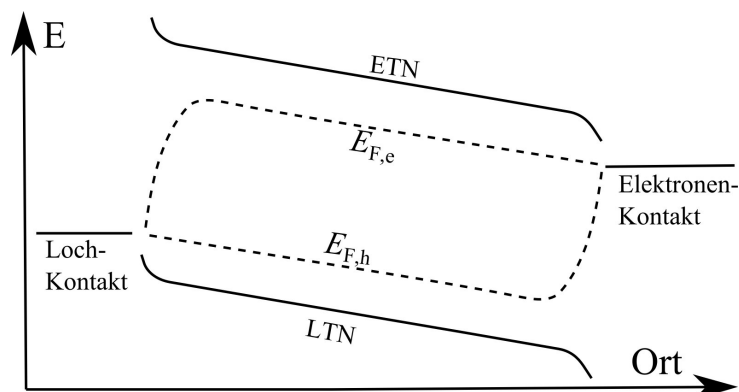


Abb. 2.15. Energieschema einer beleuchteten organischen Solarzelle im Modell des effektiven Halbleiters, die Arbeit leistet.

Alternativ kann der Stromfluss über einen externen Verbrauch, an den die Solarzelle angeschlossen ist, als weiterer konkurrierender Rekombinationspfad aufgefasst werden. Je

niedriger der Widerstand des Verbrauchers ist, desto höher ist der Strom/die Rekombinationsrate bei einer gegebenen Spannung/Ladungsträgerdichte.

3 Modellierung

Für die optimale Effizienz einer durchkontaktierten organischen Solarzelle müssen verschiedene Parameter optimiert werden. Dazu zählen die Schichtdicke der photoaktiven Schicht, sowie die der PEDOT:PSS Schicht aber auch geometrische Parameter wie der Durchmesser oder der Abstand zwischen benachbarten Durchkontaktierungen. Die optimalen Werte all dieser Parameter hängen sowohl gegenseitig von einander ab, als auch von den Serien- und Parallelwiderständen der Durchkontaktierungen. Da sie nicht unabhängig voneinander sind, können die geometrischen Parameter nicht separat experimentell optimiert werden.

Diesen Zweck soll das in diesem Kapitel vorgestellte Modell erfüllen, welches elektrische und optische Aspekte beachtet. Es ist eine Weiterentwicklung des Modells von Glatthaar [83] welches bereits von Zimmermann [35] erweitert wurde. Die optimale PEDOT:PSS Schichtdicke entsteht aus dem Kompromiss zwischen Leitfähigkeit und Transparenz der Schicht, wodurch sich die Notwendigkeit für eine optische Modellierung begründet, welche die Haupterweiterung gegenüber dem ursprünglichen Modell darstellt.¹

3.1 Elektro-optisches Modell

3.1.1 Elektrischer Teil des Modells

Die Durchkontaktierungen bilden eine hexagonale Struktur. Die Einheitszelle um eine Durchkontaktierung kann durch einen Kreis mit derselben Fläche angenähert werden um die Symmetrie zu erhöhen, wodurch nur mehr eine Dimension betrachtet werden muss. Siehe dazu Abbildung 3.1.

Ein schematischer Schnitt durch eine durchkontaktierte Solarzelle, welcher von einem Ersatzschaltbild überlappt wird, ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Das Symmetrieelement erstreckt sich von der Mitte einer Durchkontaktierung bis zur Mitte zwischen zwei Durchkontaktierungen. Der Zellbereich wird in viele Zellelemente diskretisiert. Jedes Zellelement besteht aus einem Serienwiderstand für die PEDOT:PSS Schicht $R_s(\text{PEDOT:PSS})$ einem Serienwiderstand der den Transport durch die photoaktive Schicht beschreibt $R_s(\text{Transport})$, sowie einer Stromquelle J_{ph} und einer Diode samt Parallelwiderstand $R_p(\text{Diode})$, welche durch Gleichung 3.1 beschrieben werden. Dabei ist q die Elementarladung, n der Idealfaktor, T die Temperatur und k_B die Boltzmann Konstante.

¹Dieses Kapitel wurde (in Auszügen) bereits im „peer-reviewed“ Journal *Solar Energy Materials & Solar Cells* veröffentlicht: [135]

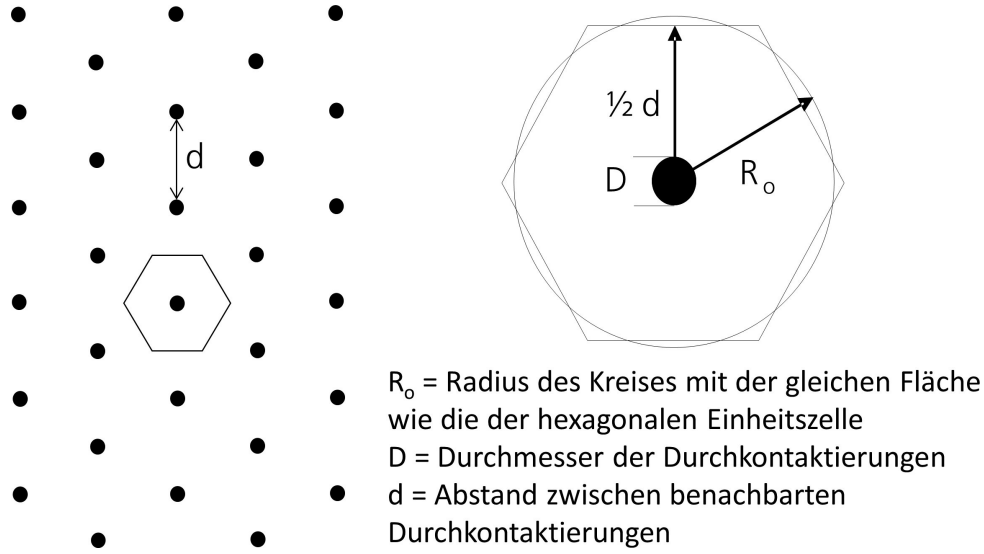


Abb. 3.1. Links: Hexagonale Struktur der Durchkontaktierungen Rechts: Die hexagonale Elementarzelle wird durch einen Kreis gleicher Fläche angenähert [35]

$$J = J_s \left[\exp \left(\frac{q(V - R_s(\text{Transport}) \cdot J)}{nk_B T} \right) - 1 \right] + J_{ph} + \frac{V - R_s(\text{Transport}) \cdot J}{R_p(\text{Diode})} \quad (3.1)$$

In diesem Modell wird beachtet, dass der Widerstand der PEDOT:PSS Schicht ein verteilter Widerstand ist. Zur Berechnung der Kennlinie der Zelle müssen die Gleichungen 3.2 und 3.3 gelöst werden mit den Randbedingungen 3.4 und 3.5.

$$\nabla \vec{j}_{\parallel}(\vec{x}) = j_{\perp}(V(\vec{x})) \quad (3.2)$$

$$\nabla V(\vec{x}) = R_s(\text{PEDOT:PSS}) \cdot \vec{j}_{\parallel}(\vec{x}) \quad (3.3)$$

$$j_{\parallel}(0) = 0 \quad (3.4)$$

$$V(0) = V_0 \quad (3.5)$$

Gleichung 3.2 beschreibt die räumliche Änderung der horizontal in der PEDOT:PSS Schicht fließenden Stromdichte $\vec{j}_{\parallel}$ durch die Stromdichte $j_{\perp}(V)$, welche von der unterliegenden photoaktiven Schicht erzeugt wird. $j_{\perp}(V)$ hängt vom Potential $V(\vec{x})$ an der entsprechenden Stelle auf der PEDOT:PSS Schicht ab, welches sich wiederum entsprechend des Ohm'schen Gesetzes in Gleichung 3.3 auf Grund des Widerstands $R_s(\text{PEDOT:PSS})$ ändert. Der Arbeitspunkt der Solarzelle ändert sich kontinuierlich hin zur Durchkontaktierung, da sich die lokale Spannung kontinuierlich ändert.

Begonnen wird mit der Berechnung des generierten Stroms des äußersten Zellelements ausgehend von der Spannung V_0 . Gleichung 3.1 kann aufgrund des Serienwiderstands in der Exponentialfunktion nicht explizit formuliert werden. Daher wird die Spannung an der Diode $V - R_s(\text{Transport}) \cdot J$ in der Gleichung durch eine Spannung V' ersetzt, sodass die Stromdichte in Abhängigkeit von V' berechnet werden kann. Anschließend wird V' so lange variiert bis $V_0 = V' - R_s(\text{Transport}) \cdot J$ erfüllt ist. Im Wesentlichen wird mittels Intervallhalbierungsverfahren ein Nullstellenproblem gelöst. Darauf hin erhält man die Stromdichte J als Funktion von V_0 . Nachdem der generierte Strom des äußersten

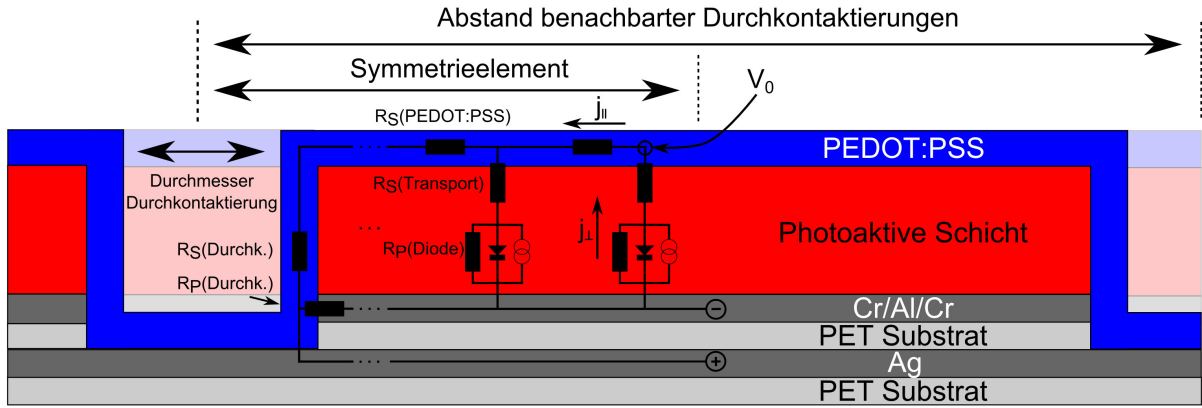


Abb. 3.2. Schematischer Schnitt durch eine durchkontaktierte Solarzelle. Das überlappende Ersatzschaltbild beschreibt den elektrischen Teil des beschriebenen Modells. Das Symmetrieelement erfährt eine Diskretisierung in viele Zellelemente, wobei zwei dieser Zellelemente abgebildet sind.

Zellelements ermittelt wurde, wird der Spannungsabfall über den Serienwiderstand des PEDOT:PSS berechnet und ausgehend von dieser neuen Spannung der generierte Strom des nächsten Zellelements. Dieser Vorgang wird wiederholt bis die Kante der Durchkontaktierung erreicht wird, an der der Serien- R_s (Durchk.) und Parallelwiderstand R_p (Durchk.) der Durchkontaktierung berücksichtigt wird. Nun wird V_0 so lange variiert bis die Gesamtzelle die gewünschte Spannung an der Durchkontaktierung erreicht.

3.1.2 Optischer Teil des Modells: Transfermatrix Methode

Der photogenerierte Strom J_{ph} (siehe Gleichung 3.1) wird mit Hilfe der Transfermatrix-Methode [136,137] berechnet. Dieser erlaubt die Berechnung der Brechung und Reflexion monochromatischer ebener elektromagnetischer Wellen in (ausgedehnten) Schichtsystemen (für deren E-Felder gilt: $\vec{E} = \vec{E}0 \exp[i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})]$ mit der Amplitude $\vec{E}0$ der Frequenz ω und dem Wellenvektor $\vec{k}$. t ist die Zeit und $\vec{r}$ der Ortsvektor).

Die Lichtgeschwindigkeit in einem Medium c_{Medium} ist geringer als im Vakuum c_0 . Dieses Verhältnis ist mit der Permittivität des Mediums ϵ , der Vakuumpermittivität ϵ_0 , der Permeabilität des Mediums μ und der Vakuumpermeabilität μ_0 verknüpft, sowie mit dem komplexen Brechungsindex $\tilde{n}$.

$$\frac{c_0}{c_{\text{Medium}}} = \sqrt{\frac{\mu\epsilon}{\mu_0\epsilon_0}} = \tilde{n} = n + ik^* \quad (3.6)$$

(Der Stern wurde eingeführt um den Imaginärteil des Brechungsindex vom Betrag des Wellenvektors unterscheiden zu können.)

Es wird zunächst die Grenzfläche zwischen zwei Medien mit $\tilde{n}_1$ und $\tilde{n}_2$ betrachtet. Das Snelliussche Brechungsgesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen einfallendem und gebrochenen Winkel:

$$\frac{\sin(\theta_1)}{\sin(\theta_2)} = \frac{\tilde{n}_2}{\tilde{n}_1} \quad (3.7)$$

Der Ausfallswinkel des reflektierten entspricht dem Winkel der einfallenden Welle. Man beachte, dass komplexe Brechungsindizes auch zu komplexen Winkel führen.

Die tangentialen Anteile (bzgl. der Grenzfläche) der elektrischen Feldstärke $\vec{E}$ und der magnetischen Feldstärke $\vec{H}$ sind an der Grenzfläche stetig. In homogenen und isotropen Materialien stehen $\vec{E}$ und $\vec{H}$ orthogonal aufeinander und orthogonal auf dem Wellenvektor $\vec{k}$, der die Ausbreitungsrichtung angibt. Die Wellenvektoren der eingestrahnten, transmittierten und reflektierten Welle liegen auf einer Ebene (Einfallsebene), die senkrecht auf der Grenzfläche zwischen den beiden Medien steht. Das Licht wird in zwei Polarisationsrichtungen aufgeteilt, in eine Komponente die orthogonal auf dieser Ebene steht (s-Polarisierung) und eine die in der Eben liegt (p-Polarisierung). Unter der Annahme nichtmagnetischer Materialien ($\mu = \mu_0$) kann mit den Fresnel Gleichungen 3.8, 3.9, 3.10 und 3.11 der reflektierte und transmittierte Anteil berechnet werden. Die Grenzfläche befindet sich zwischen zwei Schichten j und k .

s-Polarisation:

$$r_{jk} = \frac{E_k'^-}{E_j'^+} = \frac{\tilde{n}_j \cos \theta_j - \tilde{n}_k \cos \theta_k}{\tilde{n}_j \cos \theta_j + \tilde{n}_k \cos \theta_k} \quad (3.8)$$

$$t_{jk} = \frac{E_k''^+}{E_j'^+} = \frac{2\tilde{n}_j \cos \theta_j}{\tilde{n}_j \cos \theta_j + \tilde{n}_k \cos \theta_k} \quad (3.9)$$

p-Polarisation:

$$r_{jk} = \frac{E_j'^-}{E_j'^+} = \frac{\tilde{n}_j \cos \theta_k - \tilde{n}_k \cos \theta_j}{\tilde{n}_j \cos \theta_k + \tilde{n}_k \cos \theta_j} \quad (3.10)$$

$$t_{jk} = \frac{E_k''^+}{E_j'^+} = \frac{2\tilde{n}_j \cos \theta_j}{\tilde{n}_j \cos \theta_k + \tilde{n}_k \cos \theta_j} \quad (3.11)$$

Es sei kurz die verwendete Nomenklatur erklärt (siehe auch Abbildung 3.3): Der tiefgestellte Index zeigt die Schicht an, das hochgestellte Plus oder Minus zeigt die Richtung der Welle an. Ist die senkrecht zur Grenzfläche stehende Komponente des Wellenvektors positiv, so wird dies durch ein Plus markiert. Die Striche deuten darauf hin welche Seite einer Grenzfläche gemeint ist. Ein Strich steht für den Bereich in negativer Richtung unmittelbar vor der Grenzfläche, zwei Striche stehen entsprechend für den Bereich nahe einer Grenzfläche in positiver Richtung. Das Schichtsystem in Abbildung 3.3 wird mit Licht aus negativer Richtung kommend bestrahlt (E_0^+).

Die folgenden Betrachtungen treffen sowohl auf den s- als auch den p-polarisierten Teil zu. Der Zusammenhang der elektrischen Felder vor und hinter der Grenzfläche kann durch einen Matrix Ausdruck beschrieben werden.

$$\begin{pmatrix} E_j'^+ \\ E_j'^- \end{pmatrix} = I_{jk} \begin{pmatrix} E_k''^+ \\ E_k''^- \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

I_{jk} ist die Grenzflächenmatrix.

$$I_{jk} = \frac{1}{t_{jk}} \begin{pmatrix} 1 & r_{jk} \\ r_{jk} & 1 \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

Die Ausbreitung der Wellen innerhalb einer Schicht der Dicke d_j kann ebenfalls durch Matrizen beschrieben werden:

$$\begin{pmatrix} E_j''^+ \\ E_j''^- \end{pmatrix} = L_j \begin{pmatrix} E_j'^+ \\ E_j'^- \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

Mit der Schichtmatrix L_j :

$$L_j = \begin{pmatrix} \exp[-ik_j \cos \theta_j d_j] & 0 \\ 0 & \exp[ik_j \cos \theta_j d_j] \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

$k_j \cos \theta_j$ ist die Komponente des Wellenvektors entlang der Flächennormalen der Grenzflächen zwischen den Schichten. Es gilt: $|\vec{k}_j| = k_j = \tilde{n}_j \cdot 2\pi/\lambda_0$ mit der Wellenlänge λ_0 , die das Licht im Vakuum hätte.

Durch Multiplikation von Grenzflächen- und Schichtmatrizen können Schichtsysteme beschrieben werden. Abbildung 3.3 zeigt ein solches Schichtsystem mit m Schichten. Die

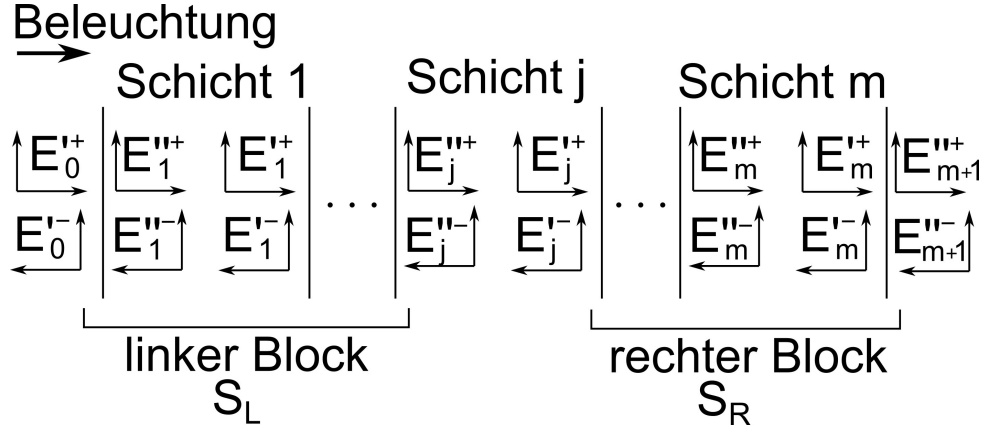


Abb. 3.3. Schema eines Schichtsystems mit m Schichten welches von links beleuchtet wird. Es sind die Bezeichnungen der Elektrischen Felder der nach rechts sowie nach links laufenden Wellen an den Grenzflächen für die verschiedenen Schichten abgebildet.

Elektrischen Felder an der Grenzfläche vor und hinter dem Schichtsystem können wie folgt durch die Transfermatrix S ausgedrückt werden:

$$\begin{pmatrix} E_0'^+ \\ E_0'^- \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} E_{m+1}''+ \\ E_{m+1}''- \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

mit

$$S = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} = \left(\prod_{n=1}^m I_{(n-1)n} L_n \right) \cdot I_{m(m+1)} \quad (3.17)$$

Zur Bestimmung der Intensitätsverteilung einer Schicht j wird das Schichtsystem in drei Blöcke aufgeteilt so dass gilt:

$$S = S_L L_j S_R \quad (3.18)$$

mit den beiden Transfermatrizen

$$S_L = \begin{pmatrix} S_{L11} & S_{L12} \\ S_{L21} & S_{L22} \end{pmatrix} = \left(\prod_{n=1}^{j-1} I_{(n-1)n} L_n \right) \cdot I_{(j-1)j} \quad (3.19)$$

und

$$S_R = \begin{pmatrix} S_{R11} & S_{R12} \\ S_{R21} & S_{R22} \end{pmatrix} = \left(\prod_{n=j}^m I_{(n-1)n} L_n \right) \cdot I_{m(m+1)} \quad (3.20)$$

Ziel ist es nun die E-Felder der hin- und rücklaufenden Welle in der Schicht j ortsabhängig zu bestimmen. Aus den Transfermatrizen kann auf die Reflexion und Transmission der

zwei Blöcke geschlossen werden.

$$t_L = \left(\frac{E_j''^+}{E_0'^+} \right)_{E_j''^-=0} = \frac{1}{S_{L11}} \quad (3.21)$$

$$r_L = \left(\frac{E_0'^-}{E_0'^+} \right)_{E_j''^-=0} = \frac{S_{L21}}{S_{L11}} \quad (3.22)$$

$$r_L^- = \left(\frac{E_j''^+}{E_j''^-} \right)_{E_0'^+=0} = -\frac{S_{L12}}{S_{L11}} \quad (3.23)$$

$$t_R = \left(\frac{E_{m+1}''^+}{E_j'^+} \right)_{E_{m+1}''^-=0} = \frac{1}{S_{R11}} \quad (3.24)$$

$$r_R = \left(\frac{E_j'^-}{E_j'^+} \right)_{E_{m+1}''^-=0} = \frac{S_{L21}}{S_{L11}} \quad (3.25)$$

r_L^- beschreibt die Reflektivität des linken Blocks, falls dieser von rechts, also aus positiver Richtung beleuchtet wird. Das elektrische Feld der nach rechts laufenden Welle an der linken Grenzfläche $E_j''^+$ setzt sich aus mehreren Beiträgen zusammen. Der erste ist das Licht, welches von links kommend auf den linken Block trifft und durch diesen transmittiert wird ($E_0'^+ \cdot t_L$). Diese Welle wandert weiter durch die Schicht j , wobei sich ihre Phase ändert ($\exp[ik_j \cos \theta_j d_j]$). Am rechten Block wird sie reflektiert (r_R), läuft erneut durch die Schicht j ($\exp[ik_j \cos \theta_j d_j]$) und wird am linken Block wieder reflektiert (r_L^-). Dies ist der zweite der unendlich vielen Beiträge für $E_j''^+$, wobei sich der nächste immer durch Multiplikation von $\exp[ik_j \cos \theta_j d_j] \cdot r_R \cdot \exp[ik_j \cos \theta_j d_j] \cdot r_L^-$ auf den vorherigen Beitrag ergibt. Diese Geometrische Reihe lässt sich wie folgt zusammenfassen:

$$\begin{aligned} E_j''^+ &= E_0'^+ t_L + E_0''^+ t_L \cdot \exp[ik_j \cos \theta_j d_j] \cdot r_R \cdot \exp[ik_j \cos \theta_j d_j] r_L^- + \dots \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} E_0'^+ t_L \cdot [r_R r_L^- \exp(2ik_j \cos \theta_j d_j)]^n = \\ &= \frac{E_0'^+ t_L}{1 - r_R r_L^- \exp(2ik_j \cos \theta_j d_j)} \end{aligned} \quad (3.26)$$

Die in positive Richtung (nach rechts) laufende Welle erfährt eine zunehmende Phasenänderung, je weiter sie sich in Schicht j hinein bewegt. An der Position z ergibt sich das elektrische Feld wie folgt:

$$E_j^+(z) = E_j''^+ \cdot \exp(ik_j \cos \theta_j z) \quad (3.27)$$

Das elektrische Feld der Welle, welche sich in negative Richtung bewegt ergibt sich entsprechend:

$$E_j''^- = \frac{E_0'^+ t_L r_R \exp(2ik_j \cos \theta_j d_j)}{1 - r_R r_L^- \exp(2ik_j \cos \theta_j d_j)} \quad (3.28)$$

Das elektrische Feld der in die negative Richtung laufenden Welle an der Position z lautet:

$$E_j^-(z) = E_j''^- \cdot \exp(-ik_j \cos \theta_j z) \quad (3.29)$$

Das gesamte elektrische Feld ergibt sich aus der Superposition der Felder der in die positive und der in die negative Richtung bewegenden Wellen:

$$E_j(z) = E_j^-(z) + E_j^+(z) \quad (3.30)$$

Die Absorption an einem Punkt z berechnet sich aus der Änderung des Poynting-Vektors bezüglich des Ortes entlang der Flächennormalen der Grenzflächen:

$$\left(\frac{d(\vec{e}_z \circ \vec{S})}{dz} \right)_{\text{s-pol}} = \frac{\text{Re}[\tilde{n} \cos \theta]}{\text{Re}[\tilde{n}_0 \cos \theta_0]} \cdot \text{Re} \left[-ik \cos \theta |\overline{E^+} + \overline{E^-}|^2 + ik \cos \theta |\overline{E^+} - \overline{E^-}|^2 \right] \quad (3.31)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{d(\vec{e}_z \circ \vec{S})}{dz} \right)_{\text{p-pol}} &= \frac{\text{Re}[\tilde{n} \cos \theta]}{\text{Re}[\tilde{n}_0 \cos \theta_0]} \cdot \text{Re} \left[\cos \theta \cos \theta \left(-ik \cos \theta |\overline{E^+} + \overline{E^-}|^2 + ik \cos \theta |\overline{E^+} - \overline{E^-}|^2 \right) + \right. \\ &\quad \left. + \sin \theta \sin \theta \left(-ik \cos \theta |\overline{E^+} - \overline{E^-}|^2 + ik \cos \theta |\overline{E^+} + \overline{E^-}|^2 \right) \right] \end{aligned} \quad (3.32)$$

Die Herleitung ist im Anhang 15.1 ab Seite 137 zu finden.

3.1.3 Zusammenfassung des Modells

Zusammenfassend ergibt sich folgender Ablauf: Ausgehend von einem Beleuchtungsspektrum wird mit der Transfermatrix Methode der Fluss an absorbierten Photonen im photoaktiven Material berechnet. Aus der Multiplikation mit der internen Quanteneffizienz ergibt sich der Photostrom J_{ph} . Die elektrische Modellierung basiert auf der Strom-Spannungs-Charakteristik eines Zellelements, welche sowohl frei von den Einflüssen von Serien- und Parallel-Widerstände sein muss, als auch vom Einfluss des Transportwiderstands durch die photoaktive Schicht. Durch Anwendung des Ohm'schen Gesetzes wird aus der JV-Charakteristik der Elementarzelle die der Gesamtzelle berechnet.

Zur Berechnung der JV-Kurve einer durchkontaktierten Zelle sind folgende Eingabeparameter notwendig:

Optischer Teil des Modells

- Bestrahlungsspektrum
- θ_0 : Einfallswinkel
- $n_j + ik_j^*$: Komplexe Brechungsindizes der verschiedenen Schichten
- d_j : Schichtdicken der verschiedenen Schichten

Elektrischer Teil des Modells

- J_s : Dunkelstrom
- n : Idealitätsfaktor
- $R_s(\text{PEDOT:PSS})$: Spezifischer Widerstand der verwendeten PEDOT:PSS Formulierung
- $R_s(\text{Durchk.})$: Serienwiderstand durch die Durchkontaktierung
- $R_s(\text{Transport})$: Serienwiderstand des Transports durch die photoaktive Schicht
- $R_p(\text{Durchk.})$: Parallelwiderstand in der Durchkontaktierung zum Elektronenkontakt
- $R_p(\text{Diode})$: Parallelwiderstand der photoaktiven Schicht
- Durchmesser der Durchkontaktierungen
- Abstand zwischen nächstgelegenen Durchkontaktierungen

3.1.4 Grenzen des Modells

Die Modellierung basiert auf der JV-Charakteristik einer Diode, welche nicht durch parasitäre Widerstände einschließlich des Transportwiderstands beeinflusst ist. Sie wird im Modell durch die Shockley-Gleichung beschrieben (vgl. Gleichung 3.1). Die Rekombinationsmechanismen in organischen Halbleitern werden durch diese Gleichung jedoch nicht zwingenderweise korrekt beschrieben. Während beim Fitten von JV-Kurven von Silizium Solarzellen beispielsweise über den Idealitätsfaktor Schlüsse auf die Rekombinationsmechanismen gezogen werden können, ist diese Zahl beim Fitten einer organischen Solarzelle physikalisch aussagelos. Bisher gibt es keine allgemein anerkannte analytische Beschreibung der JV-Kurven organischer Solarzellen, weshalb doch auf die Shockley-Gleichung zurückgegriffen wird. Somit können durch das Modell zwar qualitative, jedoch keine quantitativen Vorhersagen getroffen werden.

Der Serienwiderstand des Transports durch die photoaktive Schicht wird mit einem einzelnen ohmschen Widerstand beschrieben. Der Transportwiderstand ist jedoch eigentlich injektionsabhängig, d.h. je höher Strom bzw. Spannung, desto niedriger wird der Transportwiderstand aufgrund der höheren Ladungsträgerdichte. (Dieser Zusammenhang wird im Kapitel 9.3 auf Seite 104 genauer erklärt.) Durch diese Vereinfachung kommt es ebenfalls zu Abweichungen zwischen Modellierung und Experiment.

3.2 Optimierung der geometrischen Parameter

Dieses elektro-optische Modell kann verwendet werden, um festzustellen, ob es Optima für die verschiedenen geometrischen Parameter gibt und bei welchen Werten diese gegebenenfalls liegen. Darüber hinaus kann Aufschluss darüber gewonnen werden, wie sensibel die Zelleffizienz auf Abweichungen von diesen Werten reagiert. Das Optimum eines geometrischen Parameters hängt nicht nur von den anderen geometrischen Parametern, sondern auch von den verschiedenen parasitären Widerständen ab (d.h. von den verschiedenen Serien- und Parallelwiderständen der Zelle). Dieser Einfluss muss ebenfalls abgeklärt werden.

Die Analyse soll für durchkontaktierte Solarzellen mit einem Gemisch aus P3HT:PCBM als photoaktives Material durchgeführt werden. Der Idealitätsfaktor n und die Dunkelstromdichte J_s aus Gleichung 3.1 werden auf $n = 2.3$ und $J_s = 3.6 \text{ mA/m}^2$ gesetzt. Die Werte entstammen einer JV-Kurve einer invertierten P3HT:PCBM Zelle mit Metallgitter, welche mit dem Ein-Dioden-Modell gefittet wurde. Die Werte wurden anschließend manuell so angepasst, dass bei einem Kurzschlussstrom von $J_{SC} = 10 \text{ mA/cm}^2$ die offene Klemmspannung $V_{OC} = 610 \text{ mV}$ beträgt und der Füllfaktor FF bei 70 % liegt. Diese Werte entsprechen einer sehr gut funktionierenden P3HT:PCBM Zelle.

In der optischen Modellierung wird das AM1.5 G Spektrum verwendet um das Licht, welches auf das Schichtsystem trifft, zu beschreiben. Dieses Spektrum beschreibt die Sonnenstrahlung, nachdem diese 1,5 mal durch die Atmosphäre läuft, wobei sie in diesem Fall in einem Winkel von ca. 48° bezogen auf den Zenit steht. Die Stromdichte der absorbierten Photonen wird mit einer internen Quanteneffizienz von 80 % und der Elementarladung q multipliziert um den Photostrom J_{ph} zu bestimmen. Dieser Wert wurde derart gewählt, um den simulierten Photostrom mit den Kurzschlussströmen guter P3HT:PCBM Zellen

in Einklang zu bringen. Die verwendeten komplexen Brechungsindizes wurden von Ziegler mittels Ellipsometrie bestimmt [138].

3.2.1 P3HT:PCBM und PEDOT:PSS Schichtdicke

Abbildung 3.4 zeigt ein Konturdiagramm des Photostroms J_{ph} in Abhängigkeit von der PEDOT:PSS und der P3HT:PCBM Schichtdicke. Es ist zu beachten, dass dieser Photostrom rein optisch berechnet wurde. Verluste über den Serienwiderstand der PEDOT:PSS Schicht werden nicht berücksichtigt. Dies hat zur Folge, dass bei geringen PEDOT:PSS Schichtdicken der Photostrom gegenüber einer realen Zelle überschätzt wird. Aus diesem Grund wird der Bereich mit einer PEDOT:PSS Schichtdicke von weniger als 100 nm nicht beachtet. Es ist ein Maximum bei einer P3HT:PCBM Schichtdicke von etwa 80 nm zu erkennen und ein lang gezogener Rücken im Bereich um 220 nm P3HT:PCBM. In der OPV-Forschung werden hauptsächlich P3HT:PCBM Zellen mit einer Schichtdicke von etwa 80 nm gebaut um das erste Absorptionsmaximum zu treffen [139, 140]. P3HT:PCBM Zellen, für die besonders hohe Effizienzen berichtet wurden, haben in der Regel ebenfalls Schichtdicken in diesem Bereich [32]. Das erste Maximum ist allerdings sehr viel schmaler als das zweite. In anderen Worten: Das Produktionsfenster ist breiter bei Zellen mit etwa 220 nm P3HT:PCBM. Mit Rolle-zu-Rolle kompatiblen Beschichtungsmethoden hergestellte Zellen haben daher in der Regel dickere P3HT:PCBM Schichten [24, 141]. Nicht nur wegen des breiteren Produktionsfensters, sondern auch weil die Effizienz unabhängig von der PEDOT:PSS Schichtdicke relativ konstant bleibt, wird für die weitere Betrachtung eine P3HT:PCBM Schichtdicke von 220 nm verwendet.

Die schwarze Linie in Abbildung 3.5 wurde ohne den Einfluss von parasitären Widerständen mit den Gleichungen 3.1 bis 3.5 berechnet ($R_s(\text{Transport}) = R_s(\text{PEDOT:PSS}) = 0$ und $R_p(\text{Diode}) = \infty$). Sie stellt bei der jeweiligen PEDOT:PSS Dicke die maximal erreichbare Effizienz dar. Mit zunehmender PEDOT:PSS Dicke nimmt die Effizienz tendenziell ab, da durch dickere PEDOT:PSS Schicht generell mehr Licht absorbiert wird. Dass die Effizienz ein sehr flaches lokales Maximum bei 200 nm PEDOT:PSS aufweist, ist ein Interferenzeffekt.

Die gestichelten Linien zeigen den optimalen Abstand zwischen benachbarten Durchkontaktierungen für verschiedene Durchmesser der Durchkontaktierungen in Abhängigkeit von der PEDOT:PSS Schichtdicke. Dazu wurde die Effizienz berechnet während der Abstand zwischen den Durchkontaktierungen variiert wurden wodurch der optimale Abstand bestimmt werden konnte, bei dem die Effizienz maximal ist. Dies wurde für verschiedene Dicken der PEDOT:PSS Schicht durchgeführt um eine Ortskurve zu erhalten. Der optimale Abstand zwischen den Durchkontaktierungen entstammt einem Kompromiss zwischen dem von den Durchkontaktierungen verursachten Flächenverlust und von parasitären Widerständen verursachten Verlusten. Der Flächenverlust verringert sich mit zunehmendem Abstand der Durchkontaktierungen zueinander, während sich die serienwiderstandsbedingten Verluste vergrößern, da die Ladungsträger im Schnitt einen längeren Weg horizontal im PEDOT:PSS fließen müssen bis sie eine Durchkontaktierung erreichen. Die längere Strecke bedeutet einen höheren Gesamtwiderstand. Verschärfend kommt hinzu, dass gleichzeitig durch die größere Fläche um je eine Durchkontaktierung ein höherer Strom abtransportiert werden muss. Daraus resultiert ein höherer Spannungsabfall über

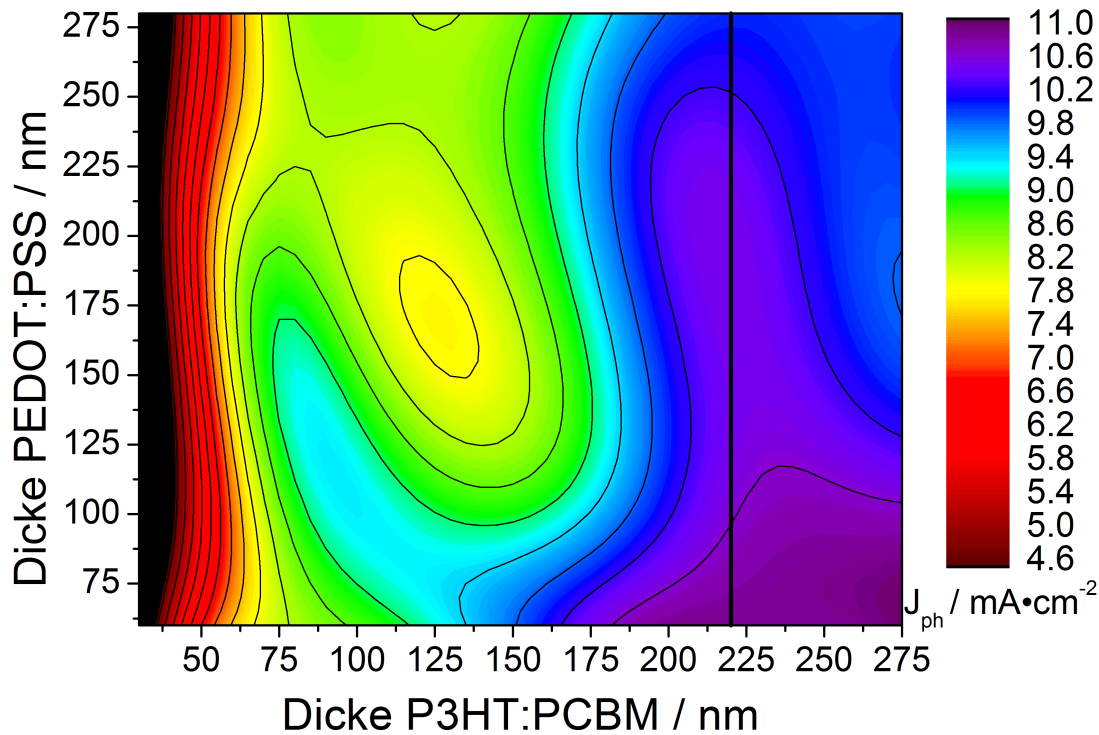


Abb. 3.4. Photostromdichte J_{ph} in Abhängigkeit der PEDOT:PSS und der P3HT:PCBM Schichtdicke. J_{ph} wurde mittels der Transfermatrix Methode und einer internen Quanteneffizienz von 80 % für ein Schichtsystem aus 100 nm Al/5 nm Cr/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS errechnet.

dem Serienwiderstand des PEDOT:PSS. Bei gleichem Lochdurchmesser steigt der optimale Abstand für dickere PEDOT:PSS Dicken, da die Leitfähigkeit zunimmt und dieser Spannungsabfall daher geringer ausfällt. Bei einer festen PEDOT:PSS Dicke steigt der optimale Abstand für größere Lochdurchmesser, da größere Abstände zwischen den Durchkontaktierungen notwendig sind, um den gestiegenen Flächenverlust durch die größeren Durchkontaktierungen zu kompensieren.

Die dünnen farbigen Linien zeigen die berechnete Effizienz von Solarzellen mit verschiedenen Durchmessern der Durchkontaktierungen in Abhängigkeit von der PEDOT:PSS Schichtdicke. Diese Linien unterscheiden sich von der schwarzen dadurch, dass auch Verluste über den Serienwiderstand und der Flächenverlust der Durchkontaktierungen berücksichtigt wird. Die Interferenzeffekte, welche die Form der schwarzen Linie bestimmen, wirken sich auch auf die dünnen Linien aus. Je dünner die PEDOT:PSS Schicht wird, desto stärker steigt der Serienwiderstand dieser Schicht an. Aus diesem Grund fällt die Effizienz bei diesen Linien im Vergleich zur schwarzen bei geringen PEDOT:PSS Schichtdicken ab. Für größere Durchmesser der Durchkontaktierungen nimmt die Effizienz unabhängig von der PEDOT:PSS Dicke generell ab, da der Flächenverlust durch die Durchkontaktierungen größer wird. Bei dünneren PEDOT:PSS Schichtdicken fällt dieser Effizienzabfall stärker aus. Die optimalen Abstände zwischen den Durchkontaktierungen für wachsende Durchmesser verschiebt sich zu größeren Werten (siehe gestrichelte Linien), wegen der geringeren Leitfähigkeit der dünnen PEDOT:PSS Schichten treten im Vergleich zu dicken Schichten jedoch schon bei geringeren Abständen hohe Verluste auf, wodurch der optimale

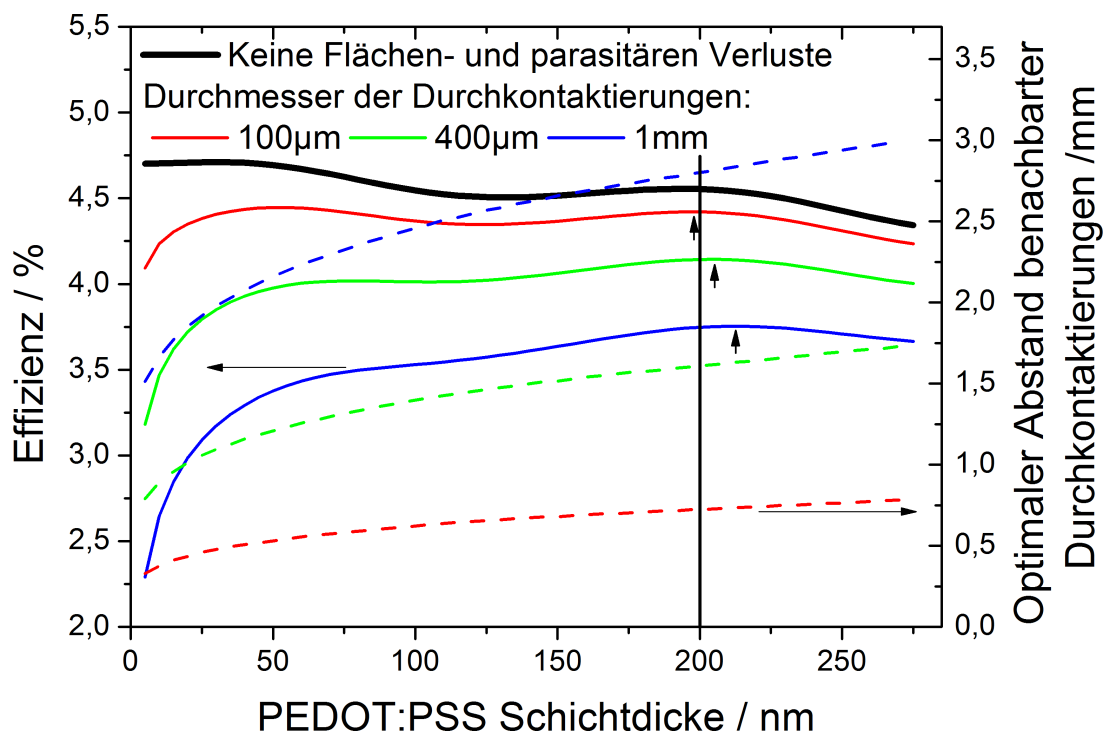


Abb. 3.5. Abhängigkeit der Effizienz (durchgezogene Linien) und des optimalen Abstands der Durchkontaktierungen (gestrichelte Linien) in Abhängigkeit von der PEDOT:PSS Schichtdicke, berechnet für verschiedene Durchmesser der Durchkontaktierungen. Bei etwa 200 nm PEDOT:PSS liegt ein Maximum für alle Lochdurchmesser. Dieser Wert für die PEDOT:PSS Schichtdicke kann festgehalten werden und die übrigen geometrischen Parameter variiert werden, ohne von der jeweiligen optimalen Effizienz stark abzuweichen.

Abstand kleiner und die Gesamtverluste (elektrischer- und Flächenverlust) größer sind.

Die rote Kurve (100 µm Lochdurchmesser) weist bei etwa 50 nm PEDOT:PSS ein Maximum auf. Für größere Durchmesser der Perforation verschwindet dieses Maximum und wird zu einer Schulter (grüne und blaue Linie). Für alle Lochdurchmesser gibt es im Bereich von 200 nm PEDOT:PSS ein weiteres Maximum (Pfeile in Abbildung 3.5). Dieses wandert für größere Durchmesser hin zu dickeren PEDOT:PSS Dicken. Dies begründet sich darin, dass wie bereits beschrieben, die Effizienz für größere Lochdurchmesser bei dünneren PEDOT:PSS Schichtdicken stärker abnimmt als bei dickeren. Das Maximum in diesem Bereich ist sehr flach, sodass der Effizienzverlust sehr klein ist, wenn das Maximum nicht direkt getroffen wird. Folglich kann die PEDOT:PSS Schichtdicke bei 200 nm festgehalten werden, während die übrigen geometrischen Parameter variiert werden können.

3.2.2 Durchmesser der Durchkontaktierungen

In Abbildung 3.6 ist mit dicken Linien die Effizienz in Abhängigkeit vom Durchmesser der Durchkontaktierungen für verschiedene Serien- (durchgezogene Linien) und Parallelwiderstände (gestrichelte Linien) der Durchkontaktierungen dargestellt. Die dünnen Linien zeigen (wie auch in Abbildung 3.5) den Abstand der Durchkontaktierungen, der stets das jeweilige Optimum darstellt.

Bei der Berechnung der schwarzen Linie ist der Parallelwiderstand in der Durchkontaktierung unendlich hoch gewählt, während deren Serienwiderstand auf Null gesetzt ist. Die Effizienz nimmt mit zunehmendem Durchmesser der Durchkontaktierungen ab, da der Flächenverlust zunimmt.

Der Serienwiderstand einer Durchkontaktierung hängt von der Tiefe und dem Durchmesser des Sacklochs der Durchkontaktierung, sowie von der Schichtdicke, mit der diese Zylinderdeckfläche mit PEDOT:PSS beschichtet ist, ab. Die Serienwiderstände $R_s(\text{Durchk.})$ (durchgezogene Linien) in Abbildung 3.6 sind so angegeben, dass der Beitrag der Tiefe des Lochs und der Schichtdicke von PEDOT:PSS bereits zusammengefasst sind, die Division durch den Lochumfang jedoch noch aussteht. Dadurch wird berücksichtigt, dass der Serienwiderstand einer Durchkontaktierung bei gleicher Tiefe und Dicke des PEDOT:PSS mit zunehmendem Durchmesser des Lochs abnimmt. Der Parallelwiderstand zwischen einer Durchkontaktierung und dem Elektronenkontakt wird durch die Schnittfläche der Cr/Al/Cr Schicht bestimmt, die beim Perforieren entsteht. Diese Fläche ist abhängig von der Dicke der Cr/Al/Cr Schicht und vom Umfang der Durchkontaktierung. Analog zum Serienwiderstand wird der Parallelwiderstand $R_p(\text{Durchk.})$ ebenfalls so angegeben (gestrichelte Linien), dass er noch durch den Umfang dividiert werden muss.

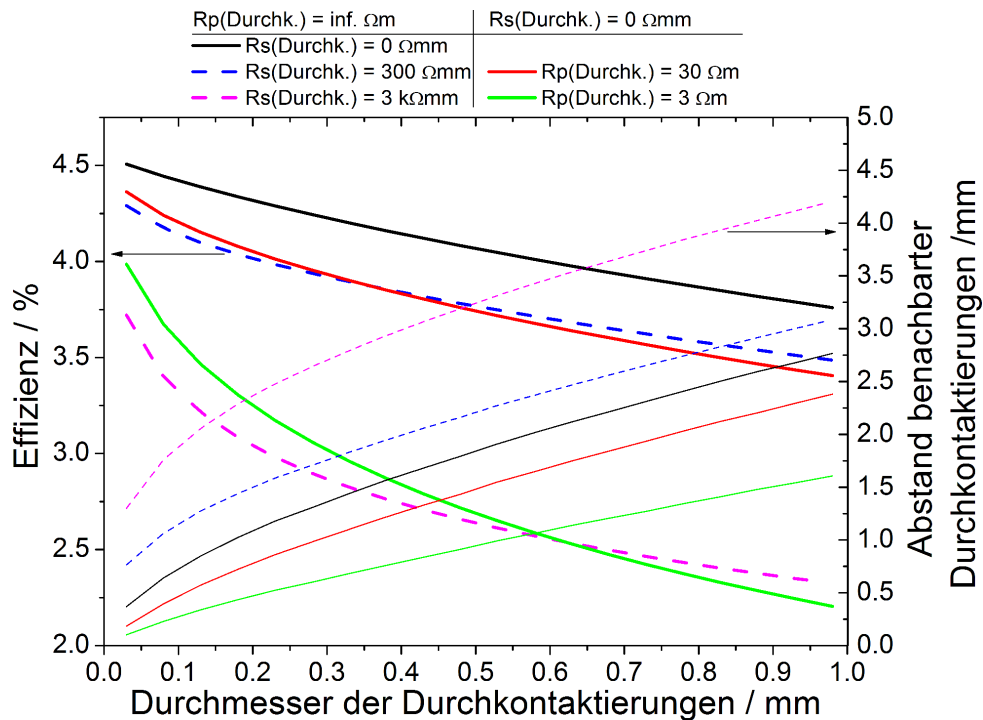


Abb. 3.6. Einfluss des Durchmessers der Durchkontaktierung auf die Effizienz (dicke Linien) und auf den optimalen Abstand zwischen den Durchkontaktierungen (dünne Linien), gerechnet für unterschiedliche Werte für die parasitären Widerstände in bzw. durch die Durchkontaktierungen. Die Effizienz nimmt für größere Durchmesser stets ab.

Betrachtet man die dicken, durchgezogenen Linien in Abbildung 3.6, dann sieht man, dass die Effizienz für größere Lochdurchmesser abnimmt und dass größere Werte des Parallelwiderstands $R_p(\text{Durchk.})$ zu niedrigeren Effizienzen führen. Für größere Lochdurchmesser nimmt nicht nur der Flächenverlust zu, auch der Parallelwiderstand nimmt ab, da

die Schnittfläche der Cr/Al/Cr Schicht größer wird. Dass höhere Werte von $R_p(\text{Durchk.})$ zu größeren Verlusten über den Parallelwiderstand und damit zu niedrigeren Effizienzen führen ist einleuchtend.

Betrachtet man die dicken, gestrichelten Linien sieht man, dass die Effizienz ebenfalls mit zunehmendem Durchmesser abnimmt. Während ein steigender Parallelwiderstand höhere Verluste hervorruft, verringern sich diese jedoch bei kleiner werdendem Serienwiderstand. Für große Werte von $R_s(\text{Durchk.})$ könnte man erwarten, dass sich größere Durchmesser positiv auf die Effizienz auswirken würden, da der Umfang zunimmt und der Serienwiderstand pro Durchkontaktierung abnimmt. Nachdem der Flächenverlust durch die Durchkontaktierungen quadratisch wächst und der Umfang linear, würde man ein Maximum erwarten, das sich für größere Werte von $R_s(\text{Durchk.})$ zu größeren Lochdurchmessern bewegt. Dies ist im dargestellten Ausschnitt nicht zu erkennen. Höchstwahrscheinlich befinden sich diese Maxima bei so geringen Durchmessern, dass sie in Abbildung 3.6 nicht mehr abgebildet sind.

Aus technischen Gründen wird für die Experimente ein Durchmesser von 100 μm verwendet. Bei sehr kleinen Lochdurchmessern kann es zu technischen Problemen kommen, da mit dem Lochdurchmesser auch der optimale Abstand zwischen den Durchkontaktierungen abnimmt. Bei serieller Perforation wächst die Perforationsdauer wegen der hohen Dichte an Durchkontaktierungen dadurch stark an. Bei einer parallelen Herstellung der Löcher kann der optimale Abstand zwischen den Kontaktierungen kleiner werden als der mit vertretbaren Mitteln technisch mögliche Abstand. Des Weiteren kann es wegen des höheren Aspektverhältnisses bei kleineren Löchern dazu kommen, dass die Luft beim Beschichten mit dem PEDOT:PSS nicht mehr entweichen kann, sodass das Loch für die Durchkontaktierung nicht mit PEDOT:PSS gefüllt würde.

3.2.3 Abstand zwischen benachbarten Durchkontaktierungen

Betrachtet man die Abhängigkeit der Effizienz vom Abstand zwischen den Durchkontaktierungen (durchgezogene schwarze Linie in Abbildung 3.7), so sieht man einen Abfall der Effizienz hin zu besonders kleinen und zu sehr hohen Loch-zu-Loch Abständen. Bei sehr kleinen Abständen ist die Dichte der Durchkontaktierungen sehr groß und dadurch auch der Flächenverlust. Bei größeren Abständen zwischen den Löchern macht sich zunehmend der Verlust durch den Serienwiderstand in der PEDOT:PSS Schicht bemerkbar. Der Weg, den die Ladungsträger im PEDOT:PSS horizontal zur nächsten Durchkontaktierung wandern müssen, nimmt zu.

Die parasitären Widerstände der Durchkontaktierungen beeinflussen den optimalen Loch-zu-Loch Abstand stark. Ein hoher Serienwiderstand pro Durchkontaktierung wirkt sich bei größeren Abständen zwischen den Durchkontaktierungen zunehmend stärker aus. Die Dichte der Durchkontaktierungen ist kleiner und somit fließt mehr Strom durch jede einzelne Durchkontaktierung. Sowohl ein größerer Serienwiderstand durch eine Durchkontaktierung $R_s(\text{Durchk.})$, als auch ein größerer Abstand zwischen den Durchkontaktierungen führen zu einem größeren Spannungsabfall $\Delta V = R_s(\text{Durchk.}) \cdot J$. Der optimale Abstand zwischen benachbarten Durchkontaktierungen verschiebt sich daher zu kleineren Abständen für größere Serienwiderstände pro Durchkontaktierung.

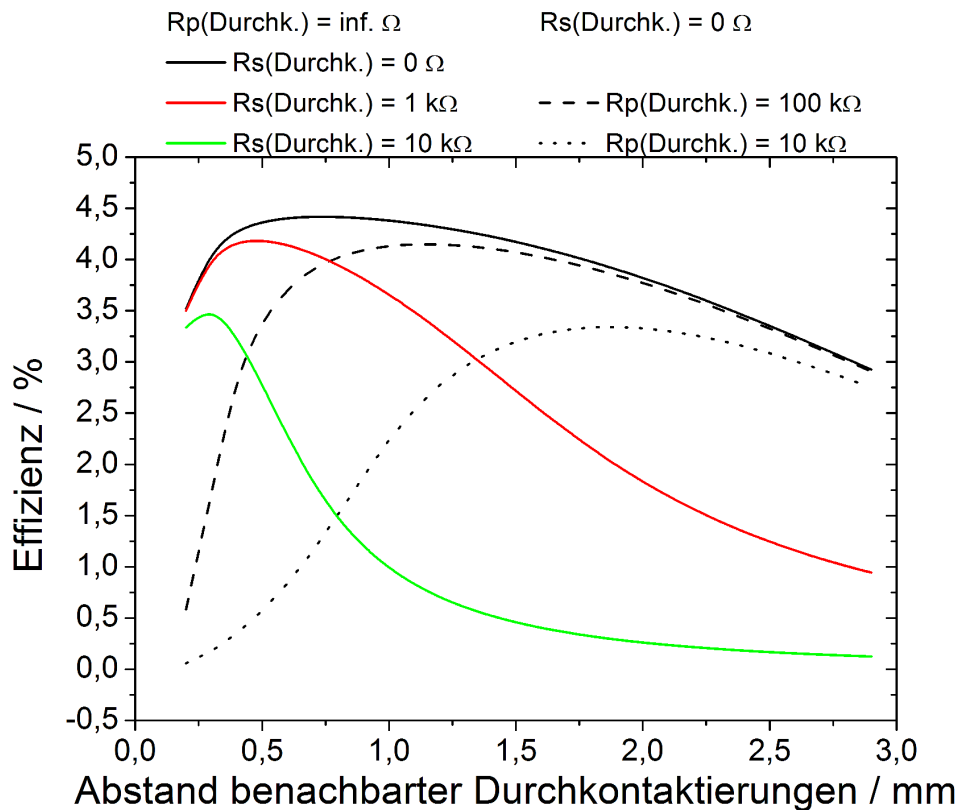


Abb. 3.7. Auswirkungen des Abstands zwischen benachbarten Durchkontaktierungen auf die Effizienz. Der optimale Abstand zwischen den Durchkontaktierungen wandert zu kleineren Abständen für zunehmende Serienwiderstände durch die Durchkontaktierungen. Je geringer der Parallelwiderstand der Durchkontaktierungen, desto größer ist der optimale Abstand.

Der Parallelwiderstand der Durchkontaktierungen wirkt sich besonders bei kleineren Abständen zwischen den Durchkontaktierungen aus. Der Strom welcher durch die Parallelwiderstände verloren geht, hängt nicht vom Strom ab, der durch die Durchkontaktierung fließt, sondern vom der Spannung $\Delta J = V/R_p(\text{Durchk.})$. Die Spannung an den Durchkontaktierungen ändert sich kaum mit dem Abstand zwischen den Durchkontaktierungen. Der Stromverlust pro Durchkontaktierung ist somit kaum von dem Loch-zu-Loch Abstand abhängig. Er ist nahezu proportional zur Anzahl an Durchkontaktierungen pro Fläche und nimmt daher für kleiner werdende Abstände zwischen den Durchkontaktierungen zu. Der optimale Abstand zwischen den Durchkontaktierungen nimmt für geringere Parallelwiderstände zu.

Da sich der optimale Loch-zu-Loch Abstand bei einzelner Betrachtung von Serien- und Parallelwiderstand in unterschiedliche Richtungen bewegt, führt ein kombiniertes Auftreten von hohem Serien- und niedrigem Parallelwiderstand in den Durchkontaktierungen zu einem besonders starken Einbruch in der Effizienz.

Die in diesem Unterkapitel gewonnenen Erkenntnisse zur Abhängigkeit der Effizienz vom Abstand der Durchkontaktierungen und den parasitären Widerständen decken sich mit denen die bereits aus der Arbeit von Zimmermann [35] bekannt sind.

Ohne Wissen über das Ausmaß der parasitären Widerstände der Durchkontaktierungen

können letztendlich keine Schlüsse auf den optimalen Abstand zwischen den Durchkontaktierungen gezogen werden.

3.3 Zusammenfassung

Der Serien- und Parallelwiderstand der Durchkontaktierungen beeinflusst die Werte der geometrischen Parameter, bei denen die höchste Effizienz der Solarzelle erreicht wird. Die optimalen Werte für die Schichtdicken der photoaktiven Schicht und der transparenten Elektrode, für die Durchmesser der Durchkontaktierungen sowie für den Abstand benachbarter Durchkontaktierungen sind nicht unabhängig voneinander.

Um diese Abhängigkeiten zu klären und letztendlich einen Parametersatz für die experimentelle Herstellung von durchkontaktierten Solarzellen zu gewinnen, wurde ein bereits vorhandenes Solarzellen-Modell [35, 83] genutzt und signifikant erweitert [135].

Die geometrischen Parameter ergeben sich wie folgt: Es wird eine Dicke von 220 nm für die photoaktive Schicht aus P3HT:PCBM gewählt. Dies entspricht dem zweiten Absorptionsmaximum welches sehr viel flacher ist und somit ein breiteres Produktionsfenster bietet. Die PEDOT:PSS Schichtdicke wird bei 200 nm festgehalten. Auch dieses Maximum ist so breit, dass die Effizienz kaum abnimmt, selbst bei stark verschiedenen Lochdurchmessern (100 μm -1 mm) und Abständen zwischen den Durchkontaktierungen (0,6-2,6 mm). Der Lochdurchmesser sollte generell so klein wie möglich sein. Aus technischen Gründen wird ein Durchmesser von 100 μm gewählt. Der Abstand der Durchkontaktierungen zueinander ist stark von den parasitären Widerständen, also dem Serien- und Parallelwiderstand der Durchkontaktierung abhängig. Folglich müssen diese Werte entweder bekannt sein, oder der optimale Abstand muss experimentell bestimmt werden um die höchstmögliche Zelleffizienz zu ermitteln.

Für Experimente, durch die grundsätzliche Fragestellungen geklärt werden sollen, wird ein Abstand der Durchkontaktierungen von 1 mm verwendet, um die Vergleichbarkeit mit den Zellen aus den vorangegangenen Arbeiten zu erhalten.

4 Herstellungsmethoden

In diesem Kapitel werden die Herstellungsmethoden beschrieben, die Verbesserung dieser Methoden gegenüber den vorangegangenen Arbeiten, sowie der Herstellungsprozess für durchkontaktierte Solarzellen in Anlehnung an den Aufbau, der in der Arbeit von T. Lickert [36] vorgestellt wurde. Zunächst wird der komplette Herstellungsprozess beschrieben, bevor auf die einzelnen Methoden eingegangen wird.

4.1 Überblick über den Herstellungsprozess

In den Abbildung 4.1 und 4.2 sind die Arbeitsschritte dargestellt, welche zu einer sichtbaren Veränderung führen. In jeder Zeile wird ein weiterer Schritt gezeigt. In der linken Spalte sind schematische Schnitte durch die Solarzellen zu sehen. Draufsichten auf die beiden verwendeten Größen von Substraten sind in der mittleren und rechten abgebildet.

Auf den kleineren Substraten mit einer Größe von 50 mm x 50 mm befinden sich drei Zellen mit je 1,1 cm² Zellfläche. Die großen Substrate mit 129 mm x 126 mm umfassen 12 Zellen mit je 2,25 cm². Die Verwendung von zwei unterschiedlichen Substratgrößen begründet sich in der Nutzung zweier verschiedener Beschichtungsmethoden. Das Spin-coating Verfahren funktioniert besser bei kleineren Substraten, während man beim Rolle-zu-Rolle kompatiblen Slot-die-coating auf großen Substraten mit einer möglichst langen Anfahrstrecke homogene Schichten herstellen kann.

Nach der Reinigung der Substrate wird der Elektronenkontakt durch Bedampfen mit Cr/Al/Cr aufgebracht (Substrat I). Bei den Substraten mit einer Größe von 50 mm x 50 mm wird eine weitere Cr/Ag Struktur aufgedampft, damit bei der 4-Punkt-Messung nach Fertigstellung der Zellen zwei Konktaktflächen pro Zelle zur Verfügung stehen. Der Rückseitenkontakt wird auf weitere Substrate aufgedampft (Substrat II). Es folgt der Beschichtungsprozess mit der photoaktiven Schicht mittels Slot-die-coating und Spin-coating. Anschließend werden die Substrate I samt der aufgetragenen Schichten perforiert und Teile des Substrats ausgeschnitten, damit die Rückseitenkontakte zugänglich bleiben, welche im nächsten Schritt durch Lamination der Substrate II mit den unbeschichteten Seiten der Substrate I verbunden werden. Es folgt die Beschichtung mit PEDOT:PSS und das selektive Entfernen der PEDOT:PSS und der photoaktiven Schicht. Danach werden die Solarzellen getempert und können vermessen werden.

4.2 Substrate

Als Substrat für die Rückseienelektrode wurde eine 50 µm dicke PET Folie mit der Bezeichnung RNK50 verwendet, die unter dem Markennamen Hostaphan von der Firma

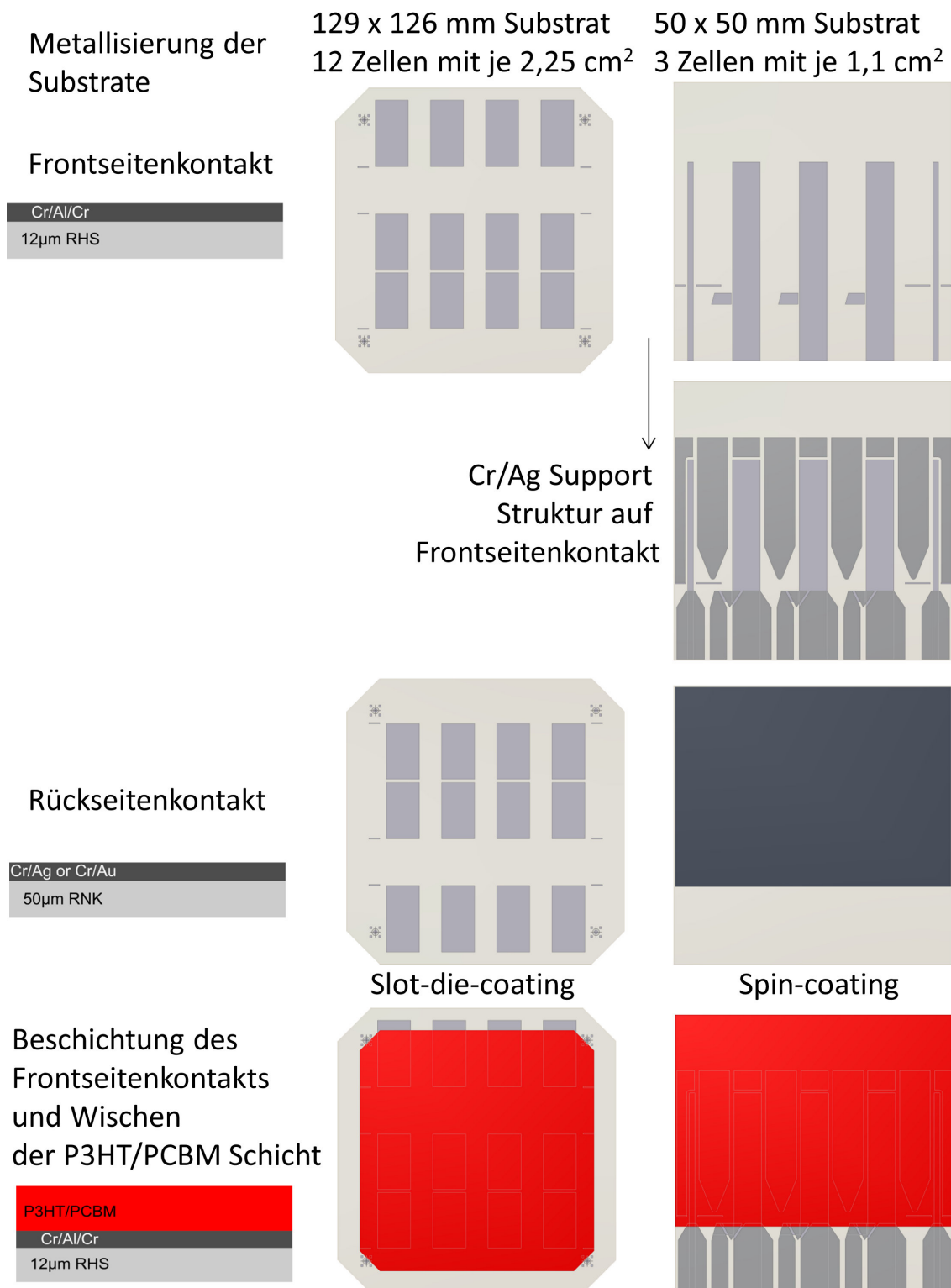
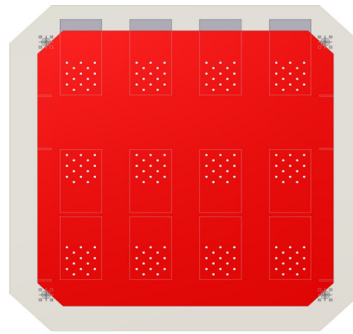
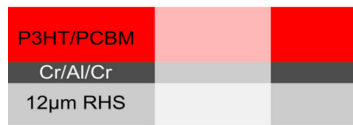
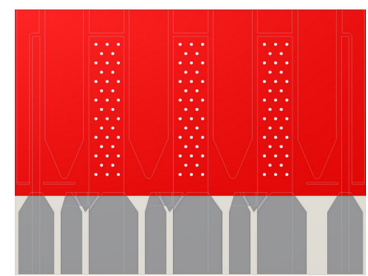
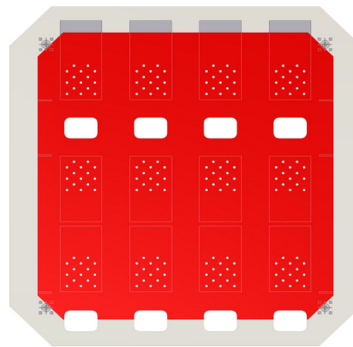


Abb. 4.1. Herstellung von durchkontaktierten Solarzellen: Links schematischer Schnitt; Mitte und rechts Draufsicht auf die beiden verwendeten Zelldesigns. Eine heißsigelfähige Folien wird mit dem Frontkontakt, einer Cr/Al/Cr Elektrode bedampft und ein weiteres Substrat wird mit einer Cr/Ag oder Cr/Au Elektrode beschichtet, welche den Rückseitenkontakt darstellt. Es folgt die Beschichtung mit der photoaktiven Schicht abhängig von der Größe der Substrate mittels Spin-coating bzw. Slot-die-coating.

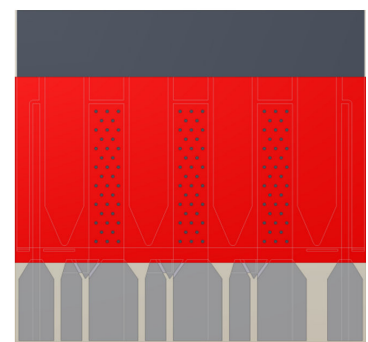
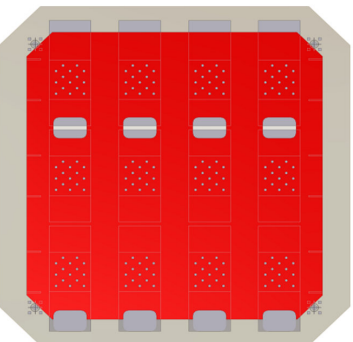
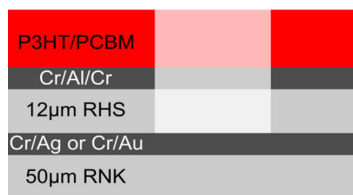
Perforation



Freischneiden der Kontakte



Lamination



Beschichtung und Wischen von PEDOT:PSS Tempern

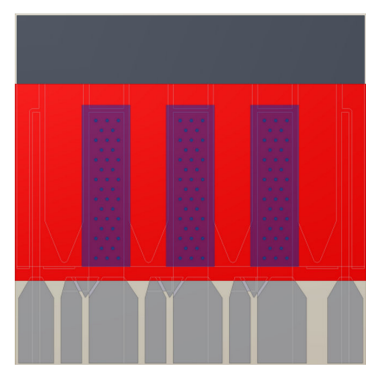
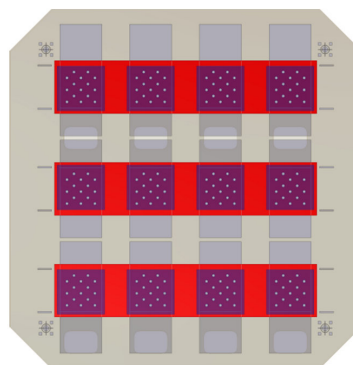
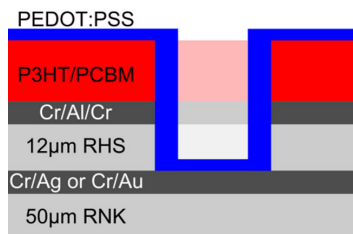


Abb. 4.2. Nach der Perforation um Löcher für die Durchkontaktierung zu erhalten, werden Bereiche freigeschnitten, sodass die Rückseitenelektrode nach der Lamination nicht verdeckt ist. Zuletzt wird mit PEDOT:PSS beschichtet, die Kontakte werden frei gewischt und die Proben werden getempert.

Mitsubishi Polyester Film GmbH vertrieben wird. Für die Frontseitenelektrode wurde als Substrat eine 12 μm dicke ab 130°C heißsiegelfähige PET Folie ebenfalls von der Mitsubishi Polyester Film GmbH mit der Bezeichnung RHS12 benutzt. Beide Folientypen haben eine Oberflächenenergie von 43 mN/m und einen Schrumpf von 1,1 % (RNK) bzw. 1,4 % (RHS) bei Erhitzen auf 150°C über einen Zeitraum von 15 min [142, 143].

Die 12 μm dicke RHS Folie ist die dünnste heißsiegelfähige Folie in diesem Programm und wurde gewählt um die Tiefe der Durchkontaktierungen und damit deren Serienwiderstand möglichst gering zu halten. Ein möglichst dünnes Substrat für die Frontelektrode ist auch wünschenswert um das Aspektverhältnis des Sacklochs für die Durchkontaktierung möglichst gering zu halten und die Beschichtung der Lochinnenfläche mit hinreichend viel PEDOT:PSS, welches für die Leitfähigkeit durch das Loch sorgt, zu erleichtern. Durch die geringe Dicke vermindert sich jedoch die mechanische Festigkeit der Folie und es erschwert sich die Handhabbarkeit sehr stark.

Um diese zu verbessern wurden die Substrate auf Adhäsionsfolien aufgelegt, welche wiederum auf Glasträgern geklebt waren. Folien haften auf Adhäsionsfolien durch schwache van-der-Waals Kräfte und können wieder rückstandsfrei von diesen getrennt werden. Diese Träger mit Adhäsionsfolie werden im Weiteren kurz als „Glasträger“ bezeichnet.

Die Substratfolien wurden auf beiden Seiten mit einem Isopropanol getränktem Reinraumtuch gereinigt und nach dem faltenfreien Auflegen auf den Glasträger nochmals auf der Vorderseite mit Isopropanol gereinigt, wobei darauf zu achten war, dass die RHS Folie mit der Heißsiegelschicht auf dem Glasträger lagen.

4.3 Metallisierung

Die Metallelektroden wurden thermisch oder mittels Elektronenstrahl auf die Foliensubstrate aufgedampft. Die Substrate wurden samt Glasträger auf Masken gelegt um strukturierte Metallschichten zu erhalten. Die Masken rotierten in einer Vakuumkammer entweder über Wolfram-Schiffchen, welche mit dem zu verdampfenden Metallen gefüllt sind, oder über dem Tiegel, auf den der Elektronenstrahl traf. Die Vakuumkammer wurde durch eine Turbomolekularpumpe auf einen Druck unter 10^{-5} mbar abgepumpt bevor die Wolframschiffchen durch einen hohen Strom erhitzt wurden bzw. der durch eine Glühwendel erzeugte Elektronenstrahl eingeschaltet wurde. Die Aufdampfanlage befand sich in einer mit Stickstoff gefüllten Glovebox (ungebräuchliche deutsche Übersetzung: Handschuhkasten).

Die Frontelektrode soll als selektiver Elektronenkontakt für die photoaktive Schicht dienen. Für diesen Zweck eignen sich Metalle mit niedrigen Austrittsarbeiten, welche ähnlich groß wie die Elektronenaffinität des LUMOs von PCBM sind. Eine weitere Anforderung ist, dass die Zelle an Luft prozessiert werden kann. Viele unedle Metalle, die sich prinzipiell gut als Elektronenkontakt eignen würden, wie zum Beispiel Calcium verlieren durch die Oxidation an Luft diese Eigenschaft.

Als Frontelektrode wurden 5 nm Chrom, 100 nm Aluminium und weiter 5 nm Chrom aufgedampft. Die erste Chromschicht dient als Haftschrift, die Chromschicht auf der Oberfläche schützt das Aluminium vor Oxidation. Eine Chromschicht oxidiert zwar selbst auch, verliert im Gegensatz zu Aluminium seine Eigenschaft als selektiver Elektronenkontakt für P3HT:PCBM allerdings nicht [35].

Die Rückseitenelektrode muss einen guten elektrischen Kontakt zu PEDOT:PSS bilden. Dafür eignen sich edle Metalle wie Silber oder Gold. Eine 5 nm dicke Chrom Schicht dient wiederum als Haftvermittler für die 100 nm Gold oder Silber.

Speziell für die durchkontaktierten Solarzellen wurde die Maskenstruktur für die Substrate mit 129 mm x 126 mm entwickelt. Die Kantenlänge von 15 mm der rechteckigen Zellen entspricht der optimalen Streifenbreite eines Moduls mit einer Serienverschaltungsbreite von 1 mm [35]. Die Maske wurde so konstruiert, dass sie sowohl für die Front- als auch für die Rückseitenelektrode verwendet werden kann. Es wurde zunächst ein CAD-Modell mithilfe von Autodesk Inventor erzeugt. Ein 200 µm dickes Blech und ein dickerer Rahmen wurden von einer externen Firma mittels Laser zugeschnitten und anschließend Rahmen und Blech miteinander verklebt.

4.4 Beschichtung mit der photoaktiven Schicht

Der nächste Schritt ist die Beschichtung der Frontseitenelektrode mit der photoaktiven Schicht. Als Lösungsmittel für das P3HT und das PCBM wurde das halogenfreie ortho-Xylol verwendet. Das P3HT wurde von der Firma Rieke Metal Inc. bezogen. Die Regio-regularität lag zwischen 91 und 94 %, das Molekulargewicht zwischen 50 k und 70 k und die Verunreinigung (Br, Ni, Zn) liegt niedriger als 0,2 %. Die 50 mm x 50 mm Substrate wurden durch Spin-coating beschichtet und die 129 mm x 126 mm großen Substrate durch slot-die-coating. Ein etwa 1 cm breiter Streifen der photoaktive Schicht wurde durch ein in o-Xylol getränktes Reinraumbuch weggeschwungen. Dieses Vorgehen reduziert die Gefahr, dass beim späteren Beschichten mit PEDOT:PSS der flüssige Film von den Substraträndern aus die photoaktive Schicht entnetzt.

4.4.1 Spin-coating

Das Substrat wird durch ein Vakuum an einen Drehteller angesaugt. Eine Lösung des zu beschichtenden Materials wird in die Mitte pipettiert und der Drehteller in Rotation versetzt, wodurch sich die Lösung auf dem Substrat verteilt. Überschüssige Lösung wird über die Kante des Substrats geschleudert. Während der Teller rotiert, verdunstet das Lösungsmittel. Die Schichtdicke kann durch die Rotationsgeschwindigkeit und die Viskosität der Lösung sowie die Temperatur gesteuert werden. Die größten Vorteile dieser Methode sind die hohe Reproduzierbarkeit der Schichtdicken und die Herstellung homogener Schichten. Zudem ist der Zeitaufwand was die Vorbereitung, Durchführung und die Reinigung der Anlage betrifft sehr gering. Nachteilig erweist sich der große Materialverbrauch, da der Großteil der eingesetzten Lösung vom Substrat abgeschleudert wird. Mit zunehmender Substratgröße wird es dazu schwieriger, geschlossene Schichten mit homogener Schichtdicke zu erzeugen.

Die Lösungen zum Spin-coating enthielten pro Milliliter o-Xylol 20 mg P3HT und 15 mg PCBM. Die Lösungen wurden mindestens 12 h bei 50°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Lösung zum Beschichten bei 500 U/min verwendet, um nach dem Tempern eine Schichtdicke von 220 nm zu erreichen.

4.4.2 Slot-die-coating

Der Beschichterkopf eines Slot-die-coaters (ungebräuchliche deutsche Übersetzung: Schlitz-gießkopf) ist in Abbildung 4.3 abgebildet. Die Lösung muss über ein Pumpsystem pulsationsfrei und kontinuierlich in den Beschichtungskopf gepresst werden. Im Düsenkanal verteilt sich die Lösung über die komplette Beschichtungsbreite, bevor sie durch einen Schlitz auf das Substrat aufgebracht wird. Die Schlitzbreite und -länge wird durch eine Einlegefolie (engl. Shim) bestimmt. Die Schlitzlänge definiert die Beschichtungsbreite.

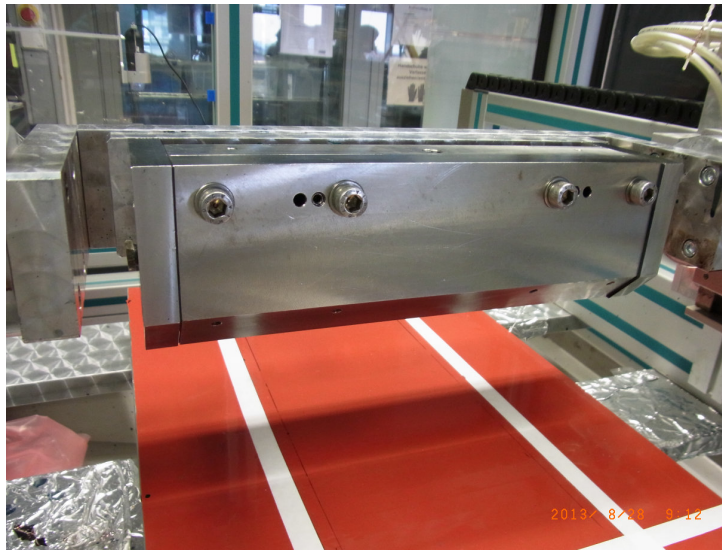


Abb. 4.3. Sheet-to-sheet Slot-die-coater von COATEMA Coating Machinery GmbH.

$$d_{\text{Schicht}} = \frac{I_{\text{Lösung}} \cdot \text{vol}\%}{v \cdot b} \quad (4.1)$$

Im kontinuierlichen Betrieb kann die Schichtdicke durch Gleichung 4.1 bestimmt werden, mit dem Volumenstrom der Lösung $I_{\text{Lösung}}$, dem Volumenanteil des zu beschichtenden Materials bezogen auf das Gesamtvolumen der Lösung $\text{vol}\%$, der Geschwindigkeit v mit der sich der Beschichtungskopf über das Substrat bewegt und der Beschichtungsbreite b . Der Prozess ist Rolle-zu-Rolle kompatibel und die Materialausbeute liegt im kontinuierlichen Betrieb bei 100 %. Durch die geschlossene Bauweise ist die Verunreinigungsgefahr des Beschichtungsmediums gering. Eine eindimensionale Strukturierung kann in einem gewissen Rahmen durch Verwendung eines Meniskuscatchers [25] realisiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Slot-die-coating in einem Sheet-to-Sheet Prozess verwendet. Die Anlage stammt von der Firma COATEMA Coating Machinery GmbH. Als Pumpe wurde zunächst ein bereits vorhandener Eigenbau verwendet. Über eine Hydraulik, welche mit einer für den medizinischen Bereich entwickelten Spritzenpumpe verbunden war, wurde eine Farbstoff-gefüllte Spritze in den Beschichterkopf entleert. Dieses System wurde durch eine Mikrozahnringpumpe ersetzt.

Es wurde P3HT zum Beschichten verwendet, das aus zwei verschiedenen Chargen stammte. Zunächst wurde Material aus den Chargen 19-79 (4002-E) bzw. 19-98 (4002-EE)

verwendet, wobei letzteres aus der erst genannten Charge durch einen weiteren Aufreinigungsschritt gewonnen wurde. Trotz der höheren Reinheit war keinerlei Unterschied zwischen diesen beiden Chargen zu erkennen. Als dieses Material verbraucht war, wurde die Charge 20-62 (4002-E) bezogen. Pro Milliliter o-Xylol wurden 15 mg P3HT aus den Chargen 19-79 oder 19-98 sowie 10,5 mg PCBM zusammen gemischt, mindestens 12 h lange bei 50°C gerührt und bei Raumtemperatur zum Beschichten verwendet. Für Schichten, die etwa 220 nm dick waren, wurde der Volumenstrom auf 80 ml/h gesetzt. Die Einlege-masken hatten Dicken zwischen 23 und 50 μm und die Beschichtungsbreite war 120 mm. Ein Abstand von 200 μm wurde zwischen Probe und Beschichtungskopf eingestellt. Nach dem Starten der Pumpe wurde 6 bis 7 s gewartet, bevor der Beschichtungskopf mit 0,6 m/min über die Probe gefahren wurde. Während dieser Wartezeit sammelte sich eine gewisse Menge an Druckmedium zwischen der Probe und dem Beschichtungskopf an. Idealerweise entspricht diese Menge dem Volumen, welches sich während der Beschichtung im Gleichgewicht einstellt.

Bei der Konzentration von 15 mg P3HT der Charge 20-62 pro Milliliter o-Xylol gelierte [144] das P3HT während der Beschichtung (siehe Abbildung 4.4). Dieses Problem trat weder mit den Chargen 19-79 und 19-98 noch mit einer anderen Charge auf, die bis zu diesem Zeitpunkt zum Slot-die-coating verwendet wurden. Daher musste die Konzentration



Abb. 4.4. Links: Erste Beschichtung mit P3HT:PCBM wobei das P3HT aus der Charge 20-62 stammt auf Glas. Die Schicht zeigt die typischen Inhomogenitäten an den Rändern des Substrats und besonders im unteren Bereich an dem die Beschichtung begonnen hat. Rechts: Letzte Beschichtung wenige Stunden später auf Glas. Die P3HT:PCBM Mischung ist geliert und hat die Düse teilweise verstopft.

auf 10 mg P3HT und 7 mg PCBM pro Milliliter o-Xylol reduziert werden. Der Volumenstrom wurde auf 150 ml/h angepasst und die Wartezeit nach dem Starten der Pumpe auf 10 s erhöht. Durch die niedrigere Viskosität der P3HT:PCBM Lösung und der Unebenheiten der Substrate, die durch den Kleber der Adhäsionsfolie hervorgerufen wurde, floß die Lösung an tieferen Bereichen zusammen wodurch die Schichtdicke sehr inhomogen

wurde. Die Schicht trocknete nicht indem die Trocknung an der einen Seite begann und die Trocknungsfront dann über das Substrat wanderte. Das Material trocknete an den erhabenen Stellen als erstes und in den Vertiefungen als letztes.

Mit dem bloßen Auge war eine starke Marmorierung zu erkennen. Da die Schichtdickenbestimmung mit Hilfe eines Profilometers auf 12 µm dünnen Folien äußerst problematisch ist, konnte die Schichtdickendifferenzen nicht quantifiziert werden. Mit der Charge 20-62 konnten nicht dieselbe Schichtqualität erreicht werden wie mit den anderen P3HT-Chargen.

Das unterschiedliche Verhalten der beiden Batches kann an Unterschieden in der Regio-regularität oder dem Molekulargewicht liegen.

4.5 Perforation

In den vorangegangenen Arbeiten wurden die Löcher für die Durchkontaktierungen durch Heißnadelperforation erzeugt, während in dieser Arbeit die Löcher vornehmlich gestanzt wurden. Die Techniken werden im Folgenden kurz vorgestellt. Der experimentelle Aufbau und ein Vergleich zwischen den beiden Perforationsmethoden folgt im Kapitel 6 ab Seite 61. In beiden Fällen wurde die in Abbildung 4.5 dargestellte CNC-Maschine High-Z S-400 T von HEIZ/Hylewicz zur exakten Positionierung der Löcher genutzt. Die Perforation kann entweder durch die Rückseite oder Vorderseite der Zelle erfolgen. Falls nicht anders erwähnt wird das Substrat so positioniert, dass die Nadel erst die photoaktive Schicht und dann das Substrat durchtrennt.

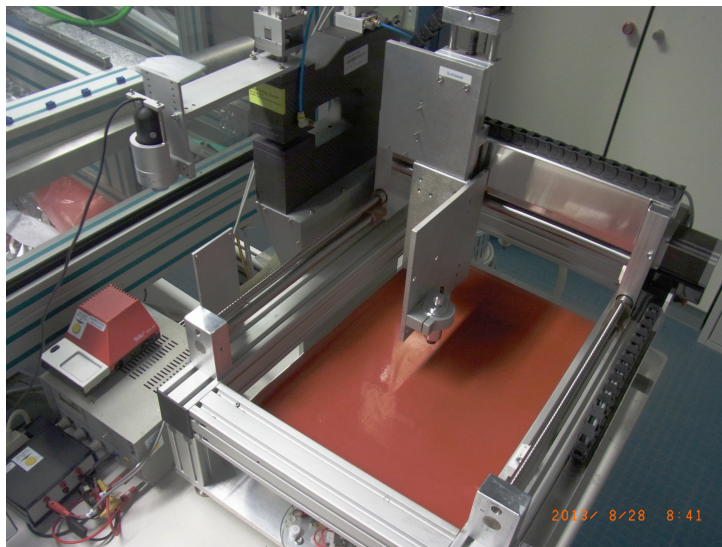


Abb. 4.5. CNC-Maschine mit Schleppmesser, Stanze und Kameras zur Ausrichtung.

Gegenüber der Kaltnadelperforation hat die Heißnadelperforation den Vorteil, dass die perforierte Folien aus thermoplastischen Polymeren eine höhere Reißfestigkeit aufweisen. Der Perforationsprozess ist parallel und R2R-kompatibel. Bei dieser Technik wird eine heiße Nadel mit einer konischen Spitze in die Folie gestochen und wieder herausgezogen. Die Folie schmilzt bei Kontakt mit der Nadel und wird zum Rand des Loches geschoben.

Beim Stanzen drückt ein Stempel das Werkstück gegen eine Matrix mit einer entsprechenden Aussparung. Durch die Scherkräfte zwischen den Kanten des Stempels und der Schnittbuchse wird ein Stanzbutzen mit der Form des Stempels vom Werkstück abgetrennt.

4.6 Freischneiden der Kontaktflächen

Das dünne heißsiegelfähige Substrat muss mit Öffnungen versehen werden, damit die Rückseitenelektrode nach der Laminierung kontaktiert werden kann. Im Falle der kleinen Substrate wurde mit einer Schere oder einem Skalpell ein Streifen abgeschnitten, bei den 129 mm x 126 mm Substraten wurden Öffnungen mit einem Schleppmesser geschnitten, welches an der in Abbildung 4.5 gezeigten CNC-Maschine befestigt werden kann. Marker auf der Probe konnten durch eine fix installierte Kamera zum Koordinatensystem der CNC-Maschine durch Drehen des Auflagetisches ausgerichtet werden.

4.7 Lamination

In diesem Schritt werden die beiden Substrate miteinander verbunden. Die vorangegangene Arbeit von Lickert [36] liefert allerdings keine Informationen darüber, welche Parameter für die Lamination verwendet wurden.

Zunächst müssen die beiden Substrate zueinander ausgerichtet werden. Bei den großen 129 mm x 126 mm Substraten wurden die Marker in Deckung gebracht, bei den kleinen Substraten werden die Substratkanten zueinander ausgerichtet. Es besteht die Schwierigkeit, dass 12 μm dünnen Folien von alleine nicht eben liegen und sehr leicht verrutschen. Die Folien wurden daher elektrostatisch fixiert. Auf ein 200 μm dickes ebenes Metallblech wurde eine mit Isopropanol gereinigte 50 μm dicke RNK-Folie gelegt. Auf diese wurde das RHS-Substrat gelegt, wobei die photoaktive Schicht in Richtung der RNK-Folie zeigte. Man blickte nun auf die Heißsiegelschicht der RHS Folie. Um die Folie elektrostatisch aufzuladen wurde ein „Workstation Ionizer“ verwendet, welcher normalerweise dazu dient bei der Wägevorgängen elektrostatische Ladungen zu entfernen. Eine Hochspannung zwischen den beiden Nadelelektroden des Geräts führt zur Bildung von negativ und positiv geladene Ionen in der Luft. Die Frequenz mit der die Polarität der beiden Elektroden wechselt kann eingestellt werden, ebenso das Verhältnis aus den generierten positiven und negativen Ionen.

Die Frequenz wurde auf das Minimum eingestellt und das Verhältnis aus positiven und negativen Ionen möglichst weit aus dem Gleichgewicht gebracht. Man verband eine Nadelelektrode mit dem Metallblech. Das Gerät wurde im eingeschalteten Zustand ca. 5 s lang in einem Abstand von etwa 15 cm über dem Substrat hin und her bewegt. Die dünne Folie zog sich dadurch an die RNK-Schutzfolie und Falten konnten herausgestrichen werden. Dann wurde das 50 μm dicke RNK-Substrat mit der Rückseitenelektrode auf die Heißsiegelfolie gelegt. Sobald die Folie richtig ausgerichtet war, wurde auch diese elektrostatisch fixiert. Anschließend wurde eine weitere gereinigte 50 μm dicke RNK-Folie sowie ein weiteres Metallblech aufgelegt. Die Bleche samt der Folien dazwischen wurde in eine

Stickstoff gefüllte Glovebox eingeschleust, wobei diese nur langsam evakuiert und wieder geflutet wurde, damit die Folien nicht verrutschten. In der Glovebox wurde das Packet durch einen 160°C heißen handelsüblichen Rollenlaminator geschoben. Dies wurde noch zwei weitere Male wiederholt, allerdings mit nur einem Metallblech.

4.8 Beschichtung mit PEDOT:PSS

Die Oberflächenenergie der zu beschichtenden P3HT:PCBM Oberfläche ist relativ niedrig (PCBM: 37,8 mN/m P3HT 26,9 mN/m [145]). Die verbreiteten PEDOT:PSS (Poly-3,4-ethyldioxythiophen dotiert mit Polystyrolsulfonat) Formulierungen sind für die Beschichtung von ITO konzipiert und in der Regel dient Wasser als Lösungsmittel. Aufgrund der hohen Oberflächenspannung von Wasser benetzen diese Formulierungen eine P3HT:PCBM Oberfläche nicht. Die in dieser Arbeit verwendeten PEDOT:PSS Formulierungen waren mit Additiven versetzt und zumeist war zumindest teilweise das Wasser durch Isopropanol ersetzt um die Oberflächenspannung zu verringern. Während diese Formulierungen problemlos im Spin-coating Verfahren verwendet werden können, muss vor dem Slot-die-coating die P3HT:PCBM Oberfläche zusätzlich mit Butanol behandelt werden, entsprechend Referenz [141]. Es wurde eine gereinigte Plastikfolie auf die betroffene P3HT:PCBM Oberfläche gelegt, sodass sich ein dünner Flüssigkeitsfilm zwischen der photoaktiven Schicht und der Folie bildet. Blasen müssen vermieden werden. Nach ca. 5 min wurde die Folie wieder abgenommen und die Probe mit Stickstoff trocken geblasen. Es wird angenommen, dass sich die Moleküle so ausrichten, dass die hydrophobe Alkylkette zur photoaktiven Schicht zeigen und die polare OH-Gruppe weg von dieser wodurch sich die Oberflächen Energie vergrößert. Das Butanol wirkt wie ein Tensid. Alternativ zu Butanol kann auch Isopropanol verwendet werden [26].

Für das Slot-die-coating wurden verschiedene Formulierungen verwendet. Für 200 nm CPP105DM PEDOT:PSS von Clevios wurden 131 ml/h aus einem 120 mm breiten und 50 µm dicken Spalt gepresst, der sich mit 0,6 m/min in einem Abstand von 100 µm über dem Substrat bewegte. Diese Formulierung wurde im Laufe dieser Arbeit aus dem Sortiment genommen und durch F010 ersetzt, welches mit 200 ml/h und ansonsten gleichen Parametern zum Beschichten verwendet wurde. Es wurde des Weiteren eine nicht kommerziell erhältliche Formulierung der Firma AGFA verwendet, die speziell für die Beschichtung auf P3HT:PCBM entwickelt wurde. Dieses PEDOT:PSS hat die Batch-Nummer 3404815/2 und wird in der Arbeit als 15-2 bezeichnet. Falls im Text nicht ausdrücklich erwähnt wird welches PEDOT:PSS verwendet wird, so handelt es sich um F010.

Für die Versuche, bei denen die Beschichtung mit PEDOT:PSS durch Spin-coating erfolgte, wurde ausschließlich F010 von Clevios verwendet, das nach dem Tempern bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 1200 U/min eine Schichtdicke von 200 nm aufweist. Die PEDOT:PSS Suspension wurde großzügig auf dem Substrat verteilt, wonach ca. 3 s lange gewartet wurde, bevor die Rotation gestartet wurde.

4.9 Tempern

Die fertigen Zellen wurden bei 120°C für 10 min in der Glovebox getempert, damit in den Schichten verbliebenes Lösungsmittel entweichen und eine vorteilhafte Morphologie in der P3HT:PCBM entstehen konnte. Durch Tempern entweicht ebenfalls Sauerstoff, der die photoaktive Schicht dotierte. Abbildung 4.6 zeigt eine fertige Zelle.

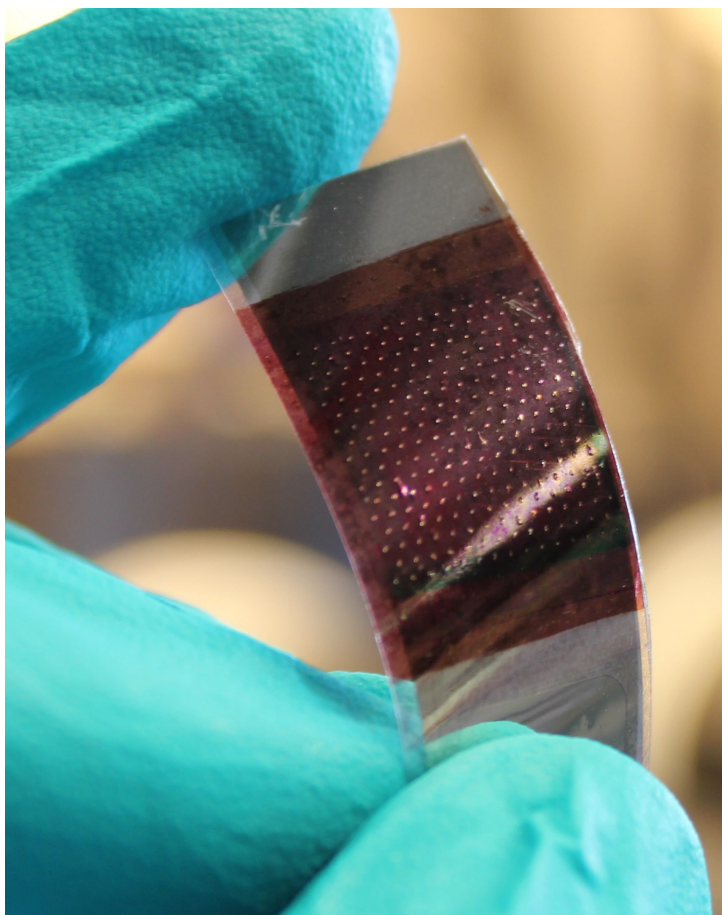


Abb. 4.6. Durchkontaktierte organische Solarzelle mit einer photoaktiven Schicht aus P3HT:PCBM und PEDOT:PSS als transparenter elektrischer Kontakt. Die Durchkontaktierungen haben einen Durchmesser von 100 μm und der Abstand benachbarter Durchkontaktierungen beträgt 1 mm. Die Solarzelle ist ITO-frei und flexibel. Ihre Fläche beträgt 2,25 cm^2 .

4.10 Stromdichte-Spannungs Messung

Standardmäßig wurde die JV-Kurve zwischen $\pm 1\text{ V}$ mit einem Keithley 2400 Sourcemeter im Dunklen und bei Beleuchtung von einer Sonne mit einem Steuernagel SolarCelltestes 575 Sonnensimulator aufgenommen. Zur Messung der Zellen auf den 5 mm x 5 mm großen Substraten konnte die vorhandene Infrastruktur verwendet werden. Für die Zellen auf den 129 x 126 mm Substraten wurde ein Messhalter konstruiert, mit Hilfe dessen alle Zellen auf einem Substrat über einen Multiplexer vollautomatisch vermessen werden konnten.

5 Methode zur Widerstandsmessung einzelner Durchkontaktierungen

Wie bereits erwähnt, ist die Arbeitshypothese, dass der hohe Serienwiderstand durch die Löcher die Hauptursache für die noch niedrige Effizienz der durchkontaktierten Solarzellen im Vergleich zu den invertierten Zellen mit Metallgitter ist.

Der im Folgenden vorgestellte Aufbau erlaubt die Widerstandsmessung an einzelnen Durchkontaktierungen:

Die Herstellungsschritte sind sehr ähnlich wie die bei kompletten durchkontaktierten Solarzellen. Die Beschichtung mit der photoaktiven Schicht entfällt jedoch. Eine 12 μm dicke Heißsiegelfolie (RHS12) sowie eine 50 μm dicke PET-Folie (RNK50) werden mit den in Abbildung 5.1 dargestellten L-förmigen Strukturen bedampft.

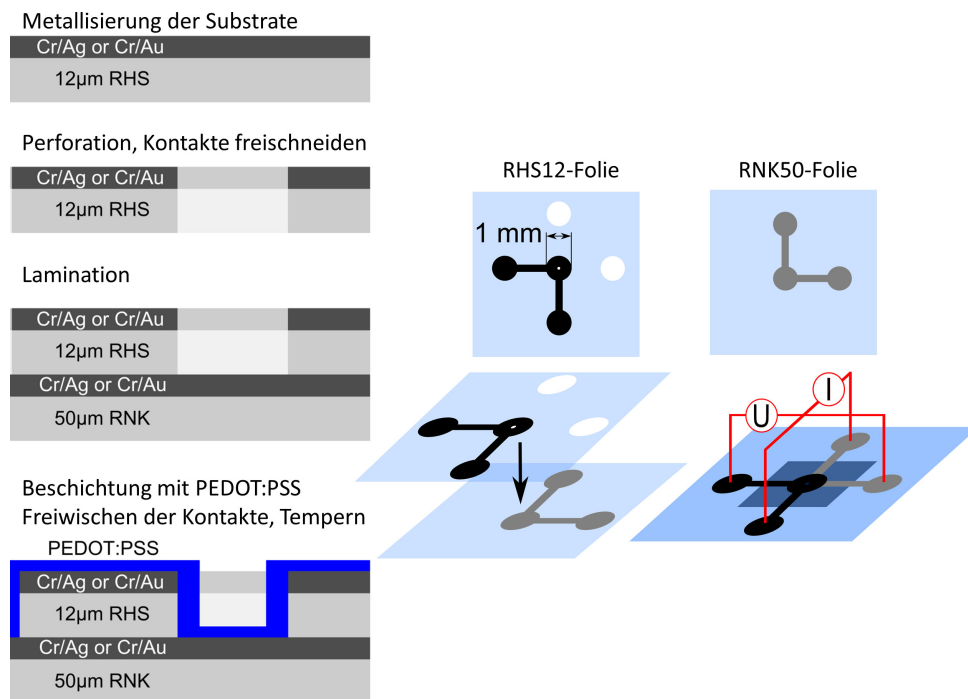


Abb. 5.1. **Herstellung von 1-Loch-Strukturen zur Bestimmung des Serienwiderstands durch jeweils eine Durchkontaktierung.**

Da die Metalle einen guten elektrischen Kontakt zu PEDOT:PSS ausbilden sollen, wird in beiden Fällen eine Chrom-Silber oder Chrom-Gold Schicht verwendet. Der mittlere Kreis der L-förmigen Strukturen auf der Heißsiegelfolie wird perforiert, er soll sich nach dem Laminieren mit dem mittleren Kreis auf der unteren Folie überlappen. Die anderen vier Kreise umfassen Fläche, welche als Kontaktpads für eine 4-Punkt Widerstandsmessung dienen. Vor dem Laminieren müssen daher in die Heißsiegelfolie Löcher geschnitten

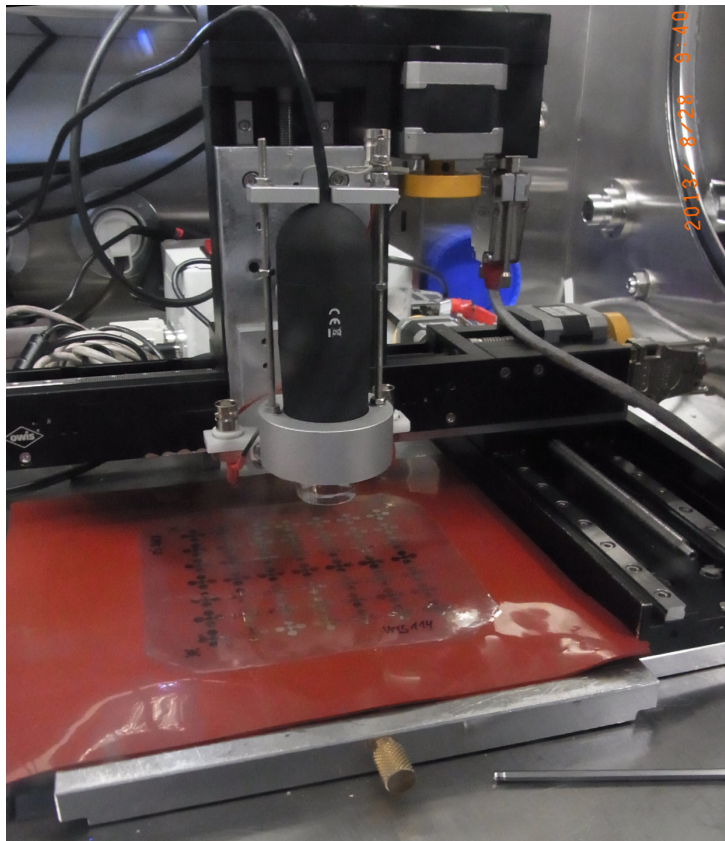


Abb. 5.2. Messroboter für 4-Punkt Widerstandsmessung des Serienwiderstands von Durchkontaktierungen an 1-Loch-Strukturen.

werden, damit die Kontaktpads der Rückseitenelektrode nicht verdeckt werden. Dazu wurde die in Kapitel 4.6 beschriebene CNC-Maschine samt Schleppmesser verwendet. Nach der Lamination der beiden Folien wird dieser Aufbau mit PEDOT:PSS beschichtet und die Kontaktpads anschließend wieder frei gewischt. Nach dem Tempern der PEDOT:PSS Schicht kann der Widerstand der Durchkontaktierung mittels einer JV-Messung bestimmt werden.

Auf einem Substrat mit einer Größe von 129 mm x 126 mm befinden sich 49 dieser 1-Loch-Strukturen. Ein Substrat kann automatisch mit dem in Abbildung 5.2 abgebildeten Messroboter vermessen werden.

Mit diesem Aufbau können Methoden zur Verringerung des Serienwiderstands auf ihre Tauglichkeit untersucht werden, ohne den größeren Aufwand komplette Solarzellen herstellen zu müssen. Zudem können Aussagen über die statistische Verteilung der Widerstände der Durchkontaktierungen getroffen werden. Die Ergebnisse müssen jedoch mit einer gewissen Vorsicht behandelt werden, da sich die Oberflächenenergie der Silber- bzw. Goldschicht stark von der einer hydrophoben photoaktiven Schicht unterscheidet. Dies kann zu einem unterschiedlichen Verhalten des in Wasser und Isopropanol gelöstem PEDOT:PSS speziell an den Lochkanten führen, was sich wiederum auf den Serienwiderstand auswirken kann. Ein qualitativer Vergleich von verschiedenen Herstellungsmethoden ist jedoch möglich.

6 Vergleich von Heißnadelperforation und Stanzen

6.1 Heißnadelperforation

Diese Technik wurde bereits für die durchkontaktierten Zellen der vorausgegangenen Arbeiten verwendet [35, 36]. Der Aufbau ist links in Abbildung 6.1 zu sehen. Eine konische Nadel wird durch einen LötKolben geheizt, welcher an einer CNC-Maschine befestigt ist. Mittels der Plotter-Sprache HPGL kann das Perforationsmuster bestimmt werden.

Abbildung 6.2 zeigt eine REM-Aufnahme eines heißnadelperforierten Lochs aus der Arbeit von Zimmermann [35]. Das Loch ist verengt, da beim Herausziehen der heißen Nadel das geschmolzene Material vom Rand wieder Richtung Mitte mitgezogen wurde. Dieser Effekt wirkt sich negativ auf die Effizienz aus, da bei gleich bleibendem Flächenverlust

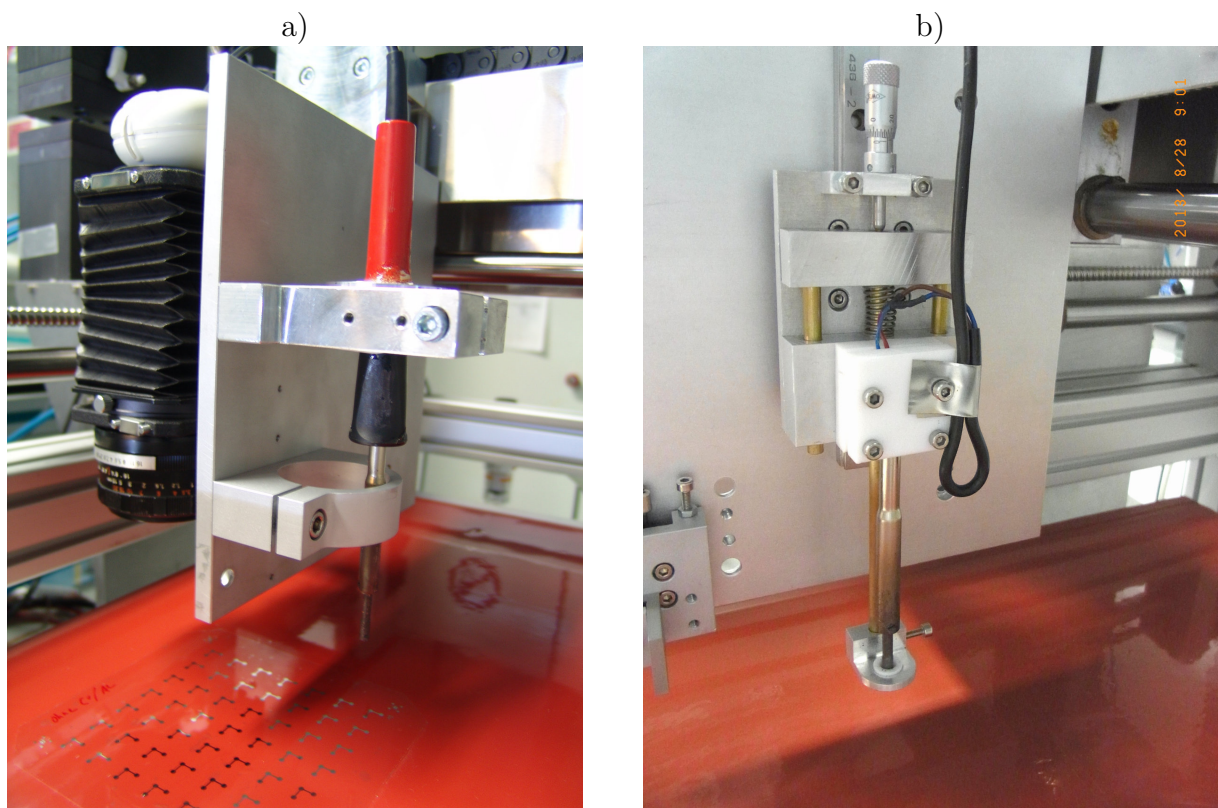


Abb. 6.1. Aufbauten zur Heißnadelperforation. a): Aufbau mit an einer CNC-Maschine befestigtem LötKolben. b): Aufbau, bei dem die Einstechtiefe über eine Mikrometerschraube eingestellt werden kann.

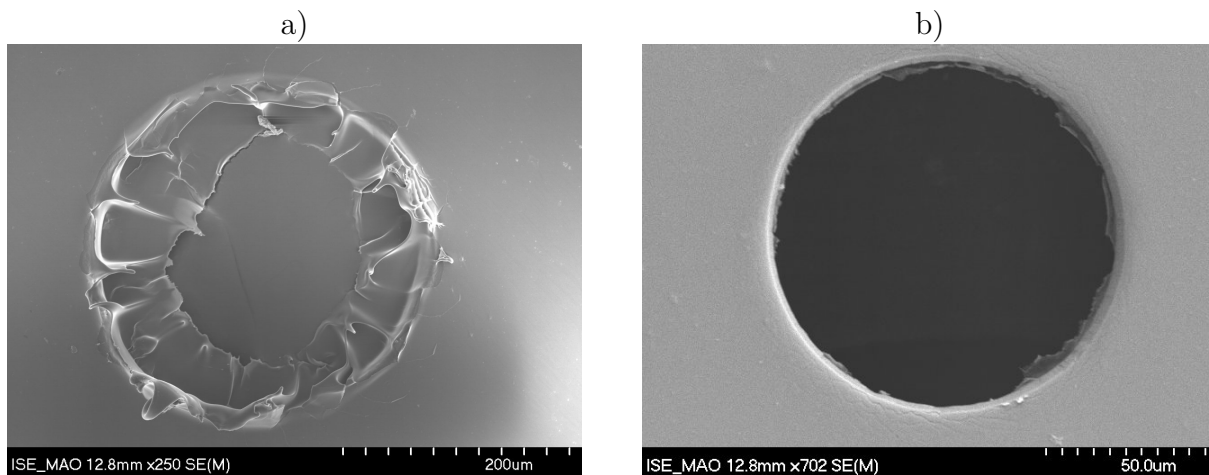


Abb. 6.2. REM Aufnahmen von Löchern durch eine mit 5 nm Chrom, 100 nm Aluminium und weiteren 5 nm Chrom beschichteten PET-Folie. a): Heißnadelperforiertes Loch. Es ist ein Randwall durch aufgeschobenes Material zu sehen. Das Loch ist durch eine dünne Schicht stark verengt. Am Rand sind kleine Risse in der Metallschicht zu erkennen. b): Gestanztes Loch. Das Loch ist frei und rund, die Stanzkante ist scharf.

der Serienwiderstandsverlust beim Stromtransport hin zum Loch erhöht wird, weil die Stromdichte nahe eines kleineren Lochs deutlich größer ist wegen des konzentrisch auf die Lochmitte zulaufenden Stroms.

Bei Folien die in einem Rolle-zu-Rolle Prozess heißnadelperforiert wurden, konnten diese Verengungen der Löcher nicht im selben Ausmaß beobachtet werden. Den Unterschied verursacht wohl die sehr viel höhere Perforationsgeschwindigkeit und die damit auch sehr viel geringere Zeit, während der die Nadel in das Substrat gestochen ist und dieses erwärmt [35].

Aufgrund der konischen Form der Nadel ist der Lochradius von der Einstecktiefe der Nadel in die Folie abhängig. Leichte Unebenheiten des Tisches, auf dem das Substrat liegt, führen zu einer Variation der Lochdurchmesser auf einem Substrat. Besonders große Unterschiede der Lochdurchmesser treten bei verschiedenen Substraten auf, da der Abstand zwischen Nadel und Substrat beim Aufbau links in Abbildung 6.1 nach Augenmaß bestimmt wird. Die Durchmesser unterscheiden sich dadurch mitunter um den Faktor 2. Die Temperaturregelung des Lötkolbens ist des Weiteren sehr träge und erlaubt große Regeldifferenzen.

Um die Reproduzierbarkeit der Lochdurchmesser zu erhöhen wurde der Heißnadelaufbau entsprechend dem Foto rechts in Abbildung 6.1 abgeändert. Der Lötkolben kann sich auf einer Schiene frei nach oben und unten bewegen, nur das eigene Gewicht drückt ihn nach unten. Fährt der Arm der CNC-Maschine nach unten Richtung Substrat, kann die Nadel nur bis zu einer gewissen Tiefe in ein Substrat einstecken bevor der Teflon-Ring auf dem Substrat aufsetzt. Fährt die CNC-Maschine weiter nach unten, bewegt sich der ganze Lötkolben entlang der Schiene. Die Einstecktiefe kann mit einer Mikrometerschraube präzise eingestellt und verändert werden. Die Dauer, die die Nadel im Substrat steckt und dieses aufschmilzt, variiert allerdings.

Es wurden Versuche mit den in Kapitel 5 beschriebenen 1-Loch Strukturen durchgeführt um die Eignung der Heißnadelperforation für die Herstellung durchkontaktierter Solarzellen zu untersuchen. Dabei wurden die die 1-Loch Strukturen bereits vor dem Beschichten

mit PEDOT:PSS vermessen. Ohne das leitende PEDOT:PSS sollte kein Kontakt zwischen den Metallelektroden auf den übereinanderliegenden Substraten bestehen. Es zeigte sich jedoch, dass $(14 \pm 14) \%$ der Perforationen durch eine $12 \mu\text{m}$ dicke Folie kurzgeschlossen waren. Die aufgedampfte Metallelektrode schmilzt nicht wie die Polymerfolie während der Heißnadelperforation, sondern wird nur an den Rand gedrückt, wodurch nach dem Laminieren ein Kontakt zur Rückseitenelektrode entstehen kann. In einer kompletten durchkontaktierten Solarzelle ist ein Kurzschluss zwischen dem Elektronenkontakt und dem Lochkontakt fatal für die Effizienz.

Die beste von T. Lickert hergestellte Zelle mit heißnadelperforierten Löchern mit einem Loch-zu-Loch Abstand von einem Milimeter und Schichten, die mittels Spin-coating hergestellt wurden, hatte eine Effizienz von $1,5 \%$ [36].

6.2 Stanzen

Für diese Arbeit wurde die Stanze verwendet, die in Abbildung 4.5 zu sehen ist. Es wurde eine Befestigung für die Stanze an der abgebildeten CNC-Maschine konstruiert, sowie ein am beweglichen Arm der Maschine befestigter Rahmen, auf den das Substrat aufgespannt werden kann. Das Stanzmuster muss in Bezug auf die Metallelektrode ausgerichtet werden. Hierzu dient eine befestigte Kamera. Bei der Programmierung des Stanzmusters geht man davon aus, dass die Metallelektrode auf der zu stanzenden Folie parallel zu den Achsen der CNC-Maschine ausgerichtet ist. Es ist allerdings sehr schwer die Folie mit hinreichender Genauigkeit entsprechend auf dem Rahmen zu befestigen. Daher wurde mit Matlab ein Programm geschrieben, welches eine Koordinatentransformation bei dem Stanzmuster durchführt. Das Stanzmuster wird rotiert, sodass es zur Metallelektrode auf der Folie passt. Das Programm erzeugt einen von der CNC-Maschine lesbaren G-Code (ISO 6983), der die CNC-Maschine steuert.

Abbildung 6.2 b) zeigt ein REM Bild eines gestanzten Lochs in einer $12 \mu\text{m}$ dicken Folie. Man sieht ein rundes Loch mit dem gewünschten Durchmesser von $100 \mu\text{m}$. Der Stanzbutzen wurde sauber abgetrennt und aus dem Loch entfernt.

Bei keiner der vermessenen 1-Loch Strukturen wurde je vor der PEDOT:PSS Beschichtung ein Kurzschluss beobachtet. Zellen mit gestanzten Löchern, die ansonsten den im Kapitel 4 beschriebenen, von T. Lickert eingeführten Zellaufbau gleichen, hatten eine Effizienz von $(2,15 \pm 0,12) \%$ (diese Zellen werden in Kapitel 8.3 ab Seite 92 vorgestellt).

6.3 Zusammenfassung

Die Geometrie der Löcher hat Einfluss auf die parasitären Widerstände der später entstehenden Durchkontaktierungen. Daher wurden Folien mit nur $12 \mu\text{m}$ Dicke als Substrate gewählt, damit die Sacklochtiefe möglichst gering ist und somit auch der Serienwiderstand der Durchkontaktierung.

Um die Anzahl an Parametern für die Experimente in Grenzen zu halten, wurde beschlossen nur eine Perforationstechnik zu verwenden. Es wurde das Stanzverfahren gewählt. Trotz des verbesserten Aufbaus für die Heißnadelperforation sind die Reproduzierbarkeit

des Lochdurchmessers sowie die Lochqualität beim Stanzen deutlich besser. Die Häutchen welche sich bei der Heißnadelperforation bilden und die Löcher verengen, führen zu höheren Verlusten durch den Serienwiderstand. Einerseits erhöht sich die Stromdichte am Loch durch den konzentrisch zusammenfließenden Strom und andererseits vergrößert sich der Serienwiderstand durch die Durchkontaktierungen, da der Umfang des Lochs kleiner ist. Die gestanzten Löcher weisen zudem keinen Randwall auf, die scharfen Kanten können sich jedoch für die Benetzung mit PEDOT:PSS nachteilig auswirken. Dieses Problem wird im folgenden Kapitel aufgegriffen und diskutiert. Ein sehr gewichtiger Entscheidungsgrund war die große Wahrscheinlichkeit bei 12 μm dicken Folien beim Heißnadelperforieren einen Kurzschluss zu erzeugen, während niemals ein Kurzschluss festgestellt wurde. Zudem war die Effizienz der Solarzellen mit gestanzten Löchern höher als die von Zellen bei denen die Heißnadelperforation verwendet wurde.

7 Oberflächenbehandlung der Innenflächen von Durchkontaktierungen

Sowohl der Serienwiderstand als auch der Parallelwiderstand der Durchkontaktierungen kann durch Manipulation der Lochinnenfläche beeinflusst werden.

Ausschlaggebend für den Parallelwiderstand einer Durchkontaktierung ist die Qualität des Kontakts zwischen dem PEDOT:PSS auf der Lochinnenfläche und der Schnittfläche der Aluminiumelektrode, die beim Perforieren entsteht. Der Parallelwiderstand kann vergrößert werden, indem die Passivierung der Aluminiumoberfläche verbessert wird, oder eine zusätzliche Isolationsschicht aufgebracht wird.

Der Serienwiderstand durch eine Durchkontaktierung wird bei gleichbleibender Sacklochtiefe durch die Menge an leitfähigem PEDOT:PSS bestimmt, welches das PEDOT:PSS auf der Oberseite mit der Rückelektrode verbindet.

Mit dem Ziel die parasitären Widerstände der Durchkontaktierungen zu optimieren werden in diesem Kapitel verschiedene Oberflächenbehandlungen auf die Lochinnenflächen der Durchkontaktierungen angewandt.

Es stellt sich zunächst die Frage, ob es überhaupt möglich ist ohne eine zusätzliche Oberflächenbehandlung eine hinreichend große Leitfähigkeit durch eine Durchkontaktierung zu erreichen. Dies soll in einer theoretischen Betrachtung für Zellen geklärt werden, deren PEDOT:PSS Schicht durch Slot-die-coating aufgebracht wird:

Zunächst wird abgeschätzt, wie dick die PEDOT:PSS Schicht auf der Lochinnenfläche der Durchkontaktierung sein kann, unter der Annahme, dass das Sackloch beim Beschichten komplett mit PEDOT:PSS Lösung gefüllt wird und die Schichtdicke auf der Lochinnenfläche und am Sacklochboden nach dem Trocknen gleich dick ist: Um durch Slot-die-coating eine Trockendicke von $d_{\text{trocken}} = 200 \text{ nm}$ für F010 PEDOT:PSS auf der photoaktiven Schicht zu erreichen ist eine Nassfilmdicke d_{nass} von ca. $30 \text{ }\mu\text{m}$ notwendig. Die $h = 12 \text{ }\mu\text{m}$ tiefen Sacklöcher füllen sich beim Beschichten mit PEDOT:PSS, es befindet sich im Loch 40 % mehr PEDOT:PSS als auf der photoaktiven Schicht. Für die Schichtdicke auf dem Lochboden und den Lochinnenflächen ergibt sich bei einem Lochradius von $r = 50 \text{ }\mu\text{m}$:

$$\frac{(d_{\text{nass}} + h)/d_{\text{nass}} \cdot d_{\text{trocken}} r^2 \pi}{r^2 \pi + 2\pi r h} = \frac{1,4 \cdot 200 \text{ nm} \cdot (50 \text{ }\mu\text{m})^2 \pi}{(50 \text{ }\mu\text{m})^2 \pi + 2\pi \cdot 50 \text{ }\mu\text{m} \cdot 12 \text{ }\mu\text{m}} = 189 \text{ nm} \quad (7.1)$$

Aus Abbildung 7.1 kann man den entsprechenden Widerstand der Durchkontaktierung herauslesen. Der Graph zeigt den Serienwiderstand einer Durchkontaktierung in Abhängigkeit von der Schichtdicke von F010 PEDOT:PSS (spez. Widerstand: $10^{-4} \Omega\text{m}$) an der

Lochinnenfläche. Bei einer Dicke von 189 nm ergibt sich ein Serienwiderstand von 100 Ω . Modellierungen von Zimmermann zeigten, dass mit einem Serienwiderstand der Durchkontaktierungen von $R_s \leq 100 \Omega$ und einem Parallelwiderstand von $R_p \geq 1 M\Omega$ 98 % der Effizienz einer idealen durchkontaktierten Solarzelle ohne parasitäre Widerstände erreicht werden kann [35]. Der Wert liegt folglich im Zielbereich.

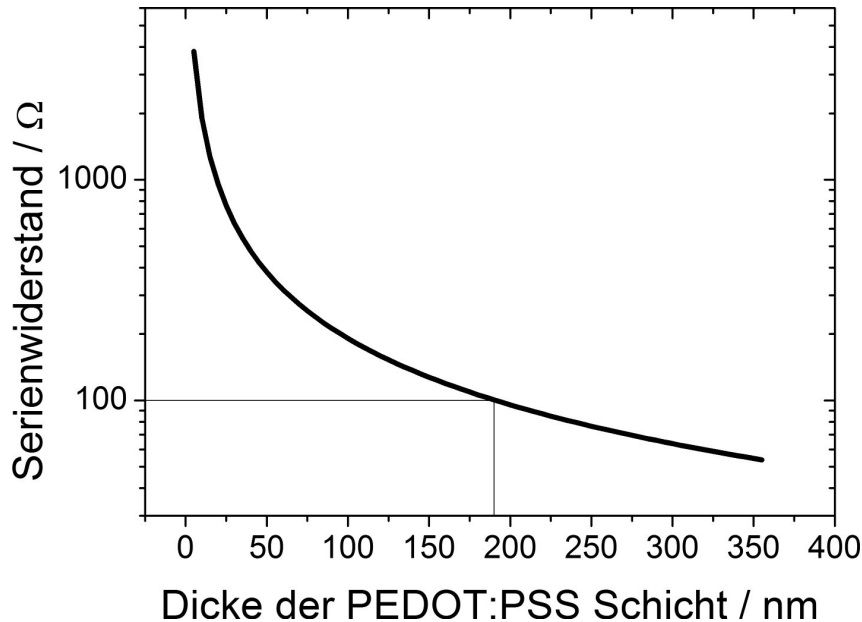


Abb. 7.1. Zusammenhang zwischen Serienwiderstand einer Durchkontaktierung mit einem Durchmesser von 100 μm und einer Tiefe von 12 μm in Abhängigkeit von der Schichtdicke des PEDOT:PSS an der Lochinnenfläche der Durchkontaktierung. Für den spezifische Widerstand wurde ein Wert von $10^{-4} \Omega\text{m}$ verwendet.

Der Serienwiderstand durch eine Durchkontaktierung kann minimiert werden, indem die Lochinnenfläche mit zusätzlichem leitfähiges Material beschichtet wird oder indem die Lochinnenfläche derart verändert wird, dass das PEDOT:PSS, welches ohnehin beim Beschichten der photoaktiven Schicht in die Löcher gelangt, möglichst gleichmäßig dick an den Lochinnenflächen trocknet.

Um einzugrenzen welcher Natur diese Oberflächenbehandlung sein müsste, werden gedanklich zwei Szenarien durchgespielt, wie das PEDOT:PSS in einem Sackloch trocknen könnte:

Im Laufe des Trocknens des PEDOT:PSS Films bildet sich an der Lochkante eine konvexe Krümmung, die den Druck im PEDOT:PSS an der Lochkante erhöht und somit das PEDOT:PSS wegdrückt. Im ersten Szenario bricht der Flüssigkeitsfilm an der Kante auf, die Lochinnenfläche beginnt sich zu entnetzen und es bildet sich ein PEDOT:PSS Tropfen. Wie der Abbildung 7.2 zu entnehmen ist, wäre dieser Fall für die Leitfähigkeit durch das Loch sehr ungünstig. Er wird wahrscheinlicher je höher die Oberflächenspannung des PEDOT:PSS und je niedriger die Oberflächenenergie der Lochinnenfläche ist.

Eine sehr viel zweckdienlichere Beschichtung der Lochinnenfläche erfolgt, wenn der Flüssigkeitsfilm nicht an der Lochkante aufbricht, sondern von der Lochmitte aus zu trocknen beginnt (Szenario 2 siehe Abbildung 7.2). Durch eine Oberflächenbehandlung welche die Oberflächenenergie der Lochinnenfläche erhöht, wird dieses favorisierte Szena-

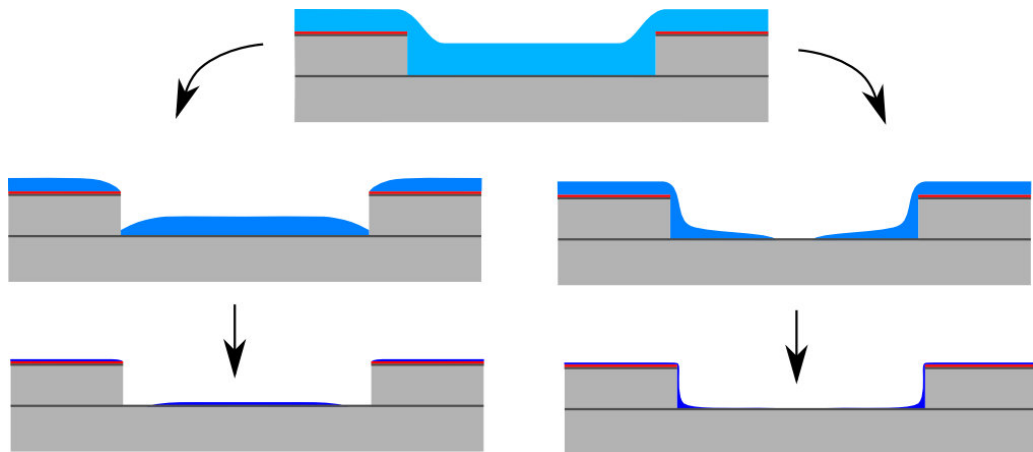


Abb. 7.2. Trocknung der PEDOT:PSS Suspension: Links, Szenario 1: Die hohe Oberflächenspannung der PEDOT:PSS Suspension und die niedrige Oberflächenenergie der Lochinnenfläche führen zur Entnetzung der Lochinnenfläche, beginnend an der Lochkante. Rechts, Szenario 2: Die Oberflächenenergie ist hinreichend groß und die Oberflächenspannung von PEDOT:PSS hinreichend niedrig, damit der Flüssigkeitsfilm an der Kante nicht aufbricht. Die mit PEDOT:PSS beschichtete Lochinnenfläche stellt die Durchkontaktierung zur Rückseitenelektrode her.

rio wahrscheinlicher. Das PET Substrat (43 mN/m [142, 143]) hat eine etwas höhere Oberflächenenergie als die photoaktive P3HT:PCBM Schicht (PCBM: $37,8 \text{ mN/m}$ P3HT $26,9 \text{ mN/m}$ [145]). Als hilfreich kann sich in diesem Fall die Aluminiumelektrode auf dem Substrat erweisen, welche wie alle Metalle eine sehr hohe Oberflächenenergie hat. Die ringförmige Schnittfläche kann die Kante des Flüssigkeitsfilms pinnen und so ein Entnetzen der Lochinnenfläche wie im ersten Szenario verhindern.

Es werden zunächst geeignete Oberflächenbehandlungen vorgestellt. Damit die photoaktive Schicht durch diese Oberflächenbehandlungen nicht in Mitleidenschaft gezogen wird, werden anschließend verschiedene Schutzfolien auf ihre Eignung als selbstausrichtende Masken untersucht. Im letzten Teil werden die experimentellen Versuche diskutiert bei denen die Oberflächenbehandlungen angewandt wurden.

7.1 Oberflächenbehandlungsmethoden

In den folgenden Abschnitten werden verschiedene Oberflächenbehandlungen erklärt. Dabei werden zwei Ziele verfolgt. Es soll der Serienwiderstand durch die Durchkontaktierungen verringert werden und/oder der Parallelwiderstand zur Aluminiumelektrode vergrößert werden.

7.1.1 Ozon

Bei schlechter Benetzbarkeit von Polymerfolien wird vor dem Druck oder der Beschichtung in der Regel eine Corona-Behandlung der Kunststoffolie durchgeführt. Während dieses Vorgangs entsteht Ozon, ein starkes Oxidationsmittel, welches mit der Polymerfolie reagiert und polare Gruppen an der Oberfläche erzeugt [146]. Die höhere Oberflächenenergie

verbessert die Benetzbarkeit der Folien.

Es wird zudem erwartet, dass die Schnittflächen der Aluminiumelektrode in den Durchkontaktierungen durch das starke Oxidationsmittel Ozon noch besser passiviert wird, wodurch sich der Parallelwiderstand vergrößert.

Da keine Ausrüstung zur Verfügung stand um das R2R-kompatible Corona-Verfahren zu verwenden wurde das Ozon im Rahmen dieser Arbeit in einem UV-Ozon Ofen erzeugt.

7.1.2 Säure

Aluminium ist ein relativ unedles Metall, dennoch ist es bekanntlich ziemlich korrosionsresistent, da es an Luft schnell eine geschlossene Oxidschicht bildet. Dieser Passivierungsschicht ist es zu verdanken, dass durchkontaktierte Solarzellen in den Durchkontaktierungen nicht kurzgeschlossen werden.

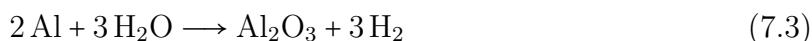
Die Oberflächenbehandlung mit einer Säure zielt darauf ab, diese Oxidschicht aufzubauen oder wenn durch Umgebungsluft bereits eine entstanden ist, diese gegebenenfalls zu verstärken um den Parallelwiderstand der Durchkontaktierungen zu vergrößern.

Um den richtigen pH-Wert für diesen Zweck zu wählen wird ein sogenanntes Pourbaix-Diagramm von Aluminium zu Hilfe gezogen. (Abbildung 7.3; Eine ausführliche Erklärung von Pourbaix-Diagrammen ist in Quelle [147] zu finden.) Auf der Abszissenachse ist der pH-Wert aufgetragen und auf der Ordinatenachse das Elektrodenpotential. Die durchgezogenen Linien zeigen die Bereiche, in denen Aluminium in verschiedenen Oxidationsstufen bzw. dessen verschiedenen Oxid-Spezies thermodynamisch stabil sind. Man sieht, dass es in einem pH-Bereich zwischen $\text{pH}=4$ und $\text{pH}=8.5$ einen Bereich gibt, in dem das wasserunlösliche Al_2O_3 thermodynamisch stabil ist. Unterhalb von $\text{pH}=4$ und oberhalb von $\text{pH}=8.5$ sind wasserlösliche Ionen stabil. Der notwendige pH-Bereich für die Säure zum Zweck der Passivierung ist somit klar.

Die beiden gestrichelten Linien zeigen die Grenzen für Gleichgewichtsreaktionen an und trennen die Bereiche, bei denen das Reaktionsgleichgewicht einmal auf der einen und dann auf der anderen Seite der Reaktion liegt. Die untere Linie beschreibt die folgende Reaktion:



Oberhalb dieser Linie (positiveres Elektrodenpotential) liegt das Reaktionsgleichgewicht auf der linken Seite. Wasserstoff wird zu H^+ oxidiert. Unter der Linie (negativeres Elektrodenpotential) dominiert die Reduktionsreaktion. Nachdem diese Linie oberhalb des Bereiches liegt, in dem Aluminium elementar stabil ist gibt es einen Überschneidungsbereich, indem sowohl die Oxidation von Aluminium als auch die Reduktion von H^+ zu stabileren Produkten führt. Es ergibt sich die Gesamtreaktion:



Entsprechendes gilt für die Reaktion die durch die obere Linie beschrieben wird. Oberhalb dieser liegt das Reaktionsgleichgewicht in Richtung des elementaren Sauerstoffs, unter ihr

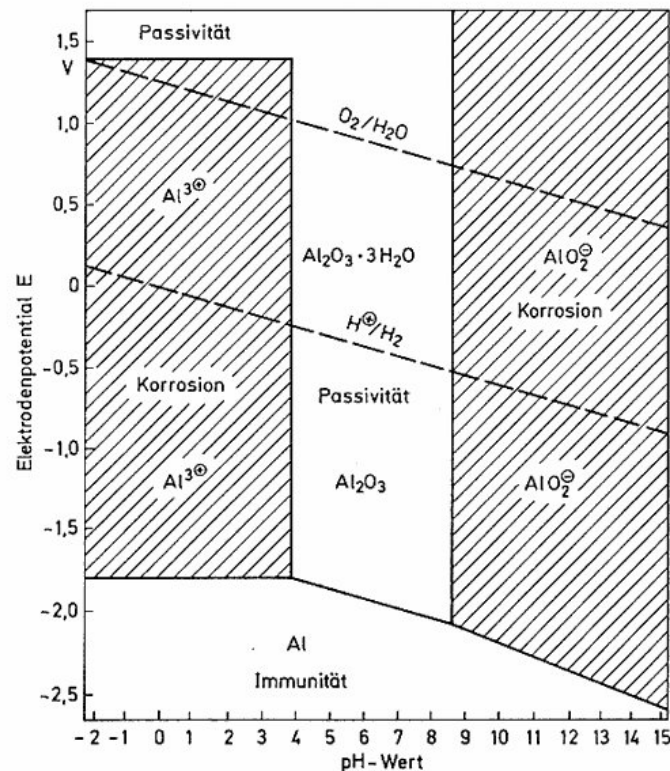
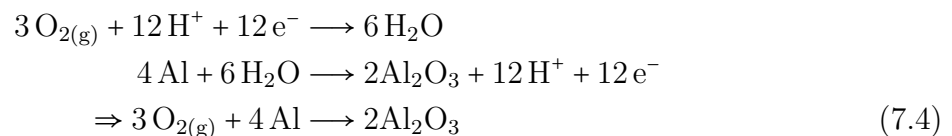


Abb. 7.3. Pourbaix-Diagramm von Aluminium. Rein thermodynamisch betrachtet wird Aluminium in einem pH-Bereich zwischen 4 und 8,5 von H^+ -Ionen und gelöstem Sauerstoff in einer wässrigen Säure zu wasserunlöslichem Al_2O_3 oxidiert. [148]

in Richtung von Wasser. Auch in diesem Fall gibt es einen Überschneidungsbereich:



Der Sauerstoff entstammt der Atmosphäre und ist im Wasser gelöst.

Diese Betrachtung ist eine rein thermodynamische. Kinetische Effekte werden nicht berücksichtigt.

Es wurde Salzsäure mit einem pH-Wert von 5 für die Oberflächenbehandlung gewählt. Chlorid wurde aus Einfachheit als Gegenion gewählt, da es bei diesen Bedingungen nicht reagiert und daher ignoriert werden kann.

7.1.3 PEDOT:PSS

Eine zusätzliche Beschichtung der Lochinnenfläche mit PEDOT:PSS hat mehrere Effekte. Zum einen wird die Leitfähigkeit der Durchkontaktierung rein durch die zusätzliche Menge PEDOT:PSS auf der Lochinnenfläche verringert. Ebenso wird die Benetzbarkeit der Innenfläche für weiteres PEDOT:PSS verbessert, welches beim Beschichten der photoaktiven Schicht in die Löcher gelangt.

Es ist denkbar, dass sich die Passivierung der Aluminiumelektrode in der Durchkontaktierung durch das saure PEDOT:PSS verbessert, da die Fläche durch eine Oberflächenbehandlung längere Zeit mit der Säure in Kontakt ist.

7.1.4 PMMA

Um sicher zu stellen, dass die Aluminiumelektrode gut vom PEDOT:PSS isoliert ist, wäre es ideal die Aluminiumoberfläche neben der Passivierungsschicht noch zusätzlich durch eine Polymerschicht vom PEDOT:PSS zu trennen. Um dies zu ermöglichen muss dieses Polymer einigen Erfordernissen gerecht werden:

- Es muss möglich sein mit diesem Polymer dünne, geschlossene und gut isolierende Schichten herzustellen.
- Das Polymer darf nicht durch die PEDOT:PSS Suspension aufgelöst werden. Es muss in Wasser und Isopropanol möglichst unlöslich sein.
- Für das gesuchte Polymer muss ein Lösungsmittel existieren, welches die photoaktive Schicht nicht auflöst.
- Dieses Lösungsmittel sollte nach geltendem Recht zum industriellen Beschichten zugelassen sein. Chlorierte Lösungsmittel fallen beispielsweise durch dieses Argument heraus.

PMMA wurde als geeignetes Polymer identifiziert. Es kann in Aceton gelöst werden.

Alle vorgestellten Oberflächenbehandlungen beeinträchtigen die Solarzelleneffizienz, falls sie auf die photoaktive Schicht angewendet werden. Das Ozon oxidiert die photoaktive Schicht und zerstört diese. Durch die Beschichtung mit PMMA bzw. PEDOT:PSS wird im einen Fall eine Elektrode von der photoaktiven Schicht isoliert und im anderen Fall steigt der Verlust durch Absorption von Photonen in der PEDOT:PSS Schicht. Bevor Versuche mit den verschiedenen Oberflächenbehandlungen gezeigt werden, wird im Folgenden daher erst eine Möglichkeit identifiziert, durch die die photoaktive Schicht vor den Oberflächenbehandlungen geschützt werden kann.

7.2 Selbstausrichtende Schutzfolien

Die Oberflächenbehandlungen sollen die Lochinnenfläche verändern, dabei darf die photoaktive Schicht allerdings nicht beschädigt oder beeinflusst werden. Eine Möglichkeit, den Schutz der restlichen Zelle sicherzustellen, ist die Verwendung von selbstausrichtenden Masken. Dazu ist eine Folie notwendig, die mitgestanzt werden kann. Diese muss einerseits auf der Zelle fest genug haften, damit die Zelle von der Oberflächenbehandlung geschützt ist. Andererseits soll sie nach der besagten Behandlung wieder rückstandsfrei entfernt werden können, ohne die Solarzelle zu beschädigen. Da die Probe während der Herstellung samt aufgeklebter Schutzfolie gestanzt wird, passen die Löcher in der Maske zwangsläufig zu der Perforation in der Probe.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchung von verschiedenen Folien auf ihre Tauglichkeit als selbstausrichtende Maske präsentiert. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten selbstausrichtende Schutzfolien in den Herstellungsprozess einzubinden:

- Methode 1: Nach der Beschichtung mit der photoaktiven Schicht wird die Schutzfolie auf der Vorderseite des Substrats befestigt und dieses anschließend auf die Folie mit der Rückseitenelektrode laminiert. Danach findet die Oberflächenbehandlung statt, die sich auf die Lochinnenfläche und die Bereiche der Rückseitenelektrode auswirkt, welche den Boden der Sacklöcher bilden. Nach der Behandlung kann die Schutzfolie wieder abgenommen und die Zelle großflächig mit PEDOT:PSS beschichtet werden.
- Methode 2: Die Schutzfolien werden nach dem Beschichten mit der photoaktiven Schicht sowohl auf der Vorder- als auch auf der Rückseite befestigt. Nach der Perforation folgt die Oberflächenbehandlung, in diesem Fall nur der Lochinnenfläche. Anschließend werden die Schutzfolien abgenommen und die Lamination auf die Folie mit der Rückseitenelektrode sowie die Beschichtung mit PEDOT:PSS folgen.

In Abbildung 7.4 sind beide Herstellungsprozesse Schritt für Schritt dargestellt.

Die Oberflächenbehandlung, mit der die Schutzfolien getestet wurden, war eine Beschichtung der Lochinnenfläche mit PEDOT:PSS. Die Proben wurden an Luft auf ein Reinraumentuch gelegt und PEDOT:PSS wurde mit einer Pipette auf die Probe geträufelt und mit einem Glasstab verteilt. Da nach Methode 2 die Löcher durchgängig sind wurde das PEDOT:PSS durch die Perforationen durchgedrückt und vom Reinraumentuch abgesaugt. Nach einer Trocknungsdauer von ca. 20 min wurde der Vorgang zwei weitere Male wiederholt.

Es ist zu erwarten, dass die Oberflächenbehandlung mit PEDOT:PSS zu einer Verringerung des Serienwiderstands durch die Durchkontaktierung führt. Der Einfluss einer Behandlung mit PEDOT:PSS im Vergleich zu anderen Oberflächenbehandlungen wird im Abschnitt 7.3 und 7.4 ausführlich diskutiert.

7.2.1 Methodik zur Feststellung der Eignung als selbstausrichtende Maske

Um die Eignung als selbstausrichtende Maske zu prüfen, müssen geprüft werden, ob die notwendigen Kriterien erfüllt sind. Ob die Schutzfolie beim Abziehen von der Probe durch

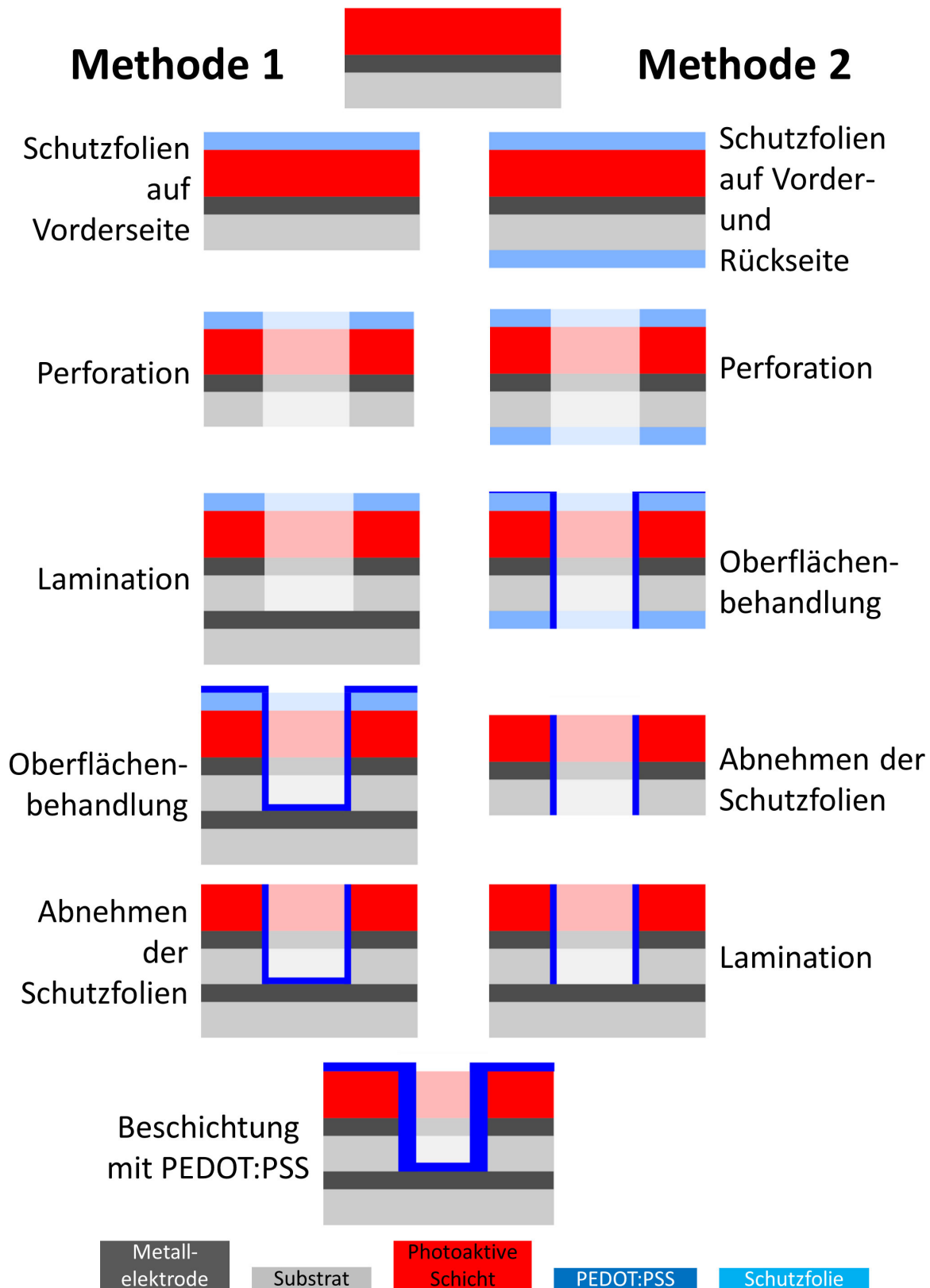


Abb. 7.4. Herstellungsprozess von durchkontaktierten Solarzellen unter der Verwendung von Schutzfolien, die eine Oberflächenbehandlung der Lochoberfläche erlauben, ohne die photoaktive Schicht zu schädigen. Es sind zwei verschiedene Methoden dargestellt, wie selbstausrichtende Schutzfolien in den Herstellungsprozess eingebunden werden können.

zu festes Kleben Schäden verursacht ist mit dem bloßen Auge zu erkennen. Sollte sie zu leicht haften sieht man wie die PEDOT:PSS Suspension zwischen die Schutzfolie und die Probe gesaugt wird und letztendlich die Schutzfolie ablöst.

Um dies zu überprüfen wurden invertierte Zellen mit Metallgitter hergestellt und die Schutzfolien auf diese aufgetragen und deren Effizienz mit Referenzzellen verglichen. Dadurch kann eine nicht-sichtbare Schädigung der Zellen beispielsweise durch Diffusion von Stoffen aus den Schutzfolien oder ggf. deren Klebern in die photoaktive Schicht ausgeschlossen werden. Außerdem kann dadurch sichergestellt werden, dass die Proben durch die Schutzfolien auch wie erwartet von einer Oberflächenbehandlung geschützt wird.

Um den Erfolg der PEDOT:PSS-Oberflächenbehandlung mit der entsprechenden Schutzfolie zu beurteilen, werden diese auf 1-Loch Strukturen angewandt. Zuletzt werden komplette durchkontaktierte Solarzellen hergestellt.

7.2.2 Elektrostatisch haftende PET Schutzfolie

Als Schutzfolie wird eine 12 μm dicke PET Folie verwendet, die elektrostatisch auf der Probe haften soll. Dazu wird die in Kapitel 4.7 auf Seite 55 beschriebene Technik verwendet. Auf ein dünnes Metallblech wird erst die Schutzfolie gelegt und dann elektrostatisch aufgeladen, sodass sie absolut plan auf dem Blech liegt. Dann wird das Substrat und gegebenenfalls eine weitere Schutzfolie aufgelegt und die Folien wiederum mit dem „Workstation Ionizer“ elektrostatisch aufgeladen. Danach kann die Probe mit samt der nun elektrostatisch haftenden Folie vom Blech abgezogen werden.

Die Versuche mit elektrostatisch haftenden Folien auf invertierten Zellen mit Metallgitter zeigten keine Veränderung in den charakteristischen Zellparametern.

Abbildung 7.5 zeigt ein Histogramm, welches die Wahrscheinlichkeit angibt, dass der Widerstand einer Durchkontaktierung in einem gewissen Intervall liegt. Beide Herstellungsmethoden führten zu einer enormen Verbesserung verglichen zu den 1-Loch Strukturen ohne eine Oberflächenbehandlung mit PEDOT:PSS. Bei Verwendung von Methode 1 wiesen über 90 % der Pixel einen Widerstand von unter $100\ \Omega$ auf (Median: $44\ \Omega$), während es bei Zellen, die mit Methode 2 hergestellt wurden nur ca. 35 % waren (Median: $138\ \Omega$).

Bei den 1-Loch Strukturen, egal ob sie mit Methode 1 oder 2 hergestellt wurden, war die elektrostatische Haftung stark genug, sodass kein PEDOT:PSS zwischen die PET Folie und die Probe lief. Bei der Oberflächenbehandlung mit PEDOT:PSS von durchkontaktierten Zellen war dies allerdings nicht mehr der Fall. Im Bereich der Zellfläche, in dem die Probe und die PET Folie perforiert waren, floss PEDOT:PSS zwischen die Folien. Höchstwahrscheinlich lag dies an der deutlich höheren Anzahl an Perforationen pro Fläche. Bei den Substraten für die 1-Loch Strukturen sind 49 Perforationen auf $100\ \text{cm}^2$ verteilt ($0,49/\text{cm}^2$) und bei den durchkontaktierten Zellen sind es ca. 250 Perforationen auf $2,25\ \text{cm}^2$ ($111/\text{cm}^2$). Die Folien waren um die gestanzten Löcher uneben. Bei einer zu hohen Lochdichte haften die Probe und die Schutzfolie nicht mehr gut genug aufeinander. Die PEDOT:PSS Schichtdicke auf der aktiven Fläche lässt sich somit nicht kontrollieren. Elektrostatisch haftenden Folien sind für die Verwendung als Schutzfolie für eine Oberflächenbehandlung mit PEDOT:PSS trotz der guten Ergebnisse bei den 1-Loch Strukturen daher nicht geeignet.

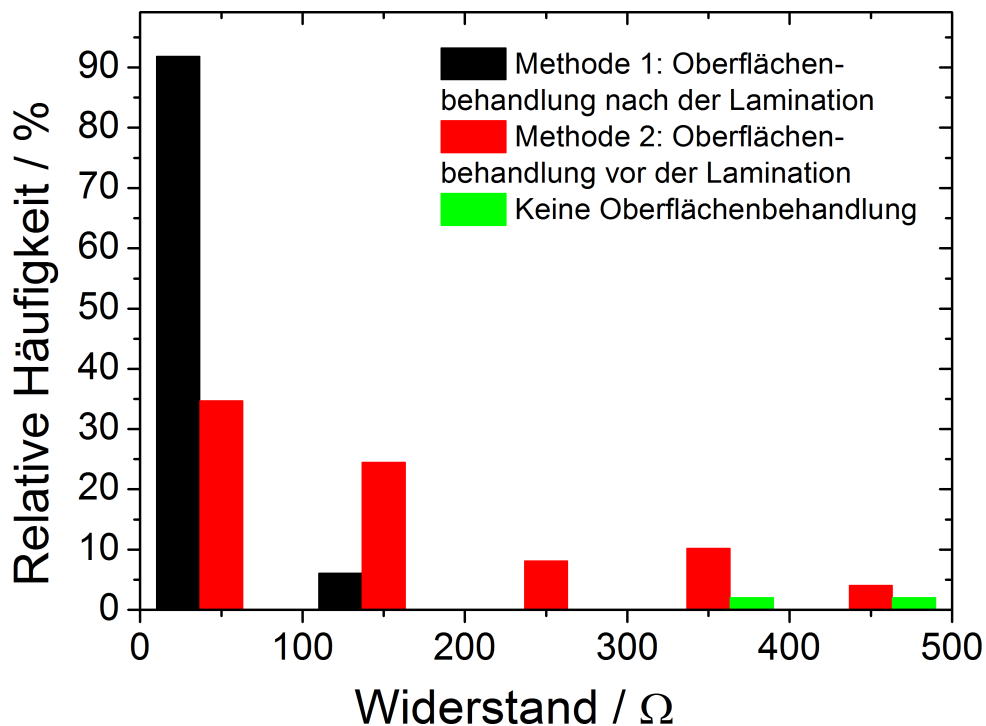


Abb. 7.5. Histogramm, welches die Wahrscheinlichkeit angibt, dass der Widerstand einer 1-Loch Struktur in einem gewissen Widerstandsintervall liegt. Werden elektrostatisch haftende PET-Folien als selbstausrichtende Masken verwendet, die eine Oberflächen-Behandlung mit PEDOT:PSS erlauben, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit von niedrigeren Serienwiderständen durch die Durchkontaktierung der 1-Loch Strukturen stark. Die Herstellungsmethode 1 schneidet dabei besser ab als Methode 2.

7.2.3 Adhäsionsfolie

Eine Adhäsionsfolie haftet nicht durch einen Kleber, sondern durch schwache Van-der-Waals-Kräfte. Die Fläche auf der die Folie haften soll, muss möglichst glatt sein, damit die Auflagefläche möglichst groß ist. Sie kann rückstandsfrei entfernt werden.

Für die Experimente wurde eine 60 μm dicke PE-Folie der Firma Molco (PE-Protect 60) verwendet, die für die Anwendung auf Displays und Fensterglas konzipiert wurde (Sie wurde über die Firma IFOHA GmbH & Co.KG bezogen). Dieser Folientyp ist allerdings nicht temperaturstabil und kann nicht mitlaminieren werden. Eine Zellherstellung mit Methode 1 ist folglich nicht möglich, was ungünstig ist im Hinblick auf die deutlich besseren Ergebnisse bei Verwendung von elektrostatisch haftenden Folien mit Methode 1 gegenüber Methode 2.

Das Histogramm in Abbildung 7.6 zeigt die gemessenen Serienwiderstände durch 1-Lochstrukturen bei Verwendung von Adhäsionsfolien im Vergleich zu elektrostatisch haftenden Folien. In beiden Fällen wurde die Herstellungsmethode 2 angewandt. Man erkennt, dass die PEDOT:PSS Oberflächenbehandlung in beiden Fällen zu ähnlich guten Ergebnissen führte (Median Adhäsionsfolie: 163 Ω ; Median elektrostatisch haftende Folie: 137 Ω).

Versuche mit Adhäsionsfolien auf den photoaktiven Schichten von invertierten Zellen mit Metallgitter zeigten, dass die Verwendung keine Auswirkungen auf die Zelleffizienz hatte.

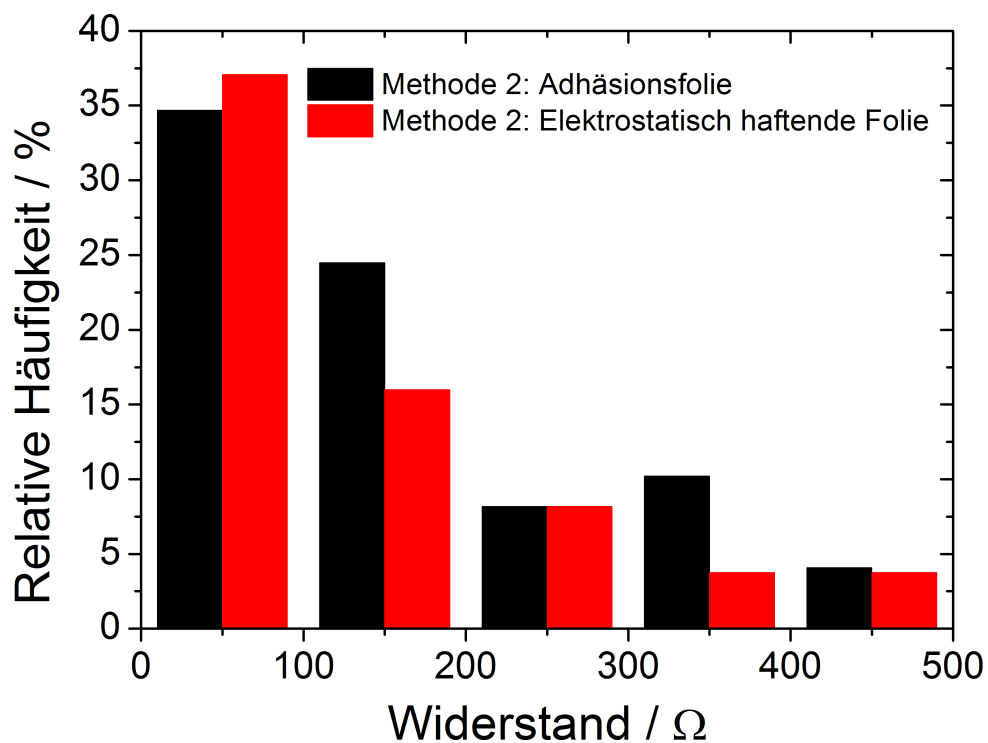


Abb. 7.6. Histogramm des Serienwiderstands durch 1-Lochstrukturen: Vergleich von Adhäsionsfolien und elektrostatisch fixierten Folien, wobei die selbstausrichtenden Schutzfolien jeweils entsprechend Methode 2 in den Herstellungsprozess eingebunden wurden.

Die Adhäsionsfolie schützt die photoaktive Schicht, ohne sie zu beschädigen.

Um die Eignung als selbstausrichtende Folien eingehender zu prüfen wurden durchkontaktierte Solarzellen mit Adhäsionsfolien als selbstausrichtende Masken und einer PEDOT:PSS Oberflächenbehandlung hergestellt. Dabei konnte eine deutliche Effizienzsteigerung gegenüber Zellen ohne Oberflächenbehandlung festgestellt werden. Die Ergebnisse werden in Kapitel 7.3 und 7.4 ab Seite 78 vorgestellt und diskutiert. An dieser Stelle ist die Erkenntnis entscheidend, dass sich Adhäsionsfolien, welche entsprechend der Methode 2 in den Herstellungsprozess eingebunden wurden, als selbstausrichtende Folien eignen.

Nachdem im letzten Unterkapitel festgestellt wurde, dass unter Verwendung von elektrostatisch fixierten Schutzfolien mit Methode 1 höhere Leitfähigkeiten durch die Durchkontaktierungen erreicht wurden als mit Methode 2, besteht die Motivation Adhäsionsfolien entsprechend Methode 1 zu verwenden. Dazu müsste auf den Heißlaminierschritt verzichtet werden, weil die Adhäsionsfolien die notwendige Temperatur nicht aushalten. Um dieses Problem zu umgehen werden die beiden Substrate nicht durch Heißlamination, sondern mit Hilfe einer Klebmasse verbunden.

An 1-Loch Strukturen, bei denen die Oberflächenbehandlung mit PEDOT:PSS nach dem Zusammenkleben der beiden Substrate erfolgte, wurden der Serienwiderstand gemessen. 92 % der Pixel hatten einen Widerstand der größer als $10\text{ k}\Omega$ war und die restlichen 18 % waren im Bereich zwischen 1000 und $10\text{ k}\Omega$. Die Serienwiderstände waren also bei weitem höher als bei Proben, bei denen die Substrate durch Lamination zusammengefügt wurden. Es wurde versucht die Ursache für diese hohen Widerstände zu finden. Dazu wurde ein Folienstapel aus Adhäsionsfolie/PET-Folie/Klebmasse/Liner hergestellt, der durch die

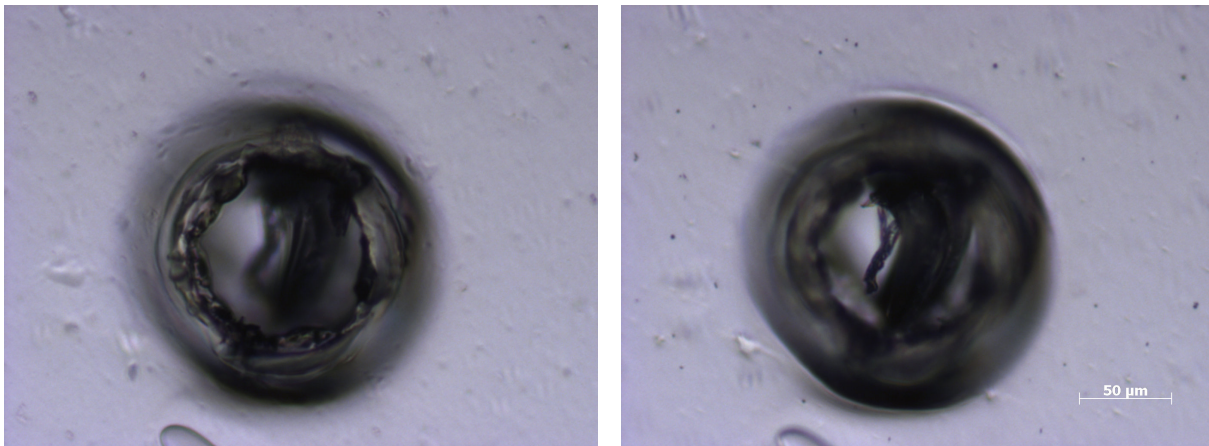


Abb. 7.7. Fotos des selben gestanzten Lochs durch einen Folienstapel aus Adhäsionsfolie/PET-Folie/Klebmasse/Liner. Das Loch ist durch den Stanzbutzen blockiert.

Adhäsionsfolie gestanzt wurde. Danach wurde die Adhäsionsfolie abgenommen und die Seite mit der PET Folie unter dem Mikroskop betrachtet. Viele der Löcher waren dem in Abbildung 7.7 ähnlich. Der Stanzbutzen wurden nicht sauber abgetrennt und lagen oft quer im Loch oder hingen am Rand des Lochs. Die zähe Klebmasse scheint sich beim Stanzen gelegentlich an die Stanznadel zu kleben und wird von dieser teilweise aus dem Loch gezogen. All diese Effekte verkleinern oder verstopfen das Loch, wodurch die hohen Widerstände bei den Messungen an den 1-Loch Strukturen zu erklären sind. Aufgrund der sehr schlechten Ergebnisse bei der Messung der Lochwiderstände wurden keine durchkontaktierten Zellen hergestellt.

7.2.4 Rückstandsfrei entfernbare, temperaturstabile Klebefolie

Die Folie UltraClear KKG-674 92919 der Firma 3M wird für den temporären Schutz von Displays, z.B. während des Transports, empfohlen. Sie kann von glatten Oberflächen rückstandsfrei entfernt werden. Die Suche nach dieser Folie war geleitet von der Motivation eine bis mindestens 130°C temperaturstabile Folie zu finden, die mitlaminieren kann, womit die Herstellungsmethode 1 möglich ist.

Im Histogramm in Abbildung 7.8 werden die Ergebnisse von Lochwiderstandsmessungen von 1-Loch Strukturen mit elektrostatisch haftenden Folien und der UltraClear Folie miteinander verglichen, wobei jeweils die Herstellungsmethode 1 verwendet wurde. 54 % der Durchkontaktierungen der Probe, bei deren Herstellung die UltraClear Folie verwendet wurde, hatten einen Widerstand der größer als 500 Ω war. Die Lochwiderstände waren sehr viel höher, als die bei den Versuchen mit der elektrostatisch haftenden Folie erzielt wurden und auch höher, als die Widerstände der Proben, welche mit Methode 2 unter Verwendung von Adhäsionsfolie hergestellt wurden (Median rückstandsfrei entfernbare Klebefolie: 433 Ω ; Median elektrostatisch haftende Folie: 44 Ω).

Dennoch wurde versucht durchkontaktierte Zellen mit der UltraClear Folie zu fabrizieren, die Haftkraft zwischen der UltraClear Folie und der photoaktiven Schicht ist allerdings höher als die Haftkraft der Laminierung. Beim Versuch die Schutzfolie abzuziehen, wurde

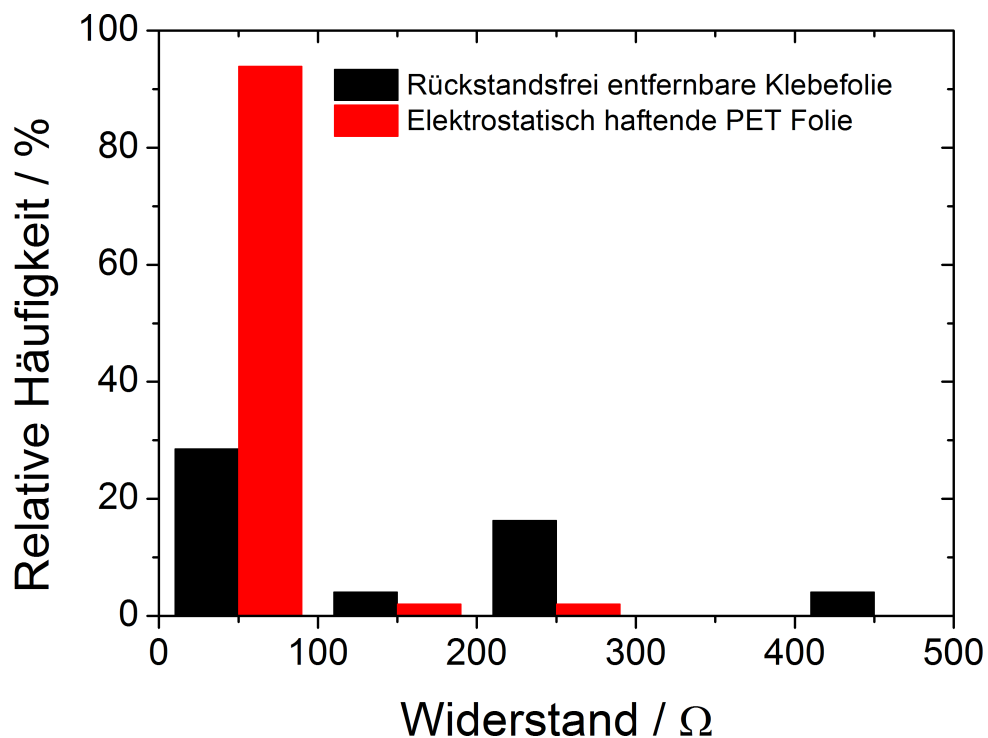


Abb. 7.8. Histogramm der Widerstände durch 1-Loch Strukturen von Proben, bei denen elektrostatisch haftende Folien als Schutzfolie verwendet wurden, im Vergleich zu Proben, bei denen eine selbstaftende Folie aufgebracht wurde. In beiden Fällen wurde die Schutzfolie entsprechend Methode 1 in den Herstellungsprozess eingebunden und eine PEDOT:PSS Behandlung durchgeführt.

das obere Substrat vom unteren Substrat mit der Rückseitenelektrode abgelöst.

7.2.5 Zusammenfassung

Ziel der Untersuchung war es eine passende Folie, sowie eine Herstellungsmethode zu identifizieren, bei der die Folie als selbstausrichtende Maske fungiert, um die Zelle vor einer Oberflächenbehandlung mit PEDOT:PSS zu schützen, die nur die Oberfläche des Lochs für die Durchkontaktierung verändern soll. Eine Adhäsionsfolie konnte gefunden werden mit der dies möglich ist. Versuche bei denen die Lochleitfähigkeit bestimmt wurde, zeigten eine starke Verringerung der Serienwiderstände von Durchkontaktierungen gegenüber Versuchen, bei denen auf eine Oberflächenbehandlung verzichtet wurde. Durchkontaktierte Zellen, bei denen diese Oberflächenmethode angewandt wurde, wiesen deutlich erhöhte Effizienzen gegenüber Zellen ohne Oberflächenbehandlung auf.

Die Adhäsionsfolien mussten wegen der Temperaturinstabilität allerdings vor der Laminierung der beiden Substrate abgenommen werden. Versuche zur Bestimmung der Serienwiderstände der Durchkontaktierungen mit elektrostatisch haftenden Folien erlaubten den Vergleich einer PEDOT:PSS Oberflächenbehandlung des gestanzten Substrats vor der Laminierung, wie es auch bei den Versuchen mit der Adhäsionsfolie erfolgte und einer Behandlung nach dem Zusammenlaminieren. Bei Letzterem wurde nicht nur die Lochinnenfläche mit PEDOT:PSS beschichtet, sondern auch die Rückseitenelektrode am Boden der Durchkontaktierung. Diese Methode lieferte sehr niedrige Serienwiderstände. Über

90 % der Durchkontaktierungen hatten einen Widerstand, der kleiner als $100 \, \Omega$ war. Nachdem die Versuche elektrostatisch haftende Folien bei der Herstellung von durchkontaktierten Zellen zu verwenden, scheiterten, wurden eine temperaturstabile und somit mitlaminierbare Klebefolie (Ultraclear) getestet.

In einem weiteren Versuch wurden die Substrate durch eine Klebmasse anstatt durch Lamination miteinander verbunden. Trotz der mangelnden Temperaturstabilität musste die Adhäsionsfolie nicht vor dem Verbinden der Substrate entfernt werden. Die Oberflächenbehandlung konnte nach dem Verbinden der beiden Substrate durchgeführt werden. Da neue technische Probleme auftraten lieferten beide letztgenannten Ansätze keine Verbesserung gegenüber der Verwendung von Adhäsionsfolien, wobei die Oberflächenbehandlung vor der Lamination durchgeführt wurde.

7.3 Zellen mit zwei Substraten (Slot-die-coating)

Die verschiedenen Oberflächenbehandlungen wurden auf durchkontaktierte Solarzellen angewandt. Die nass-chemisch prozessierbaren Schichten wurden mittels Slot-die-coating auf große Substrate mit Zellflächen von $2,25 \, \text{cm}^2$ aufgebracht. Als selbstausrichtende Schutzfolien wurden Adhäsionsfolien verwendet, die entsprechend Methode 2 in den Herstellungsprozess eingebunden wurden.

Das Vorgehen bei einer Behandlung mit PEDOT:PSS wurde bereits auf Seite 71 erklärt. Für die Ozon-Behandlung werden die Zellen für 15 min in einen UV-Ozon Ofen gelegt. Die Probe wird durch eine Glasplatte von der UV-Strahlung geschützt. Für die Säure-Behandlung werden die Proben für 3 Stunden in Säure mit einem pH-Wert von 5 gelegt und anschließend mit Wasser abgespült.

Als Referenzsystem dienten invertierte Zellen mit einem Metallgitter zur Ladungsträgersammlung welche Zellflächen von $1,1 \, \text{cm}^2$ aufweisen¹. Die PEDOT:PSS und P3HT:PCBM Schichten wurden mittels Spin-coating erzeugt.

In der Abbildung 7.9 können die charakteristischen Größen der Zellen mit verschiedenen Oberflächenbehandlungen verglichen werden. Der effektive Serienwiderstand und Parallelwiderstand wurde durch lineares Fitten der Stromdichte-Spannungs-Kennlinien im ersten, bzw. dritten Quadranten bestimmt.

Die durchkontaktierten Solarzellen ohne eine zusätzliche Oberflächenbehandlung haben sehr niedrige Effizienzen. Alle charakteristischen Größen sind sehr niedrig abgesehen von der Leerlaufspannung. Während der effektive Parallelwiderstand mit dem der Referenzzellen vergleichbar ist, liegen die Werte für den effektiven Serienwiderstand enorm hoch. Es ist davon auszugehen, dass die Durchkontaktierungen den hohen Serienwiderstand verursachen.

Vergleicht man allgemein die Ergebnisse bei Verwendung einer Oberflächenbehandlung mit denen ohne Behandlung, so erkennt man eine deutliche Verbesserung der Zellcharakteristika. Die Leerlaufspannungen der Zellen mit Oberflächenbehandlung sind leicht höher als die Leerlaufspannungen der Referenzzellen. Der Grund hierfür könnte sein, dass es bei den durchkontaktierten Solarzellen keine abgeschatteten Zellbereiche gibt, während dies

¹Die invertierten Zellen mit Metallgitter wurden von Subarna Babu Sapkota hergestellt.

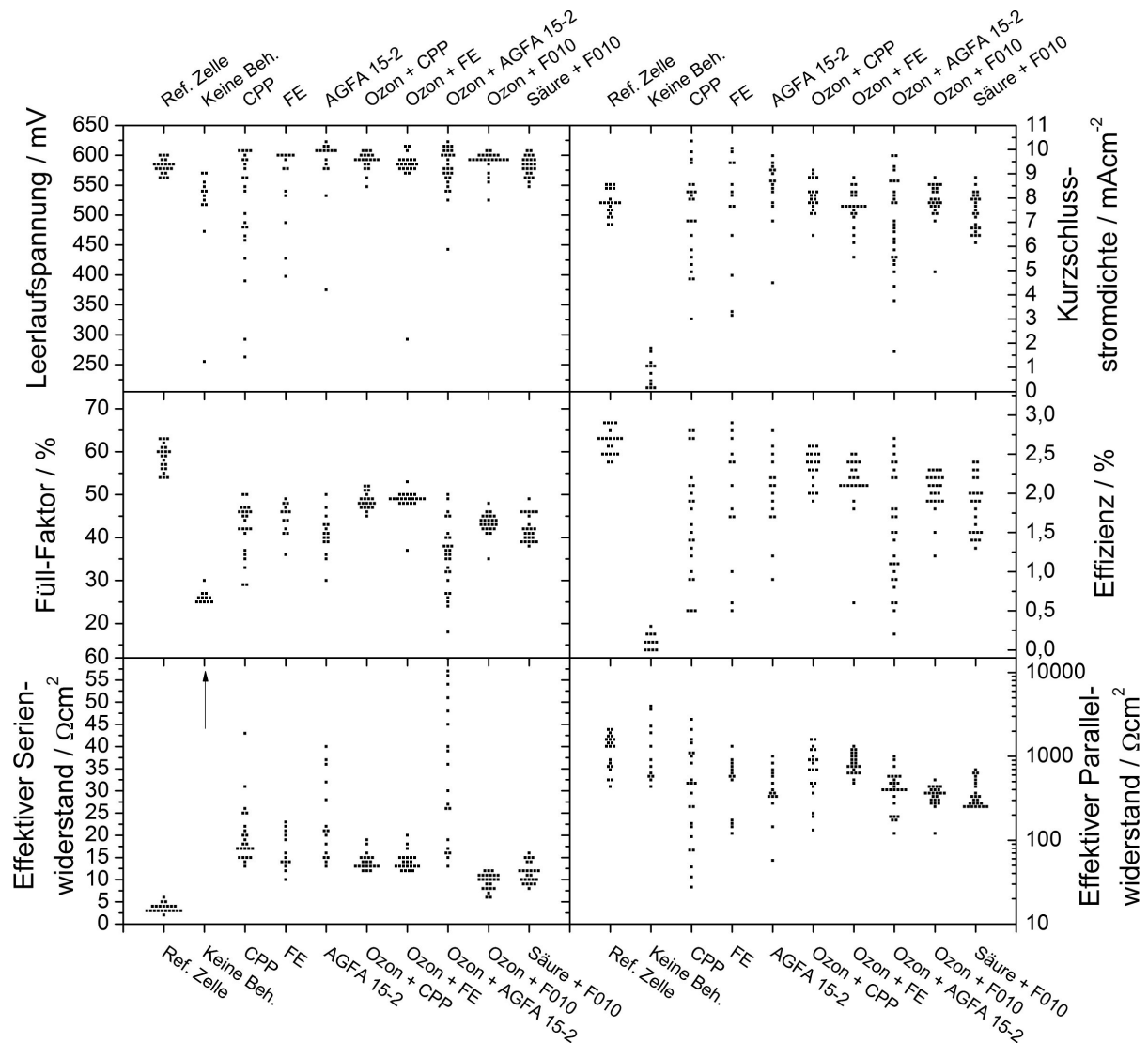


Abb. 7.9. Charakteristische Kenngrößen und effektive Serien- und Parallelwiderstände von durchkontaktierten Solarzellen, deren organische Schichten mittels Slot-die-coating aufgebracht wurden. Es werden Zellen mit und ohne Oberflächenbehandlung, sowie invertierte Zellen mit Metallgitter (Referenzzellen) miteinander verglichen.

bei den Referenz-Zellen durch das Metallgitter der Fall ist. Die Ladungsträgerdichteunterschiede zwischen den beleuchteten und abgeschatteten Bereichen führen zu Elektronen- und Lochströmen hin zu den abgeschatteten Bereichen. Durch die niedrige Beweglichkeit der Ladungsträger und der dadurch resultierende hohe Transportwiderstand führt dieser Strom zu einem Spannungsabfall. Die Auswirkungen dieses Effekts wurde von Harder et al. für Silizium Zellen publiziert [149].

Auch der Kurzschlussstrom ist bei den durchkontaktierten Zellen größer als bei den Referenzzellen. Dies ist zu erwarten, da die Abschattung durch die Metallfinger bei der Referenzzelle ca. 12 % beträgt, während sie bei den durchkontaktierten Zellen $<1\%$ ist. Der allgemein niedrigere Füllfaktor der durchkontaktierten Zellen gegenüber den Referenzzellen bedingt sich durch den höheren effektiven Serienwiderstand, während der effektive Parallelwiderstand in den meisten Fällen vergleichbar ist. Trotz zusätzlicher Oberflächenbehandlung erreichen die durchkontaktierten Solarzellen nicht die Effizienz des Referenzsystems.

Die Streuung der charakteristischen Werte ist mitunter sehr stark, wodurch der Vergleich der verschiedenen Oberflächenmethoden im Detail erschwert wird. Bei den Solarzellen, die ohne eine Ozonbehandlung hergestellt wurden ist die Reproduzierbarkeit der Effizienz schlecht. Eine Ausnahme bilden dabei die Zellen mit AGFA 15-2. Auch mit einer Ozonbehandlung ist die Streuung enorm groß. Bei den Zellen deren organische Schichten durch Slot-die-coating erzeugt wurden, konnte man beobachten, dass nicht nur die Abweichungen zwischen Zellen gleicher Bauweise aber unterschiedlicher Batches² groß waren, sondern auch innerhalb eines Batches zwischen den verschiedenen Substraten und auch zwischen den verschiedenen Pixeln auf einem Substrat. Ein Grund hierfür ist die inhomogene Dicke der organischen Schichten durch das Slot-die-coating. Dies bedingt sich hauptsächlich durch die ungleichmäßige Oberfläche des Substrats einerseits, welche durch die Unebenheiten in der Klebeschicht des Glasträgers verursacht wird. Andererseits ist auch der Anfahrweg der Düse mit ca. 2 cm sehr gering. Beim Sheet-to-Sheet Beschichten besteht generell die Gefahr, dass die Wartedauer vor dem Anfahren der Beschichterdüse zur lange oder zu kurz gewählt wird, sodass noch kein Gleichgewicht zwischen dem Zufluss von Lösung aus der Düse, dem Flüssigkeitsreservoir unter der Düse und dem Abfluss an Lösungsmittel durch die Beschichtung besteht. Durch diesen Effekt kam es bei den Experimenten in einigen Fällen zu einem Schichtdickengradient entlang der Beschichtungsrichtung, der durch Beobachtung der Bewegung der Trocknungsfront noch während des Beschichtens zu erkennen war.

Vergleicht man die Ergebnisse der Oberflächenbehandlungen untereinander, so ist zu erkennen, dass kein eindeutiger Unterschied zwischen den verschiedenen PEDOT:PSS-Typen CPP, FE, F010 und Agfa 15-2 besteht. Die Kombination aus Ozon- und PEDOT:PSS Behandlung führt zu keiner eindeutigen Verbesserung gegenüber Proben bei denen nur eine PEDOT:PSS Behandlung durchgeführt wurde. Der effektive Parallelwiderstand wird des Weiteren weder durch eine Ozon-Behandlung, noch durch eine Säure-Behandlung vergrößert. Vielmehr verringert sich der Parallelwiderstand sogar noch leicht.

Abbildung 7.10 zeigt eine REM-Aufnahme einer fertig prozessierten Solarzelle. Man sieht ein Sackloch, durch das eine Durchkontaktierung führt. Die Lochinnenfläche wurde zusätzlich mit PEDOT:PSS beschichtet.

Man kann die PEDOT:PSS Schicht auf dem Boden des Sacklochs erkennen. Am linken Rand sieht man wie sich das PEDOT:PSS während des Trocknens gefaltet hat. Diese Falten lassen vermuten, dass die PEDOT:PSS Schicht an den Rändern des Sacklochbodens dicker ist als in der Mitte. Das auf Seite 66 diskutierte Szenario 2 passt zu dieser Verteilung der PEDOT:PSS Schichtdicke.

Zusammenfassend zeigt sich, dass die Beste der vorgestellten Oberflächenbehandlungen die mit PEDOT:PSS ist.

7.4 Zellen mit einem Substrat

Der Aufbau der durchkontaktierten Zellen wurde weiterentwickelt, wobei ebenfalls Oberflächenbehandlungen durchgeführt wurden.

²Ein Batch ist eine Gruppe von Solarzellen, die zeitlich parallel prozessiert wurden.

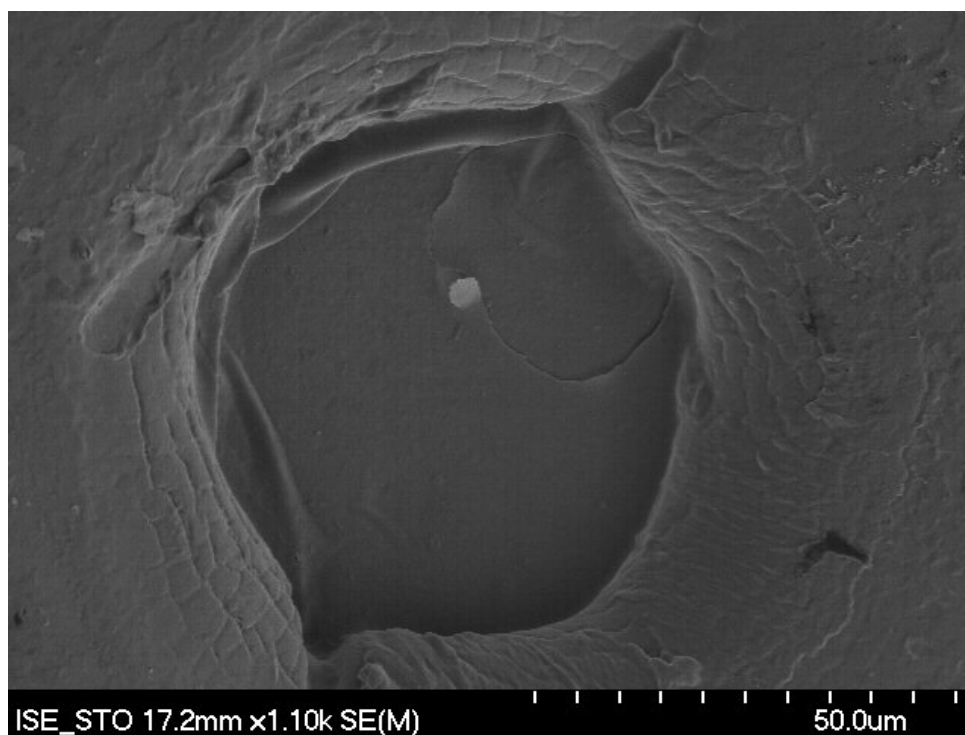


Abb. 7.10. REM Aufnahme eines Sacklochs, durch welches die Durchkontaktierung erfolgt. Es wurde eine Adhäsionsfolie als Schutzfolie verwendet und die Lochinnenflächen mit zusätzlichem FE PEDOT:PSS beschichtet.

Dieser Aufbau ist dem von Zimmermann [35], welcher auf Seite 6 erklärt wurde, in der Hinsicht ähnlich, dass die Zellen anstatt aus zwei laminierten Substraten nur aus einem Substrat bestehen. Die Herstellung läuft wie folgt ab: Ein 50 μm dickes RNK50 PET Substrat wird auf der einen Seite mit dem Elektronenkontakt, also 5 nm Chrom, 100 nm Aluminium und weiteren 5 nm Chrom bedampft und auf der anderen Seite mit der Rückseitenelektrode, welche aus 5 nm Chrom und 100 nm Silber besteht. Die photoaktive Schicht wird auf den Elektronenkontakt aufgebracht, wobei bei den in diesem Kapitel beschriebenen Zellen die organischen Schichten mittels Spin-coating erzeugt wurden. Im nächsten Schritt werden Adhäsionsfolien auf die photoaktive Schicht und auf die Rückseitenelektrode aufgelegt und das Foliensandwich perforiert. Es folgt die Oberflächenbehandlung, wonach die selbstausrichtenden Schutzfolien ihren Zweck erfüllt haben und wieder abgenommen werden. Die photoaktive Schicht kann nun mit PEDOT:PSS beschichtet werden. Um die Durchkontaktierung zur Rückseitenelektrode zu erzeugen, wird das Substrat so auf ein Reinraumentuch gelegt, dass die Rückseitenelektrode zu sehen ist. Mit einer Pipette wird nun großzügig PEDOT:PSS auf die perforierten Bereiche gegeben. Der Gedanke ist, dass PEDOT:PSS in die Löcher läuft, jedoch nicht durch diese hindurch. In Versuchen konnte beobachtet werden, dass letzteres in den meisten Fällen funktioniert, was daran zu erkennen war, dass das davor weiße Reinraumentuch nach dem Trocknen der PEDOT:PSS Lösung nicht blau eingefärbt war.

Ein nicht unerheblicher Vorteil dieses Zelltyps ist das Wegfallen einer Laminierung oder Verklebung. Dies verringert nicht nur die Zeit für die Zellherstellung, sondern entfernt auch eine Fehlerquelle. Die komplette Umstellung auf einen Rolle-zu-Rolle Prozess gestaltet sich

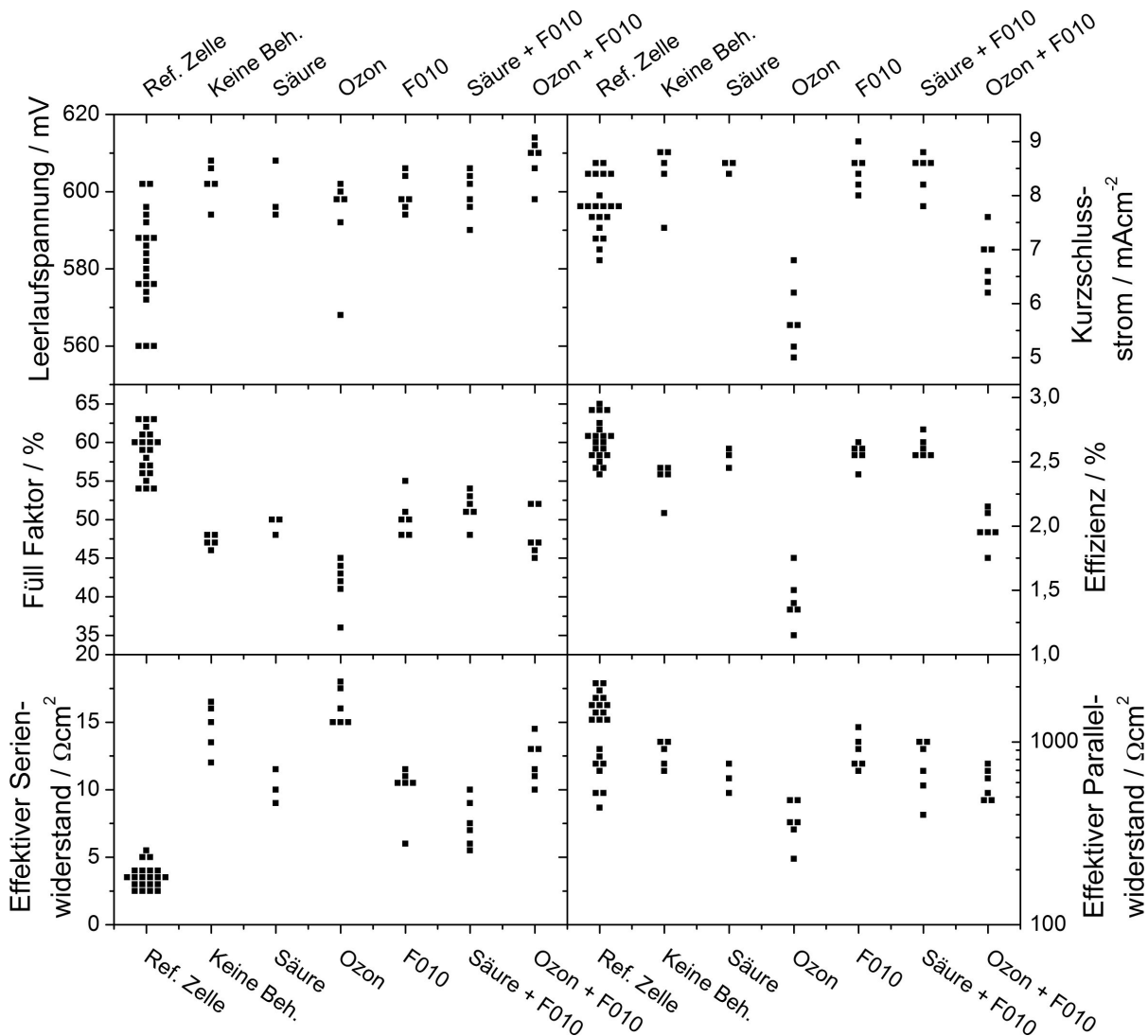


Abb. 7.11. Zellcharakteristika von durchkontaktierten Solarzellen bei denen Spin-coating als Beschichtungsmethode verwendet wurde. Bei diesem Zellaufbau wird nur ein Substrat verwendet. Es können unterschiedliche Oberflächenbehandlungen untereinander und mit Referenzzellen (invertierte Zellen mit Metallgitter) verglichen werden.

bei diesem Herstellungsprozess allerdings schwieriger als bei dem bisher verwendeten.

Die charakteristischen Größen, sowie der effektive Serien- und Parallelwiderstand dieses Zelltyps sind in Abbildung 7.11 für die verschiedenen Oberflächenbehandlungen aufgeführt.

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse dieses Zelltyps innerhalb eines Batches ist gut, im Gegensatz zu den Zellen, die im letzten Unterkapitel vorgestellt wurden. Die Ursache hierfür ist die Schichtqualität, welche sich aufgrund der beiden unterschiedlichen Beschichtungsmethoden, dem Spin-coating und dem Slot-die-coating, unterscheidet.

Generell sind die Leerlaufspannungen für alle durchkontaktierten Solarzellen wieder etwas höher als die Leerlaufspannungen der Referenzzellen. Die Kurzschlussstromdichte ist durch die geringere Abschattung ebenso wieder etwas größer bei den durchkontaktierten

Zellen, wobei die Zellen mit einer Ozonbehandlung davon ausgenommen sind.

Die dargestellten durchkontaktierten Zellen können in zwei Gruppen aufgeteilt werden. Die erste Gruppe besteht aus Zellen, die ohne Oberflächenbehandlung, mit Säure- oder Ozon-Behandlung hergestellt wurden. Die zweite Gruppe unterscheidet sich von der ersten dadurch, dass zusätzlich noch eine PEDOT:PSS Behandlung mit F010 durchgeführt wurde.

Die relativen Unterschiede der Ergebnisse innerhalb einer Gruppe, die sich aus der Verwendung unterschiedlicher Oberflächenbehandlungen ergeben, sind bei beiden Gruppen gleich.

Die zusätzliche PEDOT:PSS Behandlung führt generell zu niedrigeren Serienwiderständen und dadurch zu höheren Füllfaktoren und letztendlich zu höheren Effizienzen. Der Parallelwiderstand, die Leerlaufspannung und der Kurzschlussstrom werden durch die zusätzliche PEDOT:PSS Behandlung nicht beeinflusst. Ein zusätzlicher Passivierungseffekt kann durch das PEDOT:PSS folglich nicht beobachtet werden, jedoch wie erwartet und bei den Versuchen im letzten Unterkapitel ebenfalls beobachtet, eine Verringerung des Serienwiderstands. Die Verringerung des Serienwiderstands durch die PEDOT:PSS Behandlung fällt in diesem Fall jedoch deutlich geringer aus, da die Zellen ohne eine Oberflächenbehandlung bereits niedrige Werte aufweisen, ganz im Gegensatz zu den Ergebnissen die im letzten Unterkapitel gezeigt wurden. Offensichtlich werden die Innenflächen der Sacklöcher beim Spin-coating dicker mit PEDOT:PSS beschichtet als beim Slot-die-coating.

Die Säure-Behandlung führt zu einem niedrigeren Serienwiderstand. Es wurde erwartet, dass sich die Säure-Behandlung nicht auf den Serienwiderstand auswirkt, da angenommen wurde, dass die Säure die Oberfläche der Substratfolie im Lochinneren nicht verändert. Der Grund dafür, dass sich der Serienwiderstand dennoch verringert ist nicht bekannt. Der Parallelwiderstand ist vergleichbar mit dem der Zellen ohne Säure-Behandlung. Es ist keine Verbesserung der Passivierung erkennbar.

Die Zellen mit einer Ozon-Behandlung schneiden deutlich schlechter ab als die restlichen Zellen. Grund hierfür ist die geänderte Stanzrichtung bei diesen Experimenten. In Abbildung 7.12 sind Zellen nach dem Stanzen abgebildet. Das linke Bild zeigt den Normalfall, bei dem das Substrat und die Adhäsionsfolien auf der Vorder- und Rückseite, durch die Vorderseite gestanzt wurden. Bevor die Nadel auf das Substrat trifft wird die photoaktive Schicht durchtrennt.

Die für dieses Experiment hergestellten Zellen wurden durch die Rückseite perforiert. Im rechten Foto von Abbildung 7.12 sieht man, dass sich die Adhäsionsfolie um die Löcher herum von der photoaktiven Schicht abgelöst hat. Das Ozon oxidiert somit nicht nur die Lochinnenfläche, sondern auch die photoaktive Schicht in den Bereichen um die Löcher. Dies erklärt den niedrigeren Kurzschlussstrom. Höchst wahrscheinlich bedingen sich der schlechte Füllfaktor und der niedrige Parallelwiderstand ebenfalls durch die oxidierten Bereiche der photoaktiven Schicht.

Neben der Oberflächenbehandlung mit PEDOT:PSS, Säure und Ozon wurden auch Zellen hergestellt, bei denen eine PMMA Lösung durch die gestanzten Löcher der Zelle gepresst wurde. Dazu wurden Lösungen von PMMA mit einem Molekulargewicht von 120k in Aceton hergestellt. Lag die Konzentration bei 14 g/l oder höher, so verstopften die Löcher. Dies wurde nicht beobachtet wenn die Konzentration ≤ 7 g/l war. Der Parallelwiderstand und die Effizienz erhöhten sich durch die PMMA-Behandlung nicht. Der noch immer

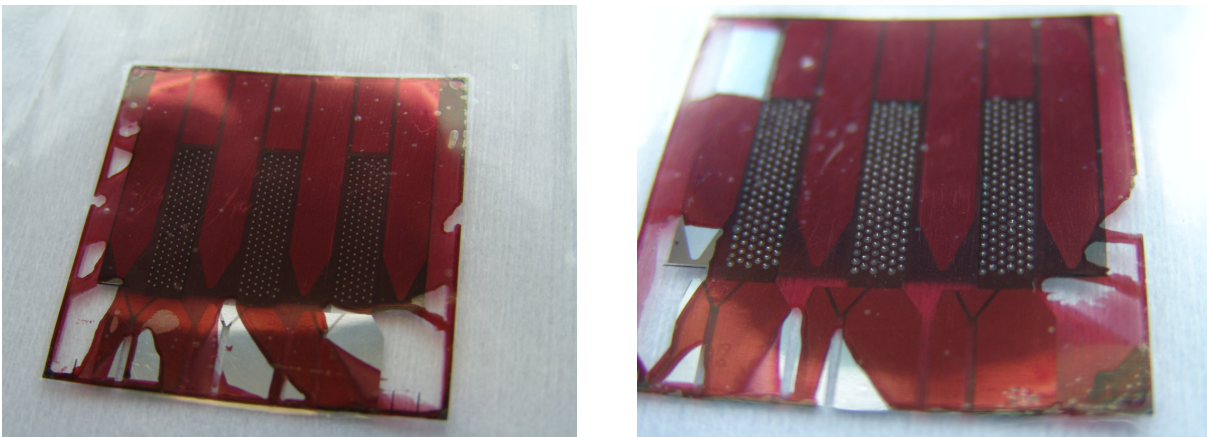


Abb. 7.12. Fotos von Zellen während der Herstellung mit Adhäsionsfolien auf der Vorder- und Rückseite nach dem Stanzen. Links: Stanzen durch die Vorderseite. Die Nadel trifft erst auf die photoaktive Schicht und dann auf das Substrat. Die gestanzte Adhäsionsfolie liegt flach auf der photoaktiven Schicht. Rechts: Stanzen durch die Rückseite. Die Nadel trifft erst auf das Substrat und dann auch die photoaktive Schicht. In den Bereichen um die gestanzten Löcher steht die Adhäsionsfolie von der photoaktiven Schicht ab und letztere ist somit nicht mehr vor den Auswirkungen von Oberflächenbehandlungen geschützt.

niedrigere Parallelwiderstand dieser durchkontaktierten Solarzellen im Vergleich zu den Referenzzellen mit Metallgitter bedingt sich folglich, entweder nicht durch einen Kontakt der Aluminiumelektrode und des PEDOT:PSS in der Durchkontaktierung, sondern beispielsweise durch Defekte in der photoaktiven Schicht. Eine weitere Möglichkeit ist, dass die PMMA-Behandlung nicht wie erwartet einen isolierenden Film um die Schnittfläche der Aluminiumelektrode bildete.

7.5 Zusammenfassung

Das Ziel der in diesem Kapitel beschriebenen Versuche war es einerseits den Serienwiderstand durch die Durchkontaktierungen zu verringern und/oder den Parallelwiderstand in der Durchkontaktierung hin zum metallischen Elektronenkontakt zu maximieren. Dazu wurde die Lochinnenfläche durch zusätzliches PEDOT:PSS oder PMMA beschichtet, sowie Ozon oder einer Säure ausgesetzt.

Damit diese Oberflächenbehandlungen keine Beschädigung an der Zelle verursachen konnten, wurden Versuche unternommen eine geeignete selbstausrichtende Schutzfolie zu finden. Am geeignetsten erwies sich eine Adhäsionsfolie, die auf der photoaktiven Schicht haftet und mitgestanzt wurde, sodass die Löcher durch das Substrat und durch die Schutzfolie zwangsläufig übereinander lagen. Die Haftung erwies sich als ausreichend gut um die Zelle zu schützen, wobei die Folie nach der Oberflächenbehandlung der Lochinnenflächen rückstandsfrei und ohne die Zelle zu beschädigen entfernt werden konnte.

Die Oberflächenbehandlungen wurden an zwei verschiedenen Zelltypen getestet. Was die Minimierung des Serienwiderstands durch die Durchkontaktierungen betrifft, erwies sich die zusätzliche Beschichtung mit PEDOT:PSS in beiden Fällen als am effektivsten.

Der effektive Serienwiderstand verringerte sich im Vergleich zu durchkontaktierten Zellen ohne Oberflächenbehandlung und damit erhöhte sich auch die Effizienz. Eine zusätzliche Behandlung mit Ozon führte zu keiner weiteren Verringerung.

Der effektive Parallelwiderstand zwischen der Durchkontaktierung und der Aluminiumelektrode vergrößerte sich durch keine der Oberflächenbehandlungen. Entweder führte weder das PEDOT:PSS, die Säure noch das Ozon zu einer Verbesserung der Passivierung der Aluminiumoberfläche und die Beschichtung mit PMMA zu keiner geschlossenen Isolationsschicht, oder diese Behandlungen führten zwar zu einer Erhöhung des Widerstands, der positive Effekt auf die Zelle wurde jedoch verdeckt durch den hohen Serienwiderstand, der die Zellcharakteristika möglicherweise viel stärker beeinflusste.

Nachdem sich die PEDOT:PSS Behandlung als am wirksamsten herausstellte, wird im Weiteren nur noch diese Oberflächenbehandlung verwendet.

Trotz der Erfolge, was die Verringerung des Serienwiderstands angeht, lag die Effizienz der optimierten durchkontaktierten Solarzellen immer noch hinter den Referenzzellen. Sowohl der effektive Serienwiderstand war höher als auch der effektive Parallelwiderstand niedriger. Weiterführende Untersuchungen der Ursachen für die parasitären Widerstände sind notwendig.

8 Serienwiderstandsbestimmung durch Vergleich von Modell und Experiment

Bei vielen Methoden den Serienwiderstand zu bestimmen [150], ist es nur möglich eine Superposition der verschiedenen Serienwiderstände in der Zelle zu ermitteln. Dies gilt auch für den, aus diesem Grund als „effektiver Serienwiderstand“ bezeichneten Wert, der durch lineares Fitten der JV-Kurve im ersten Quadranten erhalten wird und in dieser Arbeit herangezogen wurde um verschiedene Solarzellen miteinander zu vergleichen. Der Wert setzt sich aus dem Transportwiderstand durch die photoaktive Schicht, dem verteilten Widerstand der PEDOT:PSS Schicht auf der photoaktiven Schicht und dem Serienwiderstand zusammen, um einige und wahrscheinlich auch die dominierenden Anteile zu nennen.

Um eine Aussage über die Gewichtung der verschiedenen Serienwiderstände zu treffen, reicht es nicht aus eine einzelne JV-Kurve zu analysieren. Es muss der Einfluss der verschiedenen Serienwiderstände auf den effektiven Serienwiderstand variiert werden.¹

Abbildung 8.1 zeigt den effektiven Serienwiderstand, der durch lineare Regression (im Bereich 0,8 V-1 V) von JV-Kurven bestimmt wurde, die mit Hilfe des in Kapitel 3 ab Seite 31 vorgestellten Solarzellen-Modells berechnet wurden. Der effektive Widerstand ist in Abhängigkeit vom Abstand zwischen benachbarten Durchkontaktierungen aufgetragen. In Abbildung 8.1 sind Kurven abgebildet, die mit verschiedenen Werten für den Serienwiderstand der Durchkontaktierungen und für den Transportwiderstand berechnet wurden. Letzterer ist eigentlich von der Ladungsträgerkonzentration abhängig. Je höher die Konzentration ist, desto niedriger ist der Transportwiderstand. Der Einfachheit halber wurde er im Modell allerdings als ohmscher Widerstand angenommen.

Ein höherer Transportwiderstand führt unabhängig vom Abstand der Durchkontaktierungen zu einem höheren effektiven Serienwiderstand. Bei einer Zunahme des Serienwiderstand durch die Durchkontaktierungen nimmt der effektive Serienwiderstand bei größeren Abständen zwischen den Durchkontaktierungen stärker zu.

Ein höherer Serienwiderstand der Durchkontaktierungen wirkt sich bei größeren Abständen zwischen den Durchkontaktierungen stärker auf den effektiven Serienwiderstand aus als bei kleineren, da die Dichte der Durchkontaktierungen geringer ist und der Gesamtstrom durch weniger Durchkontaktierungen auf die Rückseitenelektrode transferiert werden muss. Der höhere Strom durch die Durchkontaktierungen führt zu einem höheren Spannungsabfall an den Serienwiderständen durch die Löcher. Folglich nimmt die Steigung

¹Dieses Kapitel wurde (in Auszügen) bereits im „peer-reviewed“ Journal *Solar Energy Materials & Solar Cells* veröffentlicht: [135]

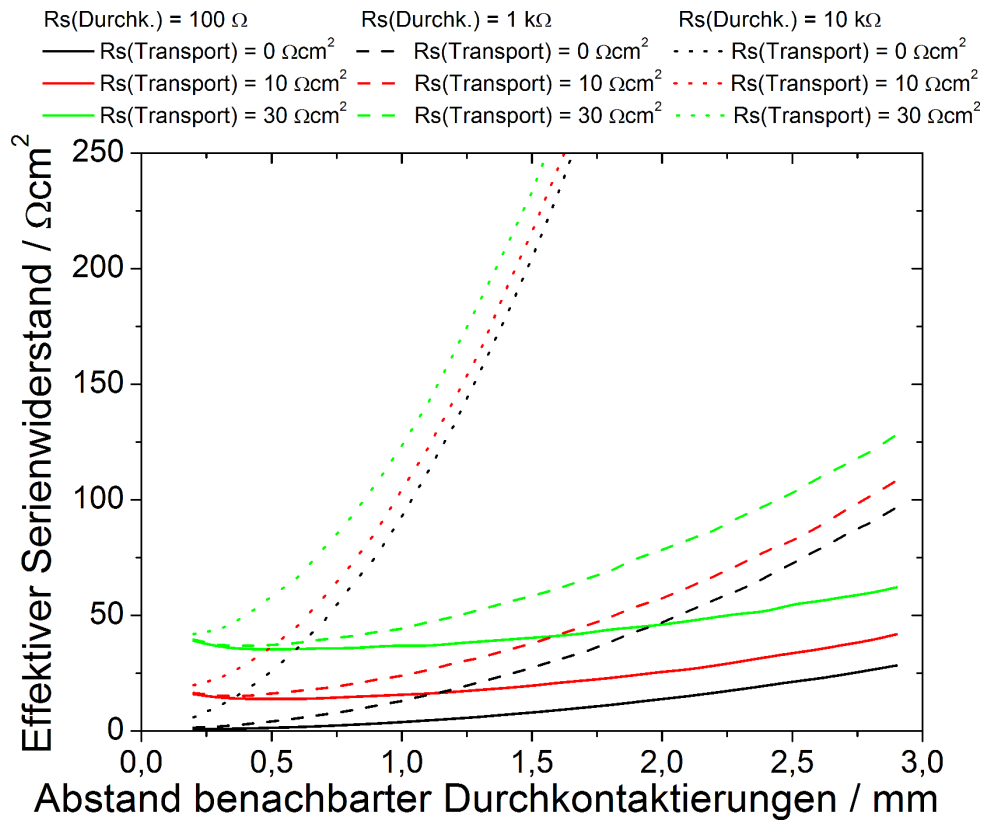


Abb. 8.1. Aus modellierten JV-Kurven berechnete effektive Serienwiderstände in Abhängigkeit vom Abstand zwischen den Durchkontaktierungen. Eine Erhöhung des Transportwiderstands führt zu einem Offset unabhängig vom Abstand benachbarter Durchkontaktierungen. Für höhere Serienwiderstände durch die Durchkontaktierungen nimmt die Steigung der Kurven zu. Dieser Widerstand wirkt sich bei größeren Abständen stärker auf den gesamten effektiven Serienwiderstand aus.

der Kurven in Abbildung 8.1 für größere Serienwiderstände der Durchkontaktierungen zu. Ein höherer Transportwiderstand führt zu einem höheren effektiven Serienwiderstand. Wie stark sich der Transportwiderstand auf den effektiven Serienwiderstand auswirkt, ändert sich mit dem Flächenanteil der aktiven Fläche, da der effektive Serienwiderstand auf die Gesamtfläche bezogen wird. Der Anteil der aktiven Fläche ändert sich durch den unterschiedlichen Abstand der Durchkontaktierungen jedoch kaum. Der Flächenverlust durch die Durchkontaktierungen bleibt gering. Somit kann die Auswirkung des Transportwiderstands auf den gesamten effektiven Serienwiderstand als unabhängig vom Abstand der Durchkontaktierungen betrachtet werden.

Der Einfluss des Serienwiderstands der PEDOT:PSS Schicht auf den effektiven Serienwiderstand ist vergleichsweise klein. Für die Berechnung der in Abbildungen 8.2 gezeigten Kurven wurde die PEDOT:PSS Schichtdicke um $\pm 20\%$ variiert. Bei einem Abstand von 2 mm zwischen den Durchkontaktierungen beträgt der Unterschied zwischen dem niedrigsten und dem höchsten Wert lediglich 7%. Die PEDOT:PSS Schichtdicke kann im Experiment zudem gut kontrolliert werden, verglichen mit dem Transport- oder Serienwiderstand der Durchkontaktierung.

Um den Einfluss des Parallelwiderstands auf den effektiven Serienwiderstand zu klären

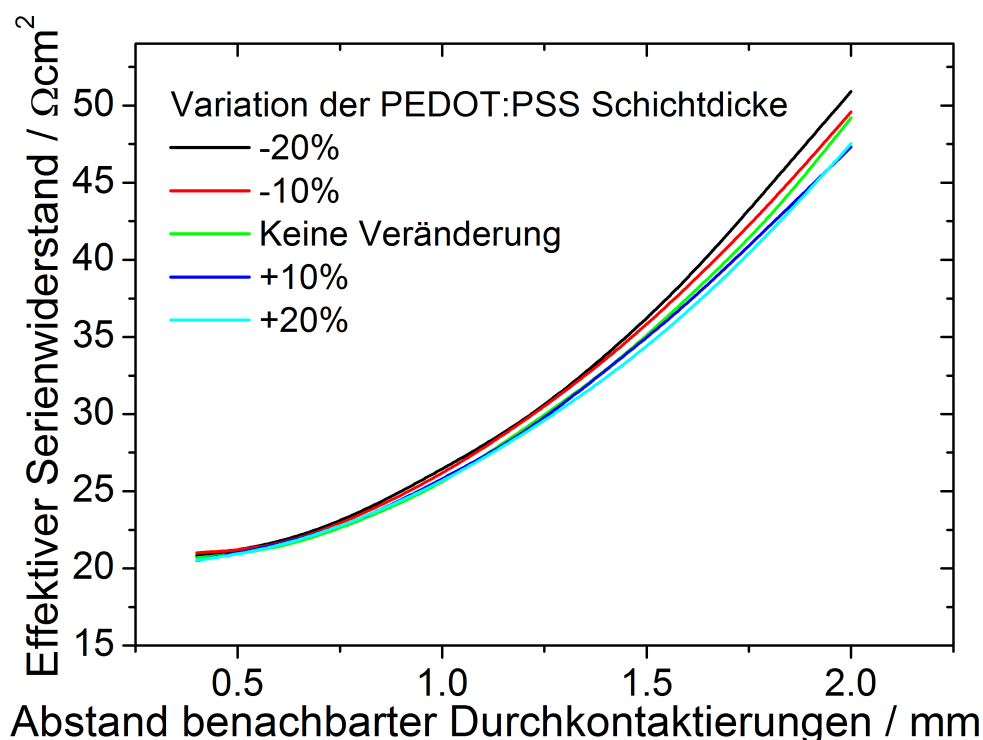


Abb. 8.2. Auswirkung von Abweichungen in der PEDOT:PSS Schichtdicke auf den effektiven Serienwiderstand in Abhängigkeit vom Abstand benachbarter Durchkontaktierungen.

wurden Kurven berechnet, bei denen neben den in Abbildung 8.1 gezeigten Werten für den Serienwiderstand der Durchkontaktierungen und für den Transportwiderstand auch der Parallelwiderstand der Durchkontaktierungen ($1\text{ M}\Omega$, $100\text{ k}\Omega$, $10\text{ k}\Omega$) sowie der Parallelwiderstand der photoaktiven Schicht ($\text{inf.}\Omega$, $500\Omega\text{cm}^2$, $300\Omega\text{cm}^2$) variiert wurde. Es zeigte sich, dass der Einfluss dieser Widerstände auf den effektiven Serienwiderstand vernachlässigbar ist.

Nachdem sich der Transportwiderstand und der Serienwiderstand der Durchkontaktierungen unterschiedlich auf die Kurvenform des effektiven Serienwiderstands in Abhängigkeit vom Abstand der Durchkontaktierungen auswirken, ist der Vergleich von experimentell bestimmten Werten und modellierten Kurven möglich. Diese Methode wird in den folgenden Abschnitten verwendet, um beide Serienwiderstände abzuschätzen und verschiedene durchkontaktierte Zelltypen miteinander zu vergleichen.

8.1 Zellen mit zwei Substraten und PEDOT:PSS-Behandlung (Slot-die-coating)

Um den Serienwiderstand der Durchkontaktierungen und den Transportwiderstand zu bestimmen wurden durchkontaktierte Solarzellen mit unterschiedlichen Abständen zwischen den Durchkontaktierungen hergestellt. Der Herstellungsprozess entspricht weitgehend dem, der in Kapitel 7.3 diskutierten Zellen. Die organischen Schichten wurden durch Slot-die-coating aufgebracht, es wurde eine PEDOT:PSS Behandlung durchgeführt, wobei

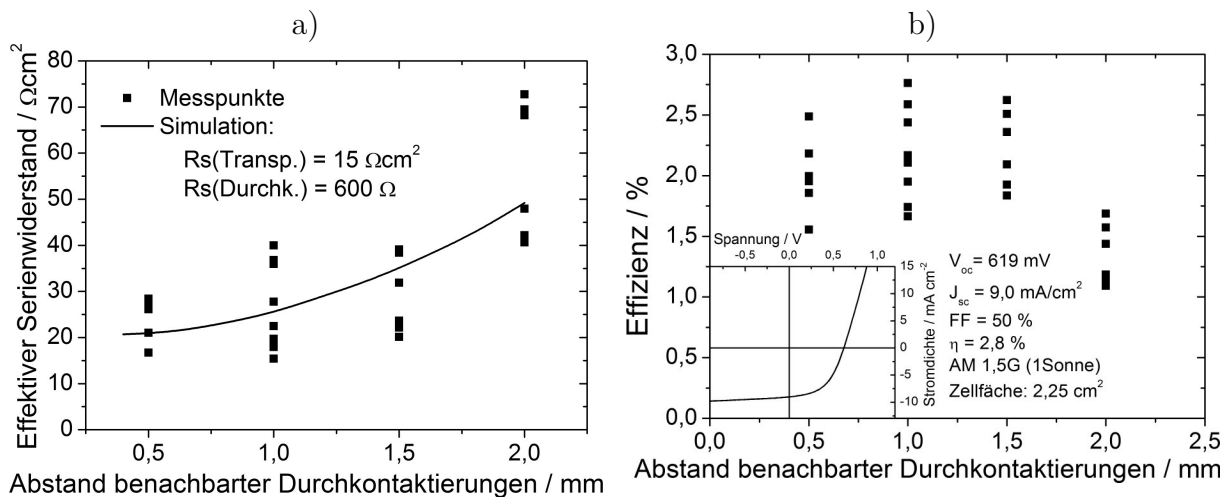


Abb. 8.3. Charakteristika von durchkontaktierten Zellen bei denen die Slot-die-coating Technik zum Beschichten verwendet wurde und eine PEDOT:PSS Behandlung durchgeführt wurde. a) Vergleich von experimentell bestimmten und modellierten Werten für den effektiven Serienwiderstand. b) Effizienz der durchkontaktierten Solarzellen in Abhängigkeit vom Abstand zwischen den Durchkontaktierungen und JV-Kurve der effizientesten Zelle.

Adhäsionsfolien zum Schutz der Zelle verwendet wurden. Anstatt von F010 PEDOT:PSS wurde allerdings AGFA 15-2 für die Beschichtung und die Oberflächenbehandlung verwendet.

Der linke Graph in Abbildung 8.3 zeigt den effektiven Serienwiderstand der mit unterschiedlichen Abständen zwischen Durchkontaktierungen hergestellten Zellen, sowie eine der Modellierung entstammende Kurve. Die Widerstände wurden in der Simulation so angepasst, dass die modellierte Kurve zu den experimentell bestimmten Werten passt. Es ergibt sich ein Transportwiderstand von $15 \Omega\text{cm}^2$ und ein Serienwiderstand der Durchkontaktierungen von 600Ω .

Beide Werte sind sehr hoch. Wie auf Seite 65 angesprochen wurde, liegt der Zielwert für den Serienwiderstand der Durchkontaktierungen bei $<100 \Omega$. Der effektive Serienwiderstand und damit die Überlagerung aller Serienwiderstände von invertierten Zellen mit Metallgitter bewegt sich laut Abbildung 7.9 im Bereich zwischen $2,5 \Omega$ und 5Ω und damit unter dem Wert des Transportwiderstands.

Die Zelleffizienz der präsentierten Zellen leidet nicht nur durch den hohen Serienwiderstand der Durchkontaktierungen, sondern auch durch einen hohen Widerstand in der photoaktiven Schicht selbst.

Rechts in Abbildung 8.3 ist die Effizienz der Zellen mit unterschiedlichen Abständen zwischen den Durchkontaktierungen gezeigt. Die höchste Effizienz weisen Zellen mit einem Abstand von 1 mm auf. Weiterhin ist die JV-Kurve der besten Zelle abgebildet, welche eine Effizienz von $2,8 \%$ hat. Die Streuung der Effizienz, des effektiven Serienwiderstands und der restlichen charakteristischen Werte ist groß. Die mittlere Effizienz liegt im Bereich von ca. $2,2 \%$. Die Leerlaufspannung und der Kurzschlussstrom entsprechen den Erwartungen, nur der Füllfaktor drückt die Effizienz.

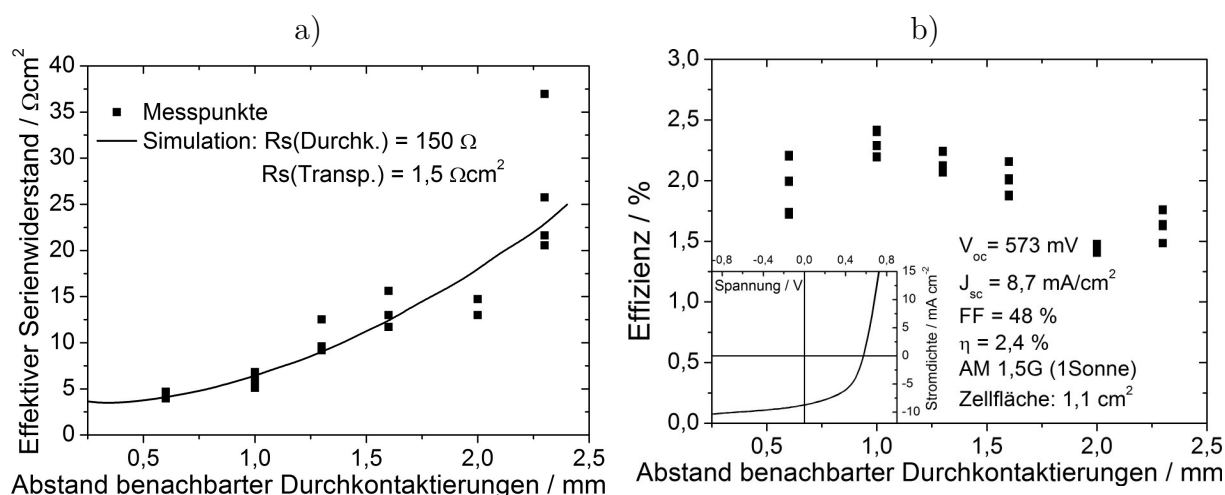


Abb. 8.4. Charakteristika von durchkontaktierten Zellen bei denen mittels Spin-coating beschichtet wurde. In diesem Zellaufbau wird nur ein Substrat verwendet. a) Vergleich von experimentell bestimmten und modellierten Werten für den effektiven Serienwiderstand. b) Effizienz der durchkontaktierten Solarzellen in Abhängigkeit vom Abstand zwischen den Durchkontaktierungen und JV-Kurve der effizientesten Zelle.

8.2 Zellen mit einem Substrat und PEDOT:PSS-Behandlung

Die in diesem Abschnitt gezeigten Daten stammen von Zellen, die auf die gleiche Weise wie die in Abschnitt 7.4 beschriebenen Zellen hergestellt wurden. Sie bestanden aus nur einem und nicht zwei Substraten, die organischen Schichten wurden durch Spin-coating erzeugt und es wurde eine PEDOT:PSS Behandlung mit F010 durchgeführt.

Abbildung 8.4 zeigt links den effektiven Serienwiderstand und rechts die Zelleffizienz in Abhängigkeit vom Abstand der Durchkontaktierungen. Die Abschätzung der Serienwiderstände ergibt einen Transportwiderstand von $1,5 \Omega\text{cm}^2$ und einen Widerstand der Durchkontaktierungen von 150Ω . Letzterer Wert liegt nahe am Zielwert von 100Ω pro Durchkontaktierung und auch der Transportwiderstand ist sehr niedrig. Die maximale Zelleffizienz liegt trotz des niedrigen Serienwiderstände bei nur $2,4 \%$ und die mittlere Effizienz im Bereich von $2,3 \%$. Wie man im dritten Quadranten der ebenfalls abgebildeten JV-Kurve erkennen kann ist der Parallelwiderstand niedrig, was zu der generell niedrigen Effizienz führt. Die Streuung der Werte ist bei diesem Batch Zellen sehr gering. Die Variation zwischen verschiedenen Batches ist jedoch relativ hoch, so tritt das Problem mit dem niedrigen Parallelwiderstand nicht generell auf. Dieses ist folglich nicht mit der Art des Zellaufbaus an sich verknüpft. Die Untersuchungen zur Ursache für den niedrigen Parallelwiderstand werden in Kapitel 11 ab Seite 119 diskutiert.

Abbildung 8.5 zeigt die JV-Kurve einer Zelle, die in derselben Weise hergestellt wurde aus einer anderen Versuchsreihe. Der Abstand zwischen den Durchkontaktierungen beträgt 1 mm . Der Einfluss der parasitären Widerstände ist gering genug um einen Füllfaktor von 59% zu erlauben. Der Wert ist vergleichbar mit dem von invertierten Zellen mit Metallgitter.

Dieser Zellaufbau erweist sich somit als vielversprechend.

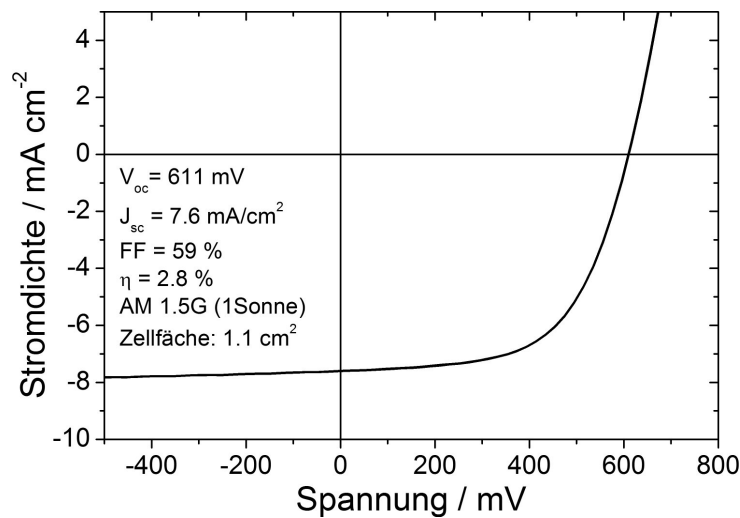


Abb. 8.5. JV-Kurve der durchkontaktierten Zelle mit dem bisher höchsten Füllfaktor von 59 %

8.3 Zellen mit zwei Substraten und mit/ohne Tintenstrahlbedrucken der Durchkontaktierungen

Bei einem weiterentwickelten Zellaufbau werde die Sacklöcher durch Tintenstrahl-Drucken zusätzlich mit PEDOT:PSS gefüllt. Der Herstellungsprozess folgt dem in Kapitel 4 beschriebenen Ablauf. Die organischen Schichten wurden mittels Spin-coating aufgebracht, es wurde keine Oberflächenbehandlung angewandt. Die Zellen wurden vor und nach dem Bedrucken der Durchkontaktierungen mit PEDOT:PSS vermessen.

Zum Drucken wurde ein Dimatix 2800 verwendet. Dieses Gerät wurde speziell für den Forschungs- und Entwicklungsbereich entwickelt. Es nutzt Einwegdruckköpfe, sodass für jede Tinte ein eigener Druckkopf verwendet wird. Die Druckköpfe (DMC-11610) haben 16 in einer Reihe angeordnete Düsen, mit einem typischen Tröpfchen-Volumen von 10 pL. Das PEDOT mit der Bezeichnung Orgacon IJ-1005 stammt von der Firma AGFA und wurde speziell zum Zwecke des Tintenstrahl-Druckens entwickelt.

Die Einstellungen des Druckers wurden Anleitungen entnommen, die von AGFA bereitgestellt wurden. Mit der im Drucker eingebauten Kamera kann die Tropfenbildung beobachtet werden. Die vorgeschlagenen Einstellungen erwiesen sich als gut, die Parameter wurden nicht verändert. Die Beschleunigungsspannung beträgt 30,5 V bei einer Feuerrate von 5 kHz.

Der Tisch wurde während des Druckens auf einer Temperatur von 35°C gehalten, während der Druckkopf ungeheizt blieb. Der Abstand zwischen Druckkopf und Probe betrug 300 µm. Es wurde ein Abstand von 20 µm zwischen den Tropfen gewählt, was laut Anleitung eine Drehung des Druckkopfes auf 4,5° erfordert.

Mit Matlab wurde eine Bitmap mit dem Druckmuster erzeugt, mit dessen Hilfe kreisförmige Flächen mit einem Durchmesser von 200 µm auf die Löcher mit einem Durchmesser von 100 µm gedruckt werden konnten. Dabei wurden 10 Schichten aufgetragen.

Um das Druckbild möglichst gut auf die Probe auszurichten, wurde der Abstand zwischen

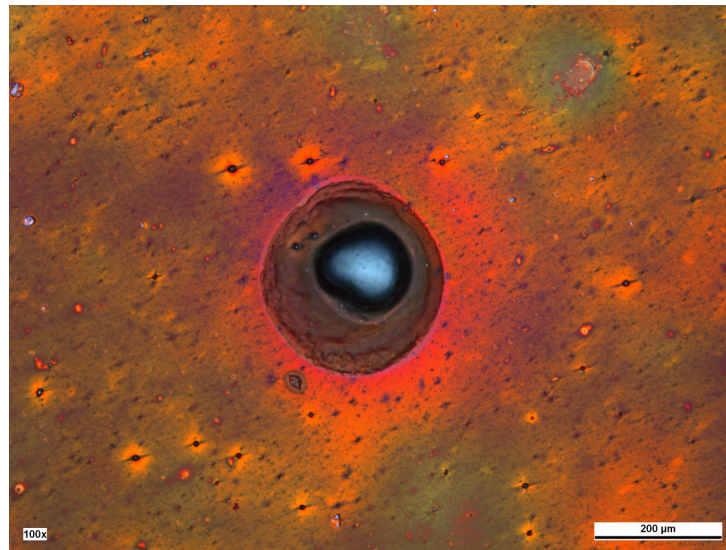


Abb. 8.6. Mikroskopaufnahme einer mit PEDOT:PSS bedruckten Durchkontaktierung. Das Loch mit 100 μm Durchmesser wurde genau von dem gedruckten Kreis (Durchmesser 200 μm) getroffen. Das Loch ist besonders an den Lochinnenflächen dick mit PEDOT:PSS beschichtet.

der Kamera und dem Düsenkopf exakt bestimmt. Ebenso wurde der Winkel korrigiert um den die Probe nicht parallel zu den Achsen der Maschine ausgerichtet war.

Wie der Mikroskop-Aufnahme einer bedruckten Durchkontaktierung in Abbildung 8.6 zu entnehmen ist, funktionierte die Ausrichtung des Druckbilds sehr gut.

Das PEDOT:PSS ist nicht verlaufen. Es ist an der Schnittfläche durch das obere Substrat besonders dick, während das Metall im Zentrum des Sacklochs durchscheint. Dies wirkt sich günstig auf die Leitfähigkeit zwischen dem PEDOT:PSS auf der photoaktiven Schicht und der Rückelektrode aus.

Die Zellcharakteristika sind in den Abbildungen 8.7 gezeigt.

Der Serienwiderstand der Durchkontaktierungen verringert sich durch das Drucken von 500 Ω auf 150 Ω , während sich der Transportwiderstand wie zu erwarten nicht ändert und bei einem Wert von 3 $\Omega \text{ cm}^2$ bleibt.

Trotz der guten Ergebnisse was die Serienwiderstände betrifft, sind die Effizienzen der Zellen sowohl vor als auch nach dem Bedrucken der Sacklöcher niedrig. Sie ändert sich kaum. Die erwartete Verbesserung des Füllfaktors durch den niedrigeren Serienwiderstand ist sehr gering. Möglicherweise ist der generell niedrige Parallelwiderstand die Ursache. Man könnte erwarten, dass sich durch das Bedrucken der Durchkontaktierungen der Kurzschlussstrom verringert, da ein Teil der photoaktiven Schicht um die Durchkontaktierungen herum durch das dicke PEDOT:PSS abgeschattet werden. Wie dem Graphen zu entnehmen ist, geschieht allerdings genau das Gegenteil. Der Grund hierfür ist die Reduktion des Serienwiderstands. Auch wenn im Kurzschluss keine Spannung an der Zelle anliegt, muss die Zelle genügend Spannung liefern um den Spannungsabfall über dem Serienwiderstand zu kompensieren. Damit eine Solarzelle eine Spannung liefern kann, muss sich die Ladungsträgerdichte in der Zelle erhöhen (Aufspaltung der quasi-Fermi-Niveaus). Diese höhere Ladungsträgerdichte führt zu einer höheren Rekombinationsrate, wodurch

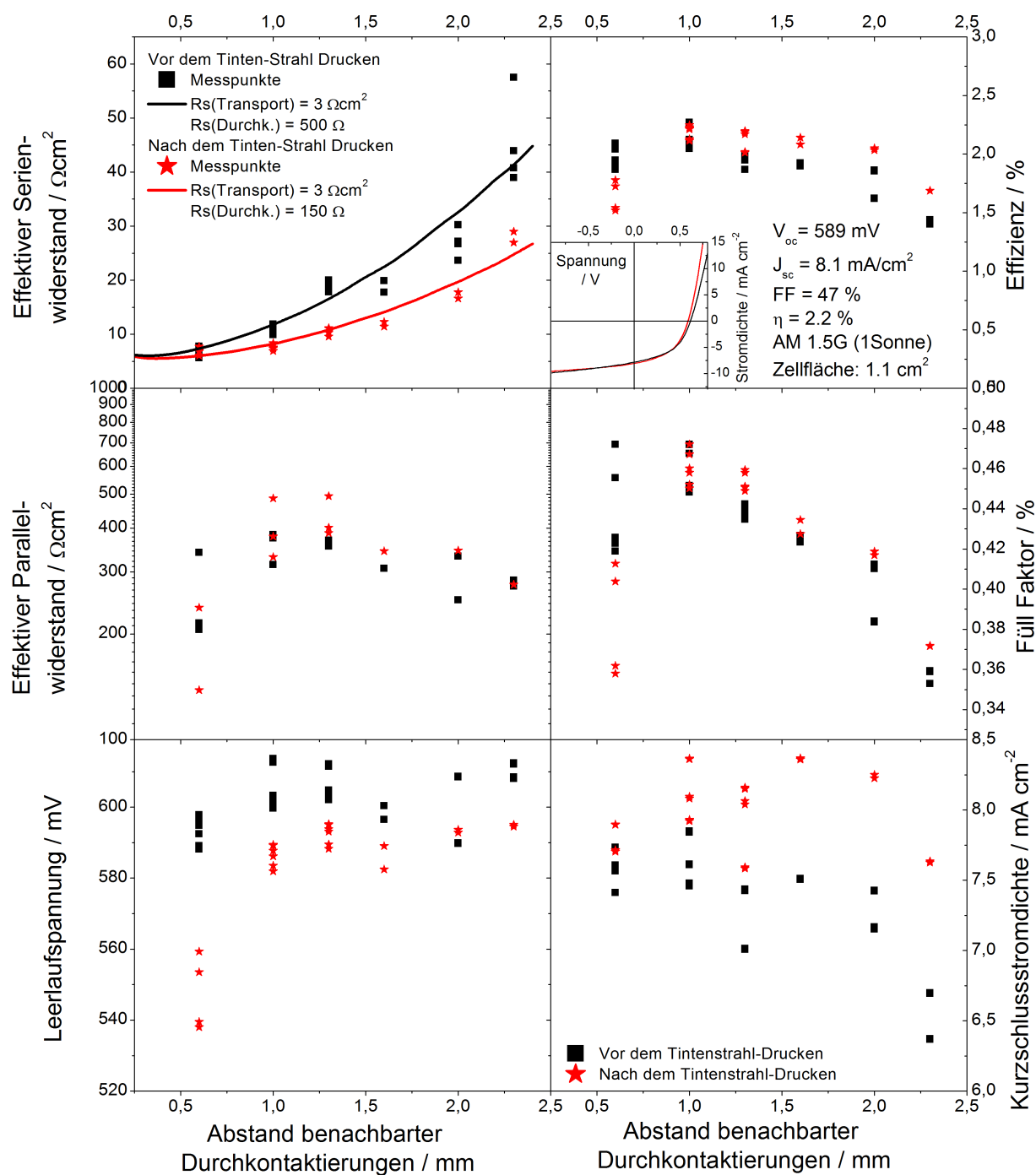


Abb. 8.7. Charakteristika von durchkontaktierten Zellen, bei denen die organischen Schichten durch Spin-coating aufgebracht wurden. In Schwarz sind die Ergebnisse gezeigt bevor die Durchkontaktierungen mittels Tintenstrahl-Drucken mit PEDOT:PSS gefüllt wurden und in Rot die Ergebnisse nach dem Drucken.

sich der Kurzschlussstrom verringert. Je niedriger der Serienwiderstand, desto geringer ist die Reduktion des Kurzschlussstroms. Dieser Effekt gleicht offensichtlich den Verlust durch die Verschattung aus.

Die Leerlaufspannung verringert sich durch das Bedrucken mit PEDOT:PSS was einen weiteren Grund für die nur geringe Effizienz-Verbesserung darstellt. Man kann spekulieren, dass dies in einer Weise mit der Verringerung des Serienwiderstands zu tun hat, sodass der Stromverlust über den Parallelwiderstand erhöht wird. Eine weitere Möglichkeit ist, dass die Zellen zwischen den beiden Messungen degradiert sind. Zum Bedrucken waren die Zellen für ca. 8h dem Wasser und Sauerstoff in der Umgebungsluft ausgesetzt bevor sie wieder in eine Stickstoffatmosphäre transferiert und erneut getempert wurden.

8.4 Zusammenfassung

Auf der Suche nach den effizienzlimitierenden Ursachen in durchkontaktierten Solarzellen wurde eine Methode entwickelt, den Serienwiderstand der Durchkontaktierungen vom Transportwiderstand zu trennen.

Hierzu wird der effektive Serienwiderstand durch lineare Regression an experimentell gemessenen JV-Kurven mit dem von modellierten JV-Kurven verglichen. Betrachtet man den effektiven Serienwiderstand modellierter Solarzellen in Abhängigkeit vom Abstand zwischen den Durchkontaktierungen, so zeigen sich die unterschiedlichen Auswirkungen der Serienwiderstände. Der Einfluss des Transportwiderstands auf den effektiven Serienwiderstand ist unabhängig vom Abstand der Durchkontaktierungen und führt somit zu einem Offset. Der Einfluss des Serienwiderstands der Durchkontaktierungen vergrößert sich mit dem Abstand der Durchkontaktierungen. Die Steigung der Kurven in einem Graphen, bei dem der effektive Serienwiderstand gegen den Abstand der Durchkontaktierungen aufgetragen ist, nimmt mit höheren Serienwiderständen zu.

Aus dem Vergleich von Experiment und Modellierung können Werte für den Transportwiderstand $R_s(\text{Transp.})$ und den Serienwiderstand der Durchkontaktierungen $R_s(\text{Durchk.})$ abgeschätzt werden.

Die Methode wurde auf verschiedene Zelltypen angewandt. Durchkontaktierte Solarzellen bei denen die organischen Schichten durch Slot-die-coating erzeugt wurden und eine PEDOT:PSS-Behandlung durchgeführt wurde, zeigten hohe Werte von $R_s(\text{Durchk.}) = 600 \Omega$ und $R_s(\text{Transp.}) = 15 \Omega\text{cm}^2$.

Zellen mit nur einem Substrat, die durch Spin-coating beschichtet wurden und bei denen ebenfalls eine PEDOT:PSS Behandlung durchgeführt wurde, zeigten sehr viel niedrigere Werte von $R_s(\text{Durchk.}) = 150 \Omega$ und $R_s(\text{Transp.}) = 1,5 \Omega\text{cm}^2$.

Der letzte Zelltyp, auf den die Methode angewandt wurde, ist dem Ersten ähnlich mit dem Unterschied, dass keine PEDOT:PSS Behandlung durchgeführt wurde und die organischen Schichten durch Spin-coating hergestellt wurden. Es ergaben sich Werte von $R_s(\text{Durchk.}) = 500 \Omega$ und $R_s(\text{Transp.}) = 3 \Omega\text{cm}^2$. Durch das folgende Tintenstrahl-Bedrucken der Durchkontaktierungen mit PEDOT:PSS welches die Leitfähigkeit durch diese verbessert, verringerte sich $R_s(\text{Durchk.})$ auf 150Ω , während der Transportwiderstand gleich blieb. Sowohl die Zellen mit nur einem Substrat als auch die Zellen bei denen die Durchkontaktierungen durch Tintenstrahldrucken gefüllt wurden, hatten beide niedrige Serienwiderstände der Durchkontaktierungen, welche nahe am angestrebten Wert von

100 Ω lagen. Der Parallelwiderstand war jedoch in beiden Fällen niedrig. Die Herstellung des Zelltyps bei dem das Tintenstrahldrucken zum Einsatz kommt, kann in einem Rolle-zu-Rolle Prozess umgesetzt werden.

In allen untersuchten Fällen lag die optimale Effizienz bei einem Abstand der Durchkontaktierungen von 1 mm. Dieser entspricht dem generell verwendeten Wert.

9 Charakterisierung organischer Solarzellen durch die Suns- V_{OC} Methode

Die Suns- V_{OC} Methode ist eine Charakterisierungstechnik, die es ermöglicht Informationen über den Serienwiderstand einer Zelle zu gewinnen.

Die zu testende Zelle oder Modul wird mit einem Blitz beleuchtet, dessen Intensität vergleichsweise langsam abnimmt. Die Leerlaufspannung und die Lichtintensität werden währenddessen gemessen. Zweck ist es eine pseudo-Stromdichte-Spannungs Kennlinie aufzunehmen, die nur die Generations- und Rekombinationsprozesse widerspiegelt, jedoch frei vom Einfluss vom Transportwiderstand und dem Serienwiderstand der Verschaltung ist. Um diese zu erhalten, wird die Lichtintensität mit einer implizierten Stromdichte assoziiert.

Die Suns- V_{OC} Methode wurde im Jahr 2000 von Sinton und Cuevas eingeführt [151] und basiert auf der J_{SC} - V_{OC} Methode von Wolf und Rauschenbach [152]. Sie entwickelte sich zu einer weitverbreiteten Charakterisierungsmethode im Bereich der anorganischen Photovoltaik [150, 153–156].

Im Folgenden wird die Suns- V_{OC} Methode erklärt. Es werden die Annahmen, welche für anorganische Solarzellen getroffen werden, auf ihre Anwendbarkeit auf organischen Solarzellen geprüft. Zunächst wird der Zusammenhang zwischen Beleuchtungsintensität und impliziertem Strom in Anlehnung an die Arbeit von Sinton et al. [151] hergestellt. Dabei wird angenommen, dass die Rekombinationsprozesse so schnell ablaufen im Vergleich zur Änderung der Lichtintensität, dass der Prozess als quasi-stationär betrachtet werden kann. Falls die Lebensdauer der Ladungsträger sehr lange ist, muss die generell gültige Analysemethode verwendet werden, die von Kerr et al. [157] eingeführt wurde und auf der Arbeit von Nagel et al. [158] basiert. Anschließend wird der Einfluss kapazitiver Effekte auf Suns- V_{OC} Messungen angesprochen in Anlehnung an den Artikel von Cuevas et al. [159]. Zuletzt wird die Anwendbarkeit der Methode auf organische Solarzellen experimentell geprüft und eine invertierte Zelle mit Metallgitter sowie eine durchkontaktierte Zelle charakterisiert.¹

¹Dieses Kapitel wurde (in Auszügen) bereits im „peer-reviewed“ Journal *IEEE Journal of Photovoltaics* veröffentlicht: [160]

9.1 Rekapitulation der theoretischen Grundlagen und Überprüfung der Anwendbarkeit auf organische Solarzellen

Die Kontinuitätsgleichung verknüpft die Generations- und Rekombinationsrate sowie den Transport und die Anreicherung oder Verarmung von Ladungsträgern miteinander. Für Elektronen bzw. Löcher gilt:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Delta n_e(x, t)}{\partial t} &= G(x, t) - R(x, t) + \frac{1}{q} \frac{\partial J_e(x, t)}{\partial x} \\ \frac{\partial \Delta n_h(x, t)}{\partial t} &= G(x, t) - R(x, t) - \frac{1}{q} \frac{\partial J_h(x, t)}{\partial x}\end{aligned}\quad (9.1)$$

Die Überschussladungsträgerdichte von Elektronen bzw. Löchern $\Delta n_{e,h}$ beschreibt die Dichte der durch Beleuchtung erzeugten Ladungsträger. G ist die Generationsrate und R die Rekombinationsrate der Überschussladungsträger. q ist die Elementarladung und $J_{e,h}$ die Stromdichte von Elektronen bzw. Löchern. Ein Ungleichgewicht zwischen Generation, Rekombination und Transport wird durch eine Anreicherung oder Verarmung von Ladungsträgern ausgeglichen.

Im stationären Fall ändert sich die Ladungsträgerdichte nicht über die Zeit. Es ergibt sich:

$$\begin{aligned}-\frac{1}{q} \frac{dJ_e(x)}{dx} &= G(x) - R(x) \\ \frac{1}{q} \frac{dJ_h(x)}{dx} &= G(x) - R(x)\end{aligned}\quad (9.2)$$

Es wird die Konvention eingehalten, bei der der Strom durch eine Diode in Vorwärtsrichtung ein positives Vorzeichen trägt. Fließt ein positiver Strom durch eine Solarzelle mit der Dicke d dann werden bei $x = 0$ Löcher und bei $x = d$ Elektronen in die Zelle injiziert. Die Summe aus Elektronen- und Lochstromdichte entspricht an jedem Ort der Zelle der Gesamtstromdichte J . Am Elektronen-(Loch-) Kontakt ist die Loch-(Elektronen-) Stromdichte gleich Null. ($J_e(0) = 0$; $J_e(d) = J$; $J_h(0) = J$; $J_h(d) = 0$). Die Integration von Gleichung 9.2 liefert sowohl bei der Betrachtung der Elektronen als auch der Löcher zum gleichen Ausdruck für die Gesamtstromdichte J :

$$\begin{aligned}-\frac{1}{q} \int_0^d \frac{dJ_e(x)}{dx} dx &= \int_0^d [G(x) - R(x)] dx \\ -\int_0^J dJ_e(x) &= \left(\frac{1}{d} \int_0^d G(x) dx - \frac{1}{d} \int_0^d R(x) dx \right) qd \\ J &= (R_{av.} - G_{av.} |_{1\text{Sonne}}) qd\end{aligned}\quad (9.3)$$

Da die Generationsrate in der Regel räumlich inhomogen ist und somit auch die Rekombination, werden im Weiteren Durchschnittswerte verwendet, entsprechend der Arbeit von Nagel et al. [158].

Die Suns- V_{OC} Messung wird im weiteren Verlauf mit einer Standard JV-Messung bei einer Sonne (AM1.5G, 1000 W/m^2) verglichen. Daher wird die mittlere Generation in Gleichung 9.3 auf die Generation bei einer Sonne gesetzt.

Falls die Rekombination bei Kurzschlussbedingungen vernachlässigt werden kann, ist die Generationsrate wie folgt durch den Kurzschlussstrom verknüpft:

$$G_{av. | 1\text{Sonne}} = -J_{SC | 1\text{Sonne}} / (qd) \quad (9.4)$$

Für kristalline Silium-Solarzellen ist dies generell eine sehr gute Annahme. Auch für organische Solarzellen wurden hohe Werte für die interne Quanteneffizienz (IQE) veröffentlicht [161, 162]. Zellen mit sehr hohem Serienwiderstand und/oder sehr niedriger Ladungsträgerdichte haben tendenziell niedrigere Quanten-Effizienzen, sodass Gleichung 9.4 nicht mehr verwendet werden kann. In diesem Fall kann es eine bessere Wahl sein, die Generation durch optische Modellierung zu bestimmen.

Einfügen von Gleichung 9.4 in Gleichung 9.3 ergibt:

$$J = R_{av.} \cdot qd + J_{SC | 1\text{Sonne}} \quad (9.5)$$

Bei einer Standard JV-Messung unter konstanter Beleuchtung ändert sich die Rekombinationsrate weil die angelegte Spannung variiert wird und sich dadurch die Aufspaltung der quasi-Fermi-Niveaus ändert. Bei einer Suns- V_{OC} Messung wird keine Spannung angelegt und es fließt auch kein Strom. Die unterschiedlichen Rekombinationsraten an den verschiedenen Arbeitspunkten werden durch die unterschiedliche Beleuchtungsintensitäten des Blitzlichts erzeugt, welche zu unterschiedlich hohen Leerlaufspannungen und damit unterschiedlichen Aufspaltungen der quasi-Fermi-Niveaus führen.

In den beiden folgenden Abschnitten wird die Relation zwischen der Rekombinationsrate und der Beleuchtungsstärke hergeleitet, zunächst unter der Annahme eines quasi-stationären Falls. Im zweiten Abschnitt wird die generalisierte Analyseverfahren erklärt, die von Kerr et al. [157] ausgehend von der Arbeit von Nagel et al. [158] eingeführt wurde. Sie führten eine *Netto-Generationsrate* ein, um neben den Ladungsträgern, die gerade durch die Beleuchtung erzeugt werden, auch diejenigen Ladungsträger miteinzuschließen, die wegen ihrer langen Lebensdauer während der abfallenden Beleuchtung noch nicht rekombiniert sind. Dies kann zu Verwirrung führen, da sich die Generationsrate nicht ändert. Statt dessen erhöht sich die *effektive transiente Rekombinationsrate* aufgrund der höheren Ladungsträgerdichte.

9.1.1 Quasi-stationärer Fall

Es wird angenommen, dass die Rekombinationsprozesse sehr schnell ablaufen im Vergleich zur sich ändernden Lichtintensität während der Suns- V_{OC} Messung. Die Ladungsträger können somit wie in einer stationären Situation behandelt werden. Man spricht daher von

einem quasi-stationären Fall. Die zeitabhängige Änderung der Überschussladungsträgerdichte in Gleichung 9.1 kann vernachlässigt werden:

$$\frac{\partial \Delta n_{e,h}}{\partial t} \stackrel{!}{=} 0 \quad (9.6)$$

Bei offenen Klemmen fließt kein Strom $\partial J_{e,h}(x)/\partial x = 0$. Somit sind die mittlere Generations- und Rekombinationsrate gleich groß:

$$R_{av.} = G_{av.} \quad (9.7)$$

Die Rekombinationsrate kann in Abhängigkeit von der Lichtintensität I_{Licht} ausgedrückt werden, welche in Vielfachen von der Intensität bei einer Sonne angegeben ist:

$$R_{av., I_{Licht}} = G_{av., I_{Licht}} = -\frac{J_{SC|1Sonne}}{qd} \cdot I_{Licht} \quad (9.8)$$

Diese Gleichung basiert auf der Annahme einer linearen Abhängigkeit des Kurzschlussstroms von der Lichtintensität. Der generelle Zusammenhang wird oft wie folgt mit dem Exponenten α ausgedrückt:

$$J_{SC} \propto I_{Licht}^\alpha \quad (9.9)$$

Ein lineares Verhalten wurde beobachtet beispielsweise für Mischungen aus Zink-Phthalocyanin und C_{60} [163], Poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyl octyloxy)-1,4-phenylen vinylen] und PCBM [164] sowie für Mischungen aus P3HT und PCBM [165, 166] wie sie in dieser Arbeit verwendet werden. α variiert für organische Solarzellen aus MDMO-PPV/PCBM zwischen 0,71 und 0,94 abhängig vom Mischungsverhältnis. Es wird weiterhin angenommen, dass die Generationsrate unabhängig von der Spannung ist.

Die durch das abfallende Blitzlicht erzeugte Generation ändert sich um Größenordnung und somit auch die Rekombination. Die Leerlaufspannung wird aufgenommen während der Blitz abklingt. Das Einsetzen von Gleichung 9.8 in Gleichung 9.5 ergibt den angestrebten Zusammenhang für die implizierte Stromdichte J_{imp} bei quasi-stationären Bedingungen:

$$J_{imp} = -J_{SC|1Sonne} \cdot I_{Licht} + J_{SC|1Sonne} = J_{SC|1Sonne}(1 - I_{Licht}) \quad (9.10)$$

Die Kurzschlussstromdichte erhält man durch eine Standard JV-Messung

9.1.2 Korrektur von transienten Effekten

Falls die Rekombination im Vergleich zum Abklingen der Beleuchtung zu langsam ist und die Annahme eines quasi-stationären Falls damit nicht mehr erfüllt, ist eine Korrektur notwendig. Dies ist bei langen Ladungsträgerlebensdauern der Fall. Da die Ladungsträgerdichte langsamer abnimmt als die Lichtintensität, verhält sich die Solarzelle bei einer bestimmten Lichtintensität so, als wäre die Intensität noch höher. Folglich sind die Ladungsträgerdichte, die Leerlaufspannung und die Rekombinationsrate höher als sie es bei der gleichen Beleuchtungsintensität im stationären Fall wären. Würden die Daten aus einer Suns- V_{OC} Messung in diesem Fall unter der falschen Annahme eines quasi-stationären Zustands ausgewertet, so würde die implizierte Stromdichte überschätzt werden.

Um diesen durch lange Ladungsträgerlebensdauern hervorgerufenen transienten Effekt zu beachten, darf die zeitabhängige Änderung der Überschussladungsträgerdichte in Gleichung 9.7, welche von der Kontinuitätsgleichung 9.1 abgeleitet wurde, nicht vernachlässigt werden. Für die Rekombinationsrate ergibt sich:

$$R_{av.} = G_{av.} - \frac{\partial \Delta n_{e,h}}{\partial t} \quad (9.11)$$

Im Folgenden wird diskutiert, wie der zweite Term aus Gleichung 9.11 aus den Größen hergeleitet werden kann, die bei einer Suns- V_{OC} Messung zugänglich sind.

Die Ladungsträgerdichte kann durch Dotierung stark beeinflusst werden. Während dies bei Silizium-Bauteilen routinemäßig genutzt wird, ist dies (bis jetzt) bei halbleitenden organischen Polymeren noch nicht mit derselben Präzision möglich. Des Weiteren ist die Dotiereffizienz (Anzahl an freien Ladungsträgern pro Dotieratom/-molekül), welche für die verschiedenen Materialien unterschiedlich ist, und die Dotierung durch geladene Defekte [167, 168] normalerweise schwierig zu bestimmen.

Zwar werden dotierte Transportschichten verwendet, die photoaktive Schicht von organischen Solarzellen wird jedoch zumeist nicht absichtlich dotiert. Wir nehmen daher für die weiteren Betrachtungen an, dass die photoaktive Schicht nicht dotiert ist und die Ladungsträgerdichten von Elektronen und Löchern somit gleich groß sind.

Ohne Dotierung ist die Überschussladungsträgerdichte viel größer als die intrinsische Ladungsträgerdichte, wodurch die gesamte Ladungsträgerdichte etwa der Überschussladungsträgerdichte entspricht. Daher wird im Weiteren nicht mehr zwischen diesen beiden unterschieden.

$$\Delta n_{e,h} \approx n_{e,h} \quad (9.12)$$

Das Produkt aus den Ladungsträgerdichten von Elektronen und Löchern kann durch die Differenz der quasi-Fermi-Niveaus $E_{F,e} - E_{F,h}$ beschrieben werden. Falls keine Oberflächenrekombination statt findet, entspricht die Differenz der quasi-Fermi-Niveaus innerhalb der Zelle der Spannungsdifferenz an den Kontakten welche die Leerlaufspannung definiert [129, 169]:

$$n_e(x) n_h(x) = n_i^2 \exp\left(\frac{E_{F,e}(x) - E_{F,h}(x)}{kT}\right) = n_i^2 \exp\left(\frac{qV_{OC}}{kT}\right) \quad (9.13)$$

k ist die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur.

Die Situation ändert sich, falls die Oberflächenrekombination nicht vernachlässigbar klein ist. Falls dies der Fall ist, bewegen sich sowohl Elektronen als auch Löcher zum gleichen Kontakt. Um diese Ströme hervorzurufen ist eine Antriebskraft notwendig. Es gilt:

$$J_{e,h} = -\frac{\sigma_{e,h}}{q} \text{grad } E_{F,e/h} \quad (9.14)$$

Die Leitfähigkeit der Elektronen bzw. Löcher $\sigma_{e,h}$ berechnet sich aus:

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h = q(n_e \mu_e + n_h \mu_h) \quad (9.15)$$

Dabei ist $\mu_{e,h}$ die Mobilität der Elektronen bzw. Löcher.

Für einen bestimmten Strom(, der einer bestimmten Oberflächenrekombinationsrate entspricht) sind die Gradienten der quasi-Fermi-Niveaus, als Konsequenz aus Gleichung 9.14, invers proportional zur Leitfähigkeit der Ladungsträger. Abbildung 9.1 zeigt die quasi-Fermi-Niveaus ($E_{F,e/h}$) von drei verschiedenen Solarzellen zusammen mit den Transportniveaus der Elektronen und Löcher. Dabei wird zwischen den Fällen eines hohen bzw. niedrigen Injektions-Niveau (engl. high-/ low injection level) unterschieden. Von einem niedrigen Injektions-Niveau spricht man, falls sich die Ladungsträgerdichte unter Beleuchtung ähnlich groß ist wie im Dunkeln. Dies ist der Fall, falls der Halbleiter (stark) dotiert wurde. Entsprechend beschreibt ein hohes Injektions-Niveau den Fall, dass die Ladungsträgerdichte unter Beleuchtung deutlich höher ist als im Dunkeln, was bei organischen Solarzellen meist der Fall ist.

Die durchgezogene Linie (Fall 1) beschreibt eine Zelle bei der keine Oberflächenrekombination stattfindet. Da kein Strom zu den Kontakten fließt ist keine Verbiegung der quasi-Fermi-Niveaus notwendig. Man erkennt, dass Gleichung 9.13 zutrifft.

Die gestrichelte Linie (Fall 2) bezieht sich auf eine Zelle mit starker Oberflächenrekombination bei niedrigem Injektions-Niveau. Obwohl die Leerlaufspannung durch die Oberflächenrekombination verringert wird, ist die Verbiegung der quasi-Fermi-Niveaus an den Kontakten entsprechend Gleichung 9.14 vernachlässigbar klein, wenn die Leitfähigkeit der Ladungsträger hoch ist. Gleichung 9.13 kann daher immer noch als gute Näherung verwendet werden.

Auch die gepunktete Linie (Fall 3) beschreibt eine Zelle mit einer hohen Oberflächenrekombinationsrate, aber bei hohem Injektions-Niveau. Durch die geringe Leitfähigkeit der Ladungsträger naher der Kontakte fällt die Verbiegung der quasi-Fermi-niveaus sehr stark aus, sodass weder die Separation der quasi-Fermi-Niveaus innerhalb des Halbleiters, noch die Aufspaltung gemittelt über die Zelle mit der Leerlaufspannung übereinstimmen. In diesem Fall trifft Gleichung 9.13 nicht zu.

Bei Silizium Solarzellen kann Fall 3 durch Anpassung der Dotierkonzentration ausgeschlossen werden. Durch starke Dotierung der Bereiche um die Kontakte wird die Ladungsträgerdichte und damit die Leitfähigkeit stark erhöht. Auch wegen der niedrigeren Ladungsträgerbeweglichkeiten ist dieser letzte Fall bei organischen Solarzellen schwieriger auszuschließen. Allerdings verringert sich durch Oberflächenrekombination auch die Lebensdauer der Ladungsträger, so dass es eher unwahrscheinlich ist, dass in diesem Fall eine Korrektur für transiente Effekte aufgrund einer zu langen Lebensdauer der Ladungsträger notwendig ist. Daher wird die weitere Betrachtung unter Annahme durchgeführt, dass Oberflächenrekombination vernachlässigbar ist. Damit kann die zeitliche Änderung der Ladungsträgerdichte durch Ableiten der Wurzel aus Gleichung 9.13 bestimmt werden:

$$\frac{\partial n_{e,h}}{\partial t} = \frac{n_i q}{2kT} \exp\left(\frac{qV_{OC}}{2kT}\right) \frac{\partial V_{OC}}{\partial t} \quad (9.16)$$

Die implizierte Ladungsträgerdichte ergibt sich durch Einsetzen dieser Gleichung in Gleichung 9.11, welche dann wiederum in Gleichung 9.5 eingesetzt wird:

$$\begin{aligned} J_{imp} &= \left(G - \frac{dn_{e,h}}{dt}\right) qd + J_{SC|1Sun} = \\ &= J_{SC|1Sun}(1 - I_{light}) - \frac{n_i q^2 d}{2kT} \exp\left(\frac{qV_{OC}}{2kT}\right) \frac{dV_{OC}}{dt} \end{aligned} \quad (9.17)$$

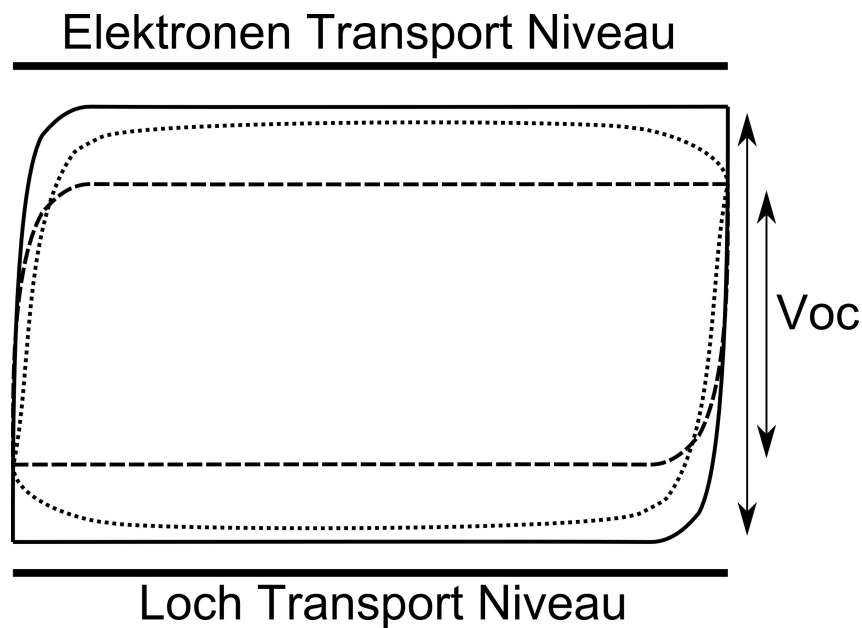


Abb. 9.1. Schematische Zeichnung der quasi-Fermi-Niveaus von drei verschiedenen Solarzellen. Die quasi-Fermi-Niveaus, welche mit durchgezogenen Linien gezeichnet sind gehören zu einer Zelle ohne Oberflächenrekombination, deren Leerlaufspannung folglich hoch ist. Die beiden anderen Linientypen beziehen sich auf Zellen mit hohen Oberflächenrekombinationsraten, wobei einmal das Injektions-Niveau niedrig ist („low injection level“, gestrichelte Linien) und einmal hoch („high injection level“, gepunktete Linien).

Diese Gleichung ist dem Zusammenhang zwischen Lichtintensität und implizierter Stromdichte unter quasi-stationären Bedingungen sehr ähnlich. Es gibt einen zusätzlichen Korrekturterm, der transiente Effekte kompensiert, die bei langen Ladungsträgerlebensdauern auftreten. Ohne die Korrektur würden der pseudo-Füllfaktor und die pseudo-Effizienz überschätzt werden.

Cuevas et al. [159] berichteten im Kontext anorganischer Solarzellen über einen weiteren transienten Effekt, der zu einer höheren Ladungsträgerdichte im Vergleich zum stationären Fall führt, wenn sich die Lichtintensität ändert. Die Raumladungszone zwischen p- und n-dotierten Bereichen vergrößert sich bei einer kleiner werdenden Spannung bzw. sich verringernder Lichtintensität. Dabei werden Elektronen im n-dotierten Bereich freigesetzt um den positiv aufgeladenen Bereich der Raumladungszone zu vergrößern. Entsprechendes gilt für Löcher im p-dotierten Bereich. Die Raumladungszone wirkt wie eine Kapazität. Dieser Effekt wirkt sich auf $Suns-V_{OC}$ Messungen besonders bei niedrigen Injektions-Niveaus aus.

Derselbe Effekt könnte in organischen Solarzellen auftreten, falls der Donator selektiv p-dotiert würde und der Akzeptor n-dotiert, wie es in der Arbeit von Stelzl et al. [170] beschrieben wurde. Es würde sich eine Raumladungszone um die Donator-Akzeptor Grenzfläche herum bilden. Auch bei undotierten organischen Solarzellen gibt es Raumladungszone. Wenn die Kontakte mit den Halbleitern verbunden sind, fließen intrinsische Ladungsträger aus den Halbleitern in die Kontakte um ihre potentielle Energie zu verringern, was zur Krümmung der Bänder führt (vergleiche dazu Kapitel 2.8.1 auf Seite 22). Die Abhängigkeit der Breite und der Ladungsdichte dieser Raumladungszone von der angelegten Spannung ist jedoch nicht bekannt. Daher ist es nicht möglich eine Vorhersage über den

Einfluss dieses Parameters auf die Suns- V_{OC} Messung zu treffen.

9.2 Korrektur der spektralen Fehlanpassung

Das Spektrum des Blitzlichts weicht vom AM1.5G Spektrum ab und ändert sich zudem während der Messung. Die spektrale Empfindlichkeit von organischen Solarzellen unterscheidet sich im Allgemeinen stark von der spektralen Empfindlichkeit der Silizium Solarzelle, die im Messaufbau integriert ist um die Lichtintensität zu bestimmen. Eine Korrektur der spektralen Fehlanpassung ist unablässig.

Dazu muss das Spektrum des Blitzes $E_{\text{Blitz}}(\lambda)$ und das AM1.5G Spektrum $E_{\text{AM1.5G}}(\lambda)$ sowie Daten über die spektrale Empfindlichkeit der zu testenden organischen Solarzelle SR_{Test} und der Referenzzelle SR_{Ref} verfügbar sein. Der Korrekturfaktor M lässt sich wie folgt bestimmen [171]:

$$M = \frac{\int_0^{\infty} E_{\text{AM1.5G}} \cdot SR_{\text{Ref}} d\lambda \cdot \int_0^{\infty} E_{\text{Blitz}} \cdot SR_{\text{Test}} d\lambda}{\int_0^{\infty} E_{\text{Blitz}} \cdot SR_{\text{Ref}} d\lambda \cdot \int_0^{\infty} E_{\text{AM1.5G}} \cdot SR_{\text{Test}} d\lambda} \quad (9.18)$$

Die korrigierte Stromdichte ergibt sich aus:

$$J_{\text{korrigiert}} = M \cdot J_{\text{gemessen}} \quad (9.19)$$

Da sich das Spektrum des Blitzlichts während der Messung ändert, ändert sich (wahrscheinlich, jedoch nicht zwingend) der Korrekturfaktor ebenfalls. In Abbildung 9.2 ist in Schwarz die Abweichung des Korrekturfaktors einer P3HT:PCBM Zelle bezogen auf seinen Mittelwert $\bar{M}$ abgebildet. Der Korrekturfaktor ändert sich um $\pm 6\%$ im Verhältnis zum Mittelwert über die Messdauer hinweg.

Das Spektrum des Blitzlichts ist in der Veröffentlichung von Roth et al. [172] zu finden. Bei Wellenlängen oberhalb von 650 nm weist das Spektrum hohe Spitzen auf, die sich im Verhältnis zum Bereich unterhalb von 650 nm über die Messung hinweg stark ändern. Durch die Verwendung eines Kurzpassfilters (KG-5), der den roten und infraroten Anteil reduziert, verringert sich die Änderung des Korrekturfaktors über die Messdauer hinweg stark, wie der grünen Kurve in Abbildung 9.2 zu entnehmen ist. Da die Abweichung geringer als 1 % ist, kann der Mittelwert $\bar{M}$ für die komplette Messung verwendet werden.

9.3 Vergleich von organischen Solarzellen mit Metallgitter und durchkontaktierten Solarzellen

Für die Suns- V_{OC} Messungen wurde eine WCT-120 Messaufbau von Sinton Instruments verwendet. In Abbildung 9.3 sind JV-Kurve einer invertierten Zelle mit Metallgitter zu sehen. Die schwarze Kurve stammt von einer Standard Messung bei einer Sonne und die

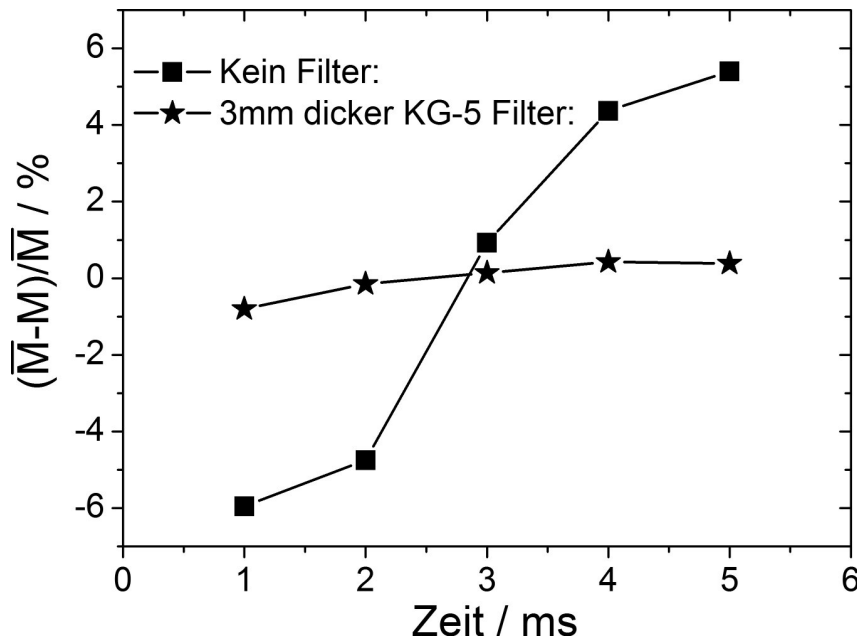


Abb. 9.2. Abweichung des Faktors zur Korrektur der spektralen Fehlanpassung M vom Mittelwert dieses Korrekturfaktors $\bar{M}$ in Abhängigkeit vom Zeitpunkt nachdem der Blitz gezündet wurde (schwarze Quadrate). Da sich das Blitzspektrum besonders stark bei großen Wellenlängen ändert, führt die Verwendung eines Kurzpassfilters (KG-5) zu einer deutlichen Verringerung der Änderung des Korrekturfaktors über die Messdauer.

rote Kurve von einer Suns- V_{OC} Messung, die unter der Annahme ausgewertet wurde, dass die Zustände als quasi-stationär betrachtet werden können. Die schwarzen Kreuze stammen von J_{SC} - V_{OC} Messungen unter stationären Bedingungen wie sie von Wolf und Ruschenbach [152] eingeführt wurden. Die physikalischen Grundlagen sind die Gleichungen wie bei Suns- V_{OC} Messungen, jedoch mit dem praktischen Unterschied, dass die implizierte Stromdichte nicht über die Lichtintensität bestimmt wird, sondern durch direkte Messung der Kurzschlussstromdichte. Zudem findet dieses Experiment bei echten stationären Bedingungen statt und es müssen keine transienten Effekte befürchtet werden.

Die Werte der stationären (schwarze Kreuze) und der quasi-stationären Messung (rote Linie) stimmen sehr gut überein. Die Annahme von quasi-stationären Zuständen während der Messung für diese P3HT:PCBM Zelle ist folglich gerechtfertigt. Eine Korrektur von transienten Effekten ist nicht notwendig. Es wurde hiermit auch gezeigt, dass die Suns- V_{OC} Methode grundsätzlich auf organische Solarzellen anwendbar ist. Der pseudo-Füllfaktor beträgt 79 % verglichen mit dem Füllfaktor der Standard Messung von 60 %, wodurch sich die Effizienz von 3,1 % auf 4,0 % erhöhen würde, falls die Serienwiderstände der Verschaltung und der Transportwiderstand keinen Einfluss hätten.

Die pseudo-JV-Kurve von einer Suns- V_{OC} Messung spiegelt nur die Generations- und Rekombinationsprozesse wider. Sie wird durch den Serienwiderstand der Zelle nicht beeinflusst, da während der Messung kein Strom fließt. Im Gegensatz dazu führt der Stromfluss über den Serienwiderstand bei einer Standard JV-Messung zu einem Spannungsabfall. Der gesamte Serienwiderstand ist injektionsabhängig und besteht aus dem ohmschen Widerstand der Verschaltung $R_{Versch.}$ und dem Transportwiderstand $R_{Transp.}$ durch die photoaktive Schicht. Er kann aus dem Vergleich der Suns- V_{OC} Messung (V_{Suns}) und der

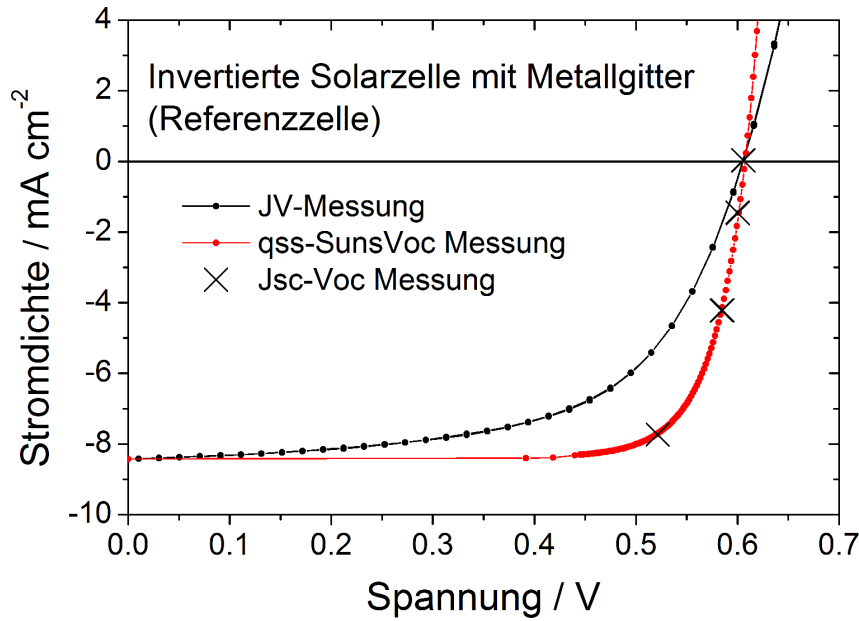


Abb. 9.3. Vergleich einer Standard JV Messung (schwarze Linie) bei einer Sonne einer invertierten Zelle mit Metallgitter mit einer Suns- V_{OC} Messung (rote Linie) welche unter der Annahme von quasi-stationären Zuständen ausgewertet wurde. Die Suns- V_{OC} Messung und die schwarzen Kreuze, welche von stationären J_{SC} - V_{OC} Messungen stammen, liegen aufeinander, wodurch gezeigt wird, dass die Annahme von quasi-stationären Zuständen für diese Testzelle gerechtfertigt ist.

Standard JV-Messung (V_{JV}) bestimmt werden [150]:

$$R_S(J) = R_{Versch.} + R_{Transp.}(J) = \frac{V_{JV}(J) - V_{Suns}(J)}{J} \quad (9.20)$$

Die Mobilitäten der Ladungsträger in organischen Halbleitern, die für Solarzellen verwendet werden, ist um Größenordnungen kleiner als die Beweglichkeiten der Ladungsträger in anorganischen Solarzellen. Der Transportwiderstand ist daher in anorganischen Solarzellen vernachlässigbar klein, verglichen mit dem Serienwiderstand der Verschaltung. In organischen Solarzellen ist der Transportwiderstand deutlich höher und kann höher als der Serienwiderstand der Verschaltung sein.

Abbildung 9.4 zeigt den Vergleich der bereits gezeigten invertierten Zelle mit Metallgitter mit einer durchkontaktierten Zelle, die wie in Kapitel 7.4 auf Seite 80 beschrieben hergestellt wurde (1 Substrat, Beschichtung mittels Spin-coating, Adhäsionsfolien als Schutzfolien für eine PEDOT:PSS Behandlung). Im linken Graphen sind die Standard JV-Messungen und Suns- V_{OC} Messungen abgebildet. Die Zellcharakteristika sind in Tabelle 9.1 zusammengefasst. Der Füllfaktor der durchkontaktierten Solarzelle ist mit 46% niedrig, ebenso wie die Effizienz von 2.2%. Die Kurzschlussstromdichte und die Leerlaufspannung sind mit den Werten der Referenzzelle vergleichbar. Die Suns- V_{OC} Kurven sind für beide Zellen ähnlich. Der pseudo-Füllfaktor ist gleich groß, was zeigt, dass es keine Unterschiede bei den Rekombinationsprozessen in beiden Zellen gibt. Das zu zusätzlichen Herstellungsverfahren bei den durchkontaktierten Solarzellen, wie zum Beispiel das Auflegen der Adhäsionsfolie auf die photoaktive Schicht, haben offensichtlich keine negativen Einflüsse.

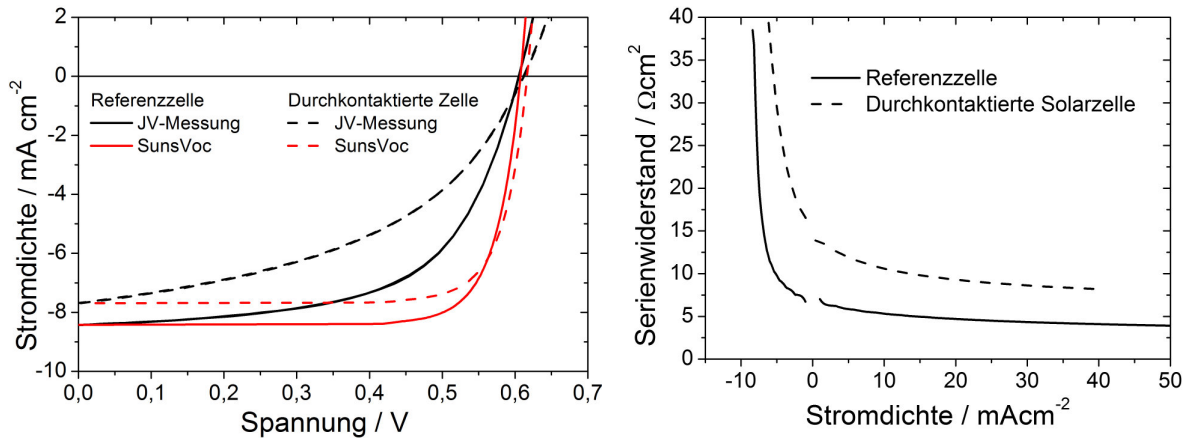


Abb. 9.4. Vergleich einer invertierten Zelle mit Metallgitter (durchgezogene Linien) und einer durchkontaktierten Zelle (gestrichelte Linien). Links sind Standard JV-Messungen (schwarz) und Suns- V_{OC} Messung (rot) abgebildet und rechts der Serienwiderstand in Abhängigkeit vom Injektionsniveau.

	AM 1.5 G		Suns- V_{OC}	
	Grid	WTC	Grid	WTC
V_{OC} [mV]	606	612	606	612
J_{SC} [mA/cm^2]	8.4	7.7	8.4	7.7
FF/pFF [%]	60	46	79	79
$\eta/p\eta$ [%]	3.1	2.2	4.0	3.7

Tab. 9.1. Vergleich der Zellcharakteristika der invertierten Referenzzelle und der durchkontaktierten Zelle sowohl für die JV-Messung als auch die Suns- V_{OC} Messung.

Die entsprechenden injektionsabhängigen Serienwiderstände, welche entsprechend Gleichung 9.20 für beide Zellen ausgerechnet wurden, sind rechts in Abbildung 9.4 dargestellt.

Der Transportwiderstand ist invers zur Leitfähigkeit durch die photoaktive Schicht, wie sie durch Gleichung 9.15 beschrieben ist. Die Leitfähigkeit hängt von der Ladungsträgerdichte ab und folglich auch von der Beleuchtungsintensität bzw. der Spannung. Je höher die Ladungsträgerdichte ist (also je höher das Injektionsniveau oder die Spannung), desto geringer ist der Transportwiderstand und desto näher liegt der Gesamtserienwiderstand am Widerstand der Verschaltung. Daher kann aus dem rechten Graphen in Abbildung 9.4 jeweils ein Maximalwert für den Serienwiderstand der Verschaltung bestimmen, der für die Zelle mit Metallgitter $R_{\text{Versch.}} \leq 3.7 \Omega\text{cm}^2$ ist und für die durchkontaktierte Zelle $R_{\text{Versch.}} \leq 8.3 \Omega\text{cm}^2$.

Der Serienwiderstand der durchkontaktierten Zelle ist gegenüber der Referenzzelle verschoben, die Form der Kurven ist jedoch ähnlich. Diese Ähnlichkeit legt nahe, dass der Transportwiderstand der beiden Zellen ebenfalls ähnlich ist.

9.4 Zusammenfassung

Die Suns- V_{OC} Methode wurde eingeführt um eine weitere Charakterisierungsmöglichkeit zur Hand zu haben, welche Aufschluss über die Zusammenhänge rund um die Serienwi-

derstände geben kann. Es wurde gezeigt, dass diese Methode bei organischen Solarzellen verwendet werden kann. Transiente Effekte hatten bei den gezeigten Zellen keine Auswirkungen auf die Messung. Der Einfluss langer Ladungsträgerlebensdauern kann korrigiert werden, insofern die Oberflächenrekombination vernachlässigbar klein ist oder sich die Zelle während der Messung bei niedrigem Injektions-Niveau betrieben wird. Messungen zeigten, dass der injektionsabhängige Transportwiderstand einen erheblichen Anteil am Gesamtserienwiderstand hat.

Aus dem Vergleich einer invertierten Zelle mit Metallgitter und einer durchkontaktierten Zelle konnte gefolgert werden, dass die Rekombinationsprozesse in beiden Zelltypen gleich sind. Ebenso scheint der Transport durch die photoaktive Schicht ähnlich zu sein. Der Serienwiderstand der Verschaltung unterscheidet sich jedoch und ist der Hauptgrund für die niedrigere Effizienz der durchkontaktierten Zelle. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Erkenntnissen aus Abschnitt 7.4.

10 Bestimmung der intrinsischen Ladungsträgerdichte mit Hilfe der Suns- V_{OC} Methode

Das Ziel in diesem Kapitel ist es, ausgehend vom Transportwiderstand, der, wie im letzten Kapitel beschrieben, mit Hilfe einer normalen JV-Kurve und einer Suns- V_{OC} Messung berechnet werden kann, zunächst die injektionsabhängige und daraus die intrinsische Ladungsträgerdichte n_i zu bestimmen. Bei anorganischen Halbleitern, wie beispielsweise Silizium beschreibt n_i eine intrinsische Materialeigenschaft und wurde bereits sehr genau bestimmt [173, 174]. Im Gegensatz dazu ist dieser Wert bei organischen Halbleitergemischen spezifisch für das Gemisch aus Donator und Akzeptor.

Die intrinsische Ladungsträgerdichte wird zwar in vielen Simulationsmodellen von organischen Solarzellen verwendet [131, 170, 175–181]. Allerdings verfügt man bei organischen Halbleitergemischen bestenfalls über eine grobe Vorstellung über die Größenordnung der intrinsischen Ladungsträgerdichte.

Im Folgenden wird ein einfacher Zusammenhang hergeleitet, mit Hilfe dessen, aus experimentell zugänglichen Daten, die intrinsische Ladungsträgerdichte berechnet werden kann. Dabei ist es notwendig eine idealisierte Solarzelle anzunehmen. Um die Praxis-tauglichkeit der vorgestellten Methode zu untermauern, werden numerische Simulationen durchgeführt, um den Fehler einschätzen zu können, falls die notwendigen Annahmen für die Herleitung nicht erfüllt werden.¹

10.1 Herleitung der intrinsischen und injektionsabhängigen Ladungsträgerdichte ausgehend vom Transportwiderstand

In diesem Abschnitt werden die Umstände diskutiert, unter denen die mittlere Ladungsträgerdichte $\overline{n_{e,h}}$ aus dem experimentell bestimmten Transportwiderstand bestimmt werden kann, entsprechend der folgenden Gleichung:

$$R_{\text{transp}}(J) = \frac{V_{JV}(J) - V_{\text{Suns}}(J)}{J} - R_{\text{Versch}} \stackrel{!}{=} \frac{d}{2q\mu\overline{n_{e,h}}} \quad (10.1)$$

¹Dieses Kapitel wurde (in Auszügen) bereits im „peer-reviewed“ *Journal of Applied Physics* veröffentlicht: [182]

Dazu wird eine Solarzelle mit der Schichtdicke d betrachtet, deren Lochkontakt bei $x = -d/2$ und Elektronenkontakt bei $x = +d/2$ liegt. Als ersten Schritt um Gleichung 10.1 herzuleiten, soll ein expliziter Ausdruck für V_{Suns} gefunden werden, ausgehend vom folgenden Zusammenhang:

$$J_{\text{imp}} = q \int_{-d/2}^{+d/2} R(x) - G_{\text{ISonne}}(x) dx \quad (10.2)$$

Mit der Lebensdauer $\tau(j)$ der Ladungsträger kann die Rekombinationsrate R folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$R = \frac{n_{e,h}}{\tau(j)} \quad (10.3)$$

Wie auch im letzten Kapitel, werden undotierte organische Solarzellen betrachtet, so dass die Ladungsträgerdichten von Elektronen und Löchern im Inneren der Zelle gleich groß sind und die intrinsische Ladungsträgerdichte als vernachlässigbar klein gegenüber der Überschussladungsträgerdichte betrachtet werden kann (siehe Gleichung 9.12). Ebenso wird wieder angenommen, dass die Oberflächenrekombinationsrate vernachlässigbar klein ist und somit das quasi-Fermi-Niveau der Elektronen (Löcher) zum Elektronen- (Loch)kontakt hin nicht abfällt. Folglich gilt (vergleiche Gleichung 9.13):

$$n_i^2 \exp\left(\frac{qV_{\text{OC}}}{kT}\right) = n_e(x) n_h(x) \approx \Delta n_e(x) \Delta n_h(x) = n_{e,h}^2 \quad (10.4)$$

Einsetzen der letzten beiden Gleichungen in Gleichung 10.2 liefert:

$$J_{\text{imp}} = q \int_{-d/2}^{+d/2} n_i \exp\left(\frac{qV_{\text{Suns}}}{2kT}\right) / \tau(j) - G_{\text{ISonne}} dx \quad (10.5)$$

Die getroffenen Annahmen führen dazu, dass der Term unter dem Integral unabhängig von x ist und das Integral leicht zu lösen ist. Durch Umstellen erhält man den gewünschten expliziten Ausdruck für V_{Suns} :

$$V_{\text{Suns}} = 2 \frac{kT}{q} \cdot \ln \frac{(J + G_{\text{ISonne}}d)\tau(j)}{q n_i} \quad (10.6)$$

Das gleiche Vorgehen wird verwendet um V_{JV} zu bestimmen. Während bei der V_{OC} Messung die Leerlaufspannung der Aufspaltung der quasi-Fermi-Niveaus entspricht, teilt sich die Spannung an den Kontakten V_{JV} in verschiedene Anteile auf, falls Strom fließt. Diese Spannung setzt sich nicht nur aus der Aufspaltung der quasi-Fermi-Niveaus zusammen, der Stromfluss über den Serienwiderstand der Verschaltung verursacht einen zusätzlichen Spannungsabfall V_{Versch} . Darüber hinaus ist eine Spannung als Antrieb für den Transport der Ladungsträger innerhalb der photoaktiven Schicht notwendig.

Abbildung 10.1 zeigt die quasi-Fermi-Niveaus einer Solarzelle bei Stromfluss in Vorwärtsrichtung. Der Gradient der gekippten quasi-Fermi-Niveaus liefert die Antriebskraft für den Ladungsträgertransport entsprechend Gleichung 9.14.

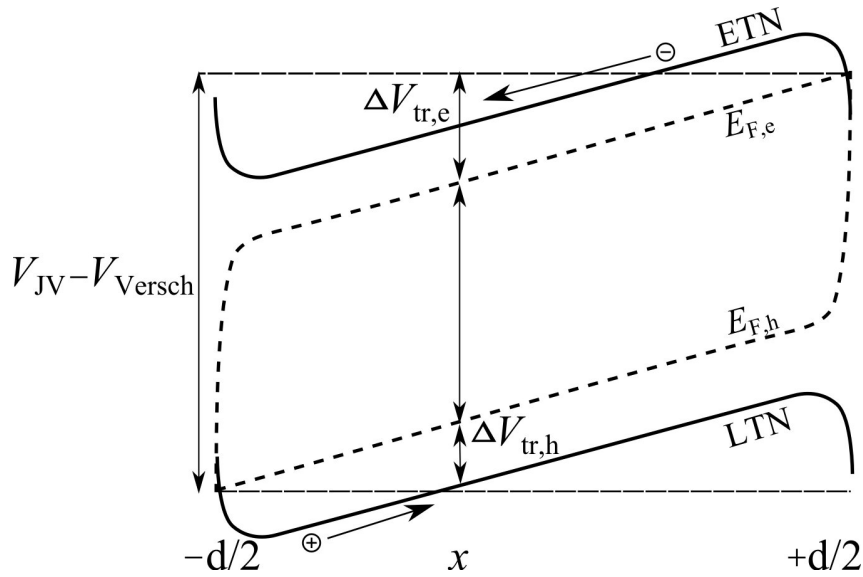


Abb. 10.1. Schematische Zeichnung der quasi-Fermi-Niveaus einer Solarzelle bei Stromfluss in Vorwärtsrichtung. Die Spannung an den Kontakten setzt sich aus der Aufspaltung der quasi-Fermi-Niveaus und dem Spannungsabfall durch die Verschaltung und den Ladungsträgertransport zusammen.

Die Transportspannungen V_{tr} , damit sich ein Elektron oder Loch von dem entsprechenden Kontakt weg bzw. hin zu einer Position x bewegt, lautet:

$$\Delta V_{tr, h}(x) = \int_{-d/2}^x \frac{J_h(x')}{\sigma_h(x')} dx' \quad (10.7)$$

$$\Delta V_{tr, e}(x) = \int_x^{+d/2} \frac{J_e(x')}{\sigma_e(x')} dx' \quad (10.8)$$

Analog zu Gleichung 10.5 kann die Stromdichte j mit der Spannung V_{JV} verknüpft werden:

$$\begin{aligned} J &= q \int_{-d/2}^{+d/2} R(x) - G_{|Sun}(x) dx = \\ &= q \int_{-d/2}^{+d/2} n_i \exp [q (V_{JV} - \Delta V_{tr, h}(x) - \Delta V_{tr, e}(x) - \Delta V_{Versch}) / 2kT] / \tau(j) - G_{|Sun} dx \quad (10.9) \end{aligned}$$

Auch dieses Integral wäre leicht zu lösen, wenn der Spannungsabfall durch den Transport von Elektronen und Löchern unabhängig vom Ort wäre. Dies ist der Fall, wenn der Gradient der quasi-Fermi-Niveaus über die gesamte Schicht hinweg konstant ist. Dazu muss die Generationsrate und Rekombinationsrate (örtlich) homogen und die Beweglichkeiten der Elektronen und Löcher gleich groß sein. Das Verhältnis der Stromdichte und der Leitfähigkeit einer Ladungsträgersorte ist dann unabhängig von x . Die Stromdichte und die Leitfähigkeit isoliert betrachtet, sind dies allerdings nicht. Daher werden deren

Mittelwerte verwendet:

$$\Delta V_{\text{tr, e}} + \Delta V_{\text{tr, h}} = \frac{J_{\text{h}}}{\sigma_{\text{h}}} \int_{-d/2}^x dx' + \frac{J_{\text{e}}}{\sigma_{\text{e}}} \int_x^{+d/2} dx' = \frac{\overline{J_{\text{h}}}}{\overline{\sigma_{\text{h}}}} \int_{-d/2}^x dx' + \frac{\overline{J_{\text{e}}}}{\overline{\sigma_{\text{e}}}} \int_x^{+d/2} dx' \quad (10.10)$$

Die mittleren Stromdichten von Elektronen und Löchern sind beide halb so groß wie die gesamte Stromdichte J (da $J_{\text{e}} + J_{\text{h}} = J$). Die Leitfähigkeit der beiden Ladungsträgersorten ist mit deren Ladungsträgerdichten entsprechend Gleichung 9.15 verknüpft. Aus Gleichung 10.10 folgt:

$$\Delta V_{\text{tr, e}} + \Delta V_{\text{tr, h}} = \frac{J}{2q\mu\overline{n_{\text{e,h}}}} \left(\int_{-d/2}^x dx' + \int_x^{+d/2} dx' \right) = \frac{J \cdot d}{2q\mu\overline{n_{\text{e,h}}}} \quad (10.11)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 10.11 in Gleichung 10.9 kann das Integral gelöst werden und durch Umstellen erhält man einen expliziten Ausdruck für V_{JV} :

$$V_{\text{JV}} = 2 \frac{kT}{q} \cdot \ln \frac{(J + G_{\text{I} \text{Sonne}} d) \tau(j)}{q d n_{\text{i}}} + \frac{J \cdot d}{2q\mu\overline{n_{\text{e,h}}}} + \Delta V_{\text{Versch}} \quad (10.12)$$

Nun können die beiden Ausdrücke für V_{Suns} (Gleichung 10.6) und V_{JV} (Gleichung 10.12) in Gleichung 9.20 eingesetzt werden:

$$R_{\text{Transp}}(J) = \frac{V_{\text{JV}}(J) - V_{\text{Suns}}(J)}{J} - R_{\text{Versch}}(J) = \frac{d}{2q\mu\overline{n_{\text{e,h}}}} \quad (10.13)$$

Die mittlere Ladungsträgerdichte in der photoaktiven Schicht ergibt sich zu (R_{transp} wird zu R_{tr} verkürzt):

$$\overline{n_{\text{e,h}}}(J) = \frac{d}{2q\mu R_{\text{tr}}(J)} \quad (10.14)$$

Um die intrinsische Ladungsträgerdichte n_{i} zu erhalten, wird diese Gleichung in Gleichung 9.13 eingesetzt, wobei für die Aufspaltung der quasi-Fermi-Niveaus die Spannung $V_{\text{Suns}}(J)$ der Suns- V_{OC} Messung verwendet wird.

$$n_{\text{i}} = \frac{d}{R_{\text{tr}} 2q\mu \exp[q V_{\text{Suns}}/(2kT)]} \quad (10.15)$$

Bei der Herleitung der injektionsabhängigen (Gleichung 10.14) und intrinsischen (Gleichung 10.15) Ladungsträgerdichte waren eine Reihe von Annahmen notwendig: Keine Dotierung, keine Oberflächenrekombination, homogene Generation- und Rekombinationsraten sowie gleiche Ladungsträgermobilitäten. Die Erfüllung all dieser Annahmen kann sich im Experiment als schwierig erweisen. Um die praktische Anwendbarkeit der hergeleiteten Zusammenhänge auch in diesen Fällen zu beweisen, wurden Simulationen durchgeführt, um den Fehler zu bestimmen, falls einzelne Annahmen nicht erfüllt werden.

10.2 Numerische Simulationen

Die Simulationen wurden mit dem kommerziell erhältlichen TCAD Sentaurus von Synopsis Inc. [183] durchgeführt.² Die Austrittsarbeiten wurden so gewählt, dass $W_{F,e} - E_{LUMO} = E_{HOMO} - W_{F,h} = 0.2 \text{ eV}$, sodass sicher gestellt ist, dass die Oberflächenrekombinationsrate vernachlässigbar klein ist. Die Dicke der photoaktiven Schicht beträgt 220 nm und die Mobilität der Elektronen und Löcher wurden auf $\mu_{e,h} = 3.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ gesetzt. Es wurde eine homogene Generationsrate $G = 2.75 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ verwendet, sodass für die Kurzschlussdichte gilt: $J_{SC,max} \approx 11 \text{ mA/cm}^2$.

Anstatt einer transienten Suns- V_{OC} Kurve wurde eine $J_{SC} - V_{OC}$ Kurve [152] bei stationären Bedingungen berechnet und zudem eine normale JV-Kurve. Aus diesen beiden Kurven wurde der Transportwiderstand R_{transp} bestimmt (wobei der Verschaltung in der Simulation kein Serienwiderstand zugewiesen wurde). Die durchgezogene schwarze Kurve in Abbildung 10.2 zeigt die Ladungsträgerdichte, welche aus diesem Transportwiderstand entsprechend Gleichung 10.14 berechnet wurde.

Dieser Kurve ist die schwarze gestrichelte Kurve gegenübergestellt, welche entsprechend folgender Gleichung berechnet wurde:

$$\overline{n_{e,h,allg.g}} = \sqrt{\frac{1}{d} \int_{-d/2}^{d/2} n_e(x) n_h(x) dx} \quad (10.16)$$

Dieser Zusammenhang gilt unabhängig von den Annahmen, die bei der Herleitung von Gleichung 10.14 notwendig waren. Untermauert wird diese Aussage dadurch, dass die Ladungsträgerdichte, berechnet entsprechend Gleichung 10.4 mit der intrinsischen Ladungsträgerdichte, die in der Simulation vorgegeben wurde, die nahezu gleichen Werte liefert wie Gleichung 10.16 (Die entsprechende Kurve wäre von der gestrichelten schwarzen nicht zu unterscheiden). Wegen der Allgemeingültigkeit des Zusammenhangs wurde die mittlere Ladungsträgerdichte mit dem Index „allg.g“ versehen.

In Abbildung 10.2 sieht man, dass die mittlere Ladungsträgerdichte entsprechend Gleichung 10.14 mit zunehmender Beleuchtungsstärke zunehmend von der direkt bestimmten Ladungsträgerdichte (Gleichung 10.16) abweicht. Der Grund hierfür ist, dass bei der Herleitung von Gleichung 10.14 eine homogene Rekombinationsrate angenommen wurde. Die numerischen Simulationen zeigten, dass jedoch selbst bei einer homogenen Generationsrate die Rekombinationsrate nicht homogen, sondern ortsabhängig ist, sobald Strom fließt. Man würde erwarten, dass sich die beiden Kurven bei der Intensität, die einer Sonne entspricht, schneiden, da sich die Solarzelle hier im Leerlauf befindet und kein Strom fließt. Tatsächlich schneiden sich die Kurven bei einem etwas niedrigerem Wert. Die Ursache ist unbekannt, es kann spekuliert werden, dass die geringfügige Oberflächenrekombination im Modell der Grund ist. Die Abweichung bei einer Sonne ist jedoch sehr gering, weshalb an diesem Punkt die intrinsische Ladungsträgerdichte entsprechend Gleichung 10.15 bestimmt werden kann.

Um die Auswirkungen einer inhomogenen Generationsrate auf die injektionsabhängige und intrinsische Ladungsträgerdichte zu untersuchen, wurde Berechnungen mit einem

²Das verwendete numerische Modell wurde von F.Stelzl und U.Würfel entworfen [131, 170]. Die numerischen Berechnungen in diesem Kapitel wurden von U.Würfel durchgeführt.

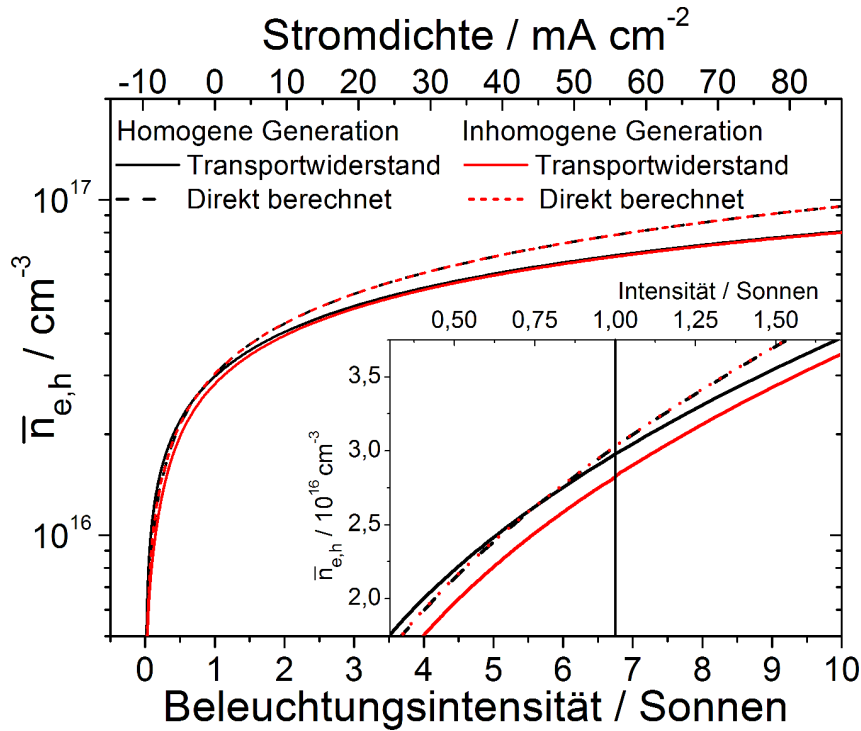


Abb. 10.2. Vergleich der mittleren Ladungsträgerdichten, die aus dem Transportwiderstand von simulierten Kurven errechnet wurden (durchgezogene Linien) mit direkt aus den Simulationsdaten berechneten mittleren Ladungsträgerdichten (gestrichelte Kurven). Bei der schwarzen Kurve wurde eine homogene und bei der roten Kurve eine exponentiell abfallendes Generationsprofil verwendet.

exponentiell abfallenden Generationsprofil durchgeführt. Die Ergebnisse sind mit roten Kurven in Abbildung 10.2 dargestellt. Das Licht trifft vom Lochkontakt aus auf die photoaktive Schicht und fällt bis zum Elektronenkontakt auf 11 % der anfänglichen Intensität ab. Die Generationsrate gemittelt über die komplette Schicht entspricht der homogenen Generationsrate. Die Intensität fällt über die Schicht derart stark ab, dass davon ausgegangen werden kann, dass dieses Generationsprofil eine stärkere Inhomogenität aufweist als die räumliche Verteilung der Generation, die bei Beleuchtung von P3HT:PCBM Solarzellen mit weißem Licht entsteht.

Die Kurve der Ladungsträgerdichte, welche aus dem Transportwiderstand bestimmt wurde, liegt etwas tiefer als der „wahre“ Wert. Bei einer Sonne ist die Abweichung kleiner als 10 %.

Für die Berechnungen, welche zu den Kurven in Abbildung 10.3 führten, wurde wieder eine homogene Generationsrate verwendet. Allerdings wurden die Mobilitäten der Ladungsträger unterschiedlich gewählt, $\mu_e = 10^{-3} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ und $\mu_h = 3,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$. Die Abweichungen zur echten Ladungsträgerdichte (schwarze gestrichelte Kurve) sind groß, wenn entweder die zu hohe Mobilität der Elektronen (blaue Kurve) verwendet wird, oder die zu niedrige der Löcher (rote Kurve). Wenn jedoch das geometrische Mittel gebildet wird $\bar{\mu}_{e,h} = \sqrt{\mu_e \mu_h}$ (schwarze durchgezogene Kurve) ist die Abweichung jedoch wiederum geringer als 10 %. Das arithmetische Mittel wird stark vom höchsten Wert bestimmt und führt zu einer schlechteren Übereinstimmung.

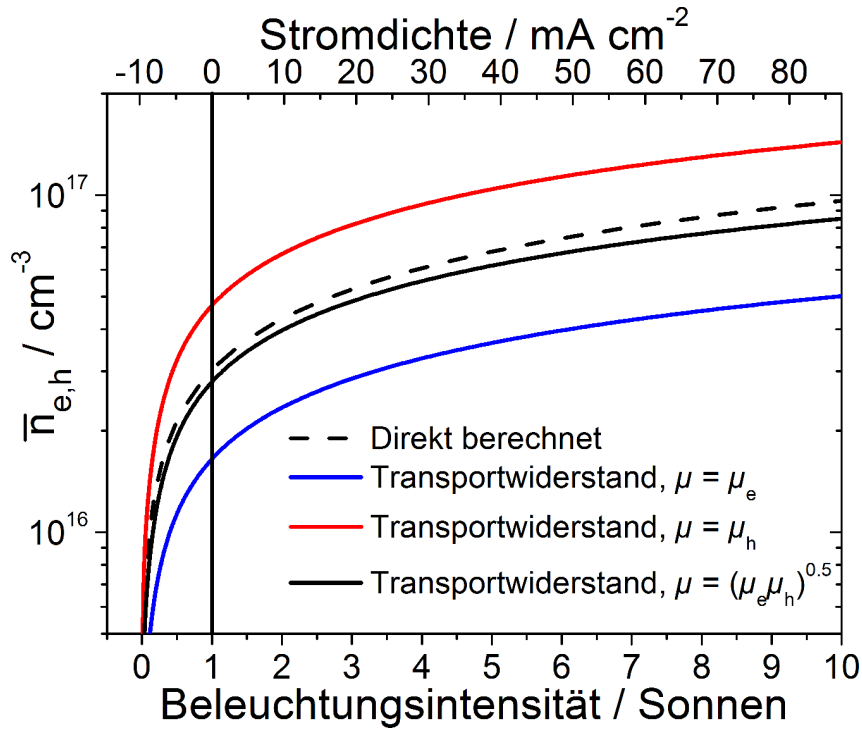


Abb. 10.3. Die aus der Simulation direkt extrahierte Ladungsträgerdichte einer Solarzelle mit unterschiedlichen Beweglichkeiten der Elektronen und Löcher ist in einer gestrichelten schwarzen Linie dargestellt. Die durchgezogenen Kurven zeigen die Ladungsträgerdichten, welche aus dem Transportwiderstand berechnet wurden. Wird die hohe (blau) und die niedrige Mobilität (rot) verwendet ist die Abweichung hoch. Wird stattdessen das geometrische Mittel (schwarz) herangezogen, ist der Fehler gering.

10.3 Experimentelle Bestimmung der intrinsischen und injektionsabhängigen Ladungsträgerdichte einer P3HT:PCBM Solarzelle

Um $\overline{n_{e,h}}$ und n_i mit dieser Methode auszurechnen, wurden die Suns- V_{OC} - und JV-Daten der invertierten Zelle mit Metallgitter verwendet, die bereits im letzten Kapitel als Vergleich zu einer durchkontaktierten Zelle herangezogen wurde. Beide Kurven sind in Abbildung 9.3 auf Seite 106 abgebildet. Der injektionsabhängige Transportwiderstand wurde durch Gleichung 9.20 berechnet, wobei für den Serienwiderstand der Verschaltung ein Wert von $R_{Versch} = 2 \Omega \text{cm}^2$ verwendet wurde. Für die Beweglichkeit wurde der gleiche Wert verwendet wie in der Simulation, $\mu_{e,h} = 3.5 \times 10^{-4} \text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$.

Die nach Gleichung 10.14 berechnete Ladungsträgerdichte ist in Abbildung 10.4 abgebildet. Um n_i bei einer Sonne zu bestimmen, muss die restliche Kurve extrapoliert werden um einen Wert für $\overline{n_{e,h}}$ zu erhalten. Da die Solarzelle bei einer Sonne im Leerlauf ist, fließt kein Strom und der Transportwiderstand hat wegen der Division durch die Stromdichte an diesem Punkt eine Polstelle. Mit der extrapolierten Ladungsträgerdichte und der Leerlaufspannung der Solarzelle wurde entsprechend Gleichung 10.15 für die intrinsische Ladungsträgerdichte ein Wert von $n_i = 2.4 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ bei einer Temperatur von $T = 297.6 \text{K}$ bestimmt. Um diesen Wert besser mit dem der Simulation vergleichen zu können, wurde

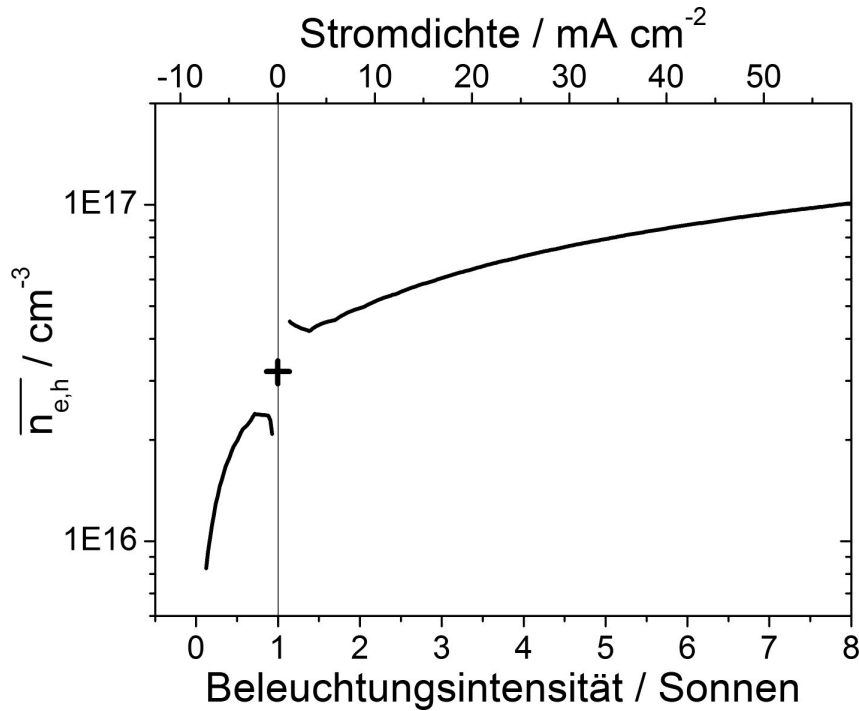


Abb. 10.4. Injektionsabhängige Ladungsträgerdichte, die aus dem Transportwiderstand berechnet wurde, der wiederum aus dem Vergleich einer Suns- V_{OC} - und einer JV-Messung (bei einer Sonne) einer invertierten Zelle mit Metallgitter bestimmt wurde. Die extrapolierte Ladungsträgerdichte im Leerlauf (d.h. bei Beleuchtung mit der Intensität von einer Sonne) kann zusammen mit der Leerlaufspannung verwendet werden, um die intrinsische Ladungsträgerdichte zu bestimmen.

er umgerechnet auf $n_i (T = 300 \text{ K}) = 2.85 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

Dieser Wert ist bemerkenswert ähnlich zu dem in der Simulation verwendeten ($n_{i,\text{sim}} = 2.88 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$). In Tabelle 10.1 sind publizierte Werte von n_i aufgelistet, die von verschiedenen Autoren zur Simulation von P3HT:PCBM Solarzellen verwendet wurden, damit der experimentell bestimmte Wert von n_i besser eingeordnet werden kann. Man erkennt zudem wie stark sich die Werte von Publikation zu Publikation unterscheiden. Der experimentell bestimmte Wert liegt am oberen Ende der aufgelisteten Werte.

10.4 Zusammenfassung

Eine Methode wurde vorgestellt mit der experimentell die intrinsische Ladungsträgerdichte von organischen Bulkheterojunction-Solarzellen bestimmt werden kann. Dazu wird zunächst der Transportwiderstand aus dem Vergleich einer normalen JV-Messung und einer Suns- V_{OC} -Messung bestimmt. Unter der Annahme einer räumlich homogenen Generation und Rekombination, ausgeglichenen Ladungsträgerbeweglichkeiten und keiner Oberflächenrekombination kann die injektionsabhängige Ladungsträgerdichte bestimmt werden.

Numerische Simulationen zeigten, dass die Rekombination selbst bei homogener Generation ortsabhängig ist, wenn Strom durch die Zelle fließt, wodurch eine Diskrepanz zwischen der experimentell bestimmten Ladungsträgerdichte und der direkt aus der Simulation be-

	Bandlücke E_g	Effektive Zustands- dichte $N_{C,V}$	Intrinsische Ladungs- trägerdichte n_i bei $T = 300$ K
	eV	cm^{-3}	cm^{-3}
Schafferhans et al. [184]	1.3	8×10^{19}	9.4×10^8
Deibel et. al [180]	1.35	10^{21}	4.6×10^9
Garcia-Belmonte et al. [185]	1.2	10^{21}	8.3×10^{10}
MacKenzie et al. [186]	1.1	1.9×10^{20}	1.1×10^{11}
Stelzl et. al [170] Glatthaar et al. [187] und diese Arbeit	1.1	5×10^{20}	2.9×10^{11}

Tab. 10.1. Aus den Bandlücken und effektiven Zustandsdichten berechnete intrinsische Ladungsträgerdichten, die von verschiedenen Autoren für P3HT:PCBM in Publikationen verwendet wurden.

stimmten Ladungsträgerdichte entsteht. Befindet sich die Solarzelle im Leerlauf, so fließt kein Strom und die Rekombination ist homogen. Um die intrinsische Ladungsträgerdichte zu bestimmen, wird daher die Ladungsträgerdichte bei V_{OC} verwendet.

Auch bei einem sehr inhomogenen Generationsprofil kann die Methode zur Bestimmung von n_i verwendet werden, da die Abweichungen durch die Inhomogenität der Generation und Rekombination relativ klein sind ($\leq 10\%$). Auch wenn sich die Mobilitäten um etwa den Faktor drei voneinander unterscheiden, kann die Ladungsträgerdichte mit einem Fehler von weniger als 10 % bestimmt werden.

Die Anwendung dieser Methode auf eine invertierte Solarzelle mit Metallgitter und P3HT:PCBM als photoaktivem Materialgemisch liefert einen Wert von $n_i (T = 300 \text{ K}) = 2.85 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Dies ist der erste experimentell bestimmte Wert für die intrinsische Ladungsträgerdichte von P3HT:PCBM und kann die Qualität zukünftiger Simulationsergebnissen verbessern und somit einen erheblichen Beitrag zum besseren Verständnis der Funktionsweise von organischer Solarzellen leisten.

11 Charakterisierung durch bildgebende Verfahren

Bildgebende Charakterisierungsmethoden erlauben es idealerweise Funktionsstörungen und -beeinträchtigungen lokal aufzulösen. Es werden zwei verschiedene sich ergänzende Methoden verwendet und zwar ein Thermographieverfahren ohne Beleuchtung der Zelle (DLT: Dark lock-in thermography) [188,189] und die orts aufgelöste Messung der Elektrolumineszenz (EL) [190,191]. Beide Methoden wurden bereits erfolgreich auf organische Solarzellen angewandt.

11.1 Funktionsweise bildgebender Elektrolumineszenz- und Thermographie-Verfahren

Die Spannung einer Solarzelle zwischen den Kontakten setzt sich aus zwei Bestandteilen zusammen. Der erste ist die Spannung, welche mit der Aufspaltung der quasi-Fermi-Niveaus verknüpft ist und ein Maß für die Rekombination in der Zelle darstellt. Der zweite Beitrag stammt vom Spannungsabfall über den Transportwiderstand und anderen Serienwiderständen, falls Strom durch die Zelle fließt. Das Elektrolumineszenz-Signal hängt von der Rekombination in der Zelle ab, während durch die Thermographie die Dissipation der Joule'schen Wärme über den Transportwiderstand und andere Widerstände detektiert wird.

Zur Messung eines Elektrolumineszenz-Bildes wird an die Solarzelle in einer abgedunkelten Kammer eine Spannung angelegt, sodass Strom in Vorwärtsrichtung durch die Zelle fließt. Elektronen und Löcher fließen von den Kontakten aus in die Zelle und rekombinieren an der Grenzfläche zwischen P3HT und PCBM. Dabei entsteht das Elektrolumineszenz-Signal. Bei P3HT:PCBM Mischungen liegt das Maximum der Lichtemission bei einer Wellenlänge von ca. 1200 nm [190].

Reine Schichten aus P3HT oder PCBM erzeugen ebenfalls ein EL-Signal. Hoyer et al. [190] verglichen Messungen von P3HT:PCBM Schichten mit und ohne einen Filter, der die EL-Signale der reinen Schichten blockiert, Licht mit längeren Wellenlängen jedoch passieren lässt. Da kein Unterschied zwischen den Messungen zu erkennen war, schlossen sie darauf, dass das EL-Signal der reinen Schichten durch das Vermischen der Materialien ausgelöscht wird und man das emittierte Licht der zerfallenden Charge-Transfer-Komplexe beobachtet, welches erwartungsgemäß eine längere Wellenlänge hat. Zuvor war bereits bekannt, dass das Photolumineszenz-Signal von reinen Polymeren durch Mischen von Donator und Akzeptor Polymer ausgelöscht wird [192].

Die Elektrolumineszenz wurde mit Hilfe einer Si-CCD Kamera mit der Bezeichnung PI Pixis 1024 gemessen. Durch Filter wurde der erfasste Wellenlängenbereich auf den Bereich zwischen 975 und 1100 nm beschränkt. Die Si-Kamera erfasste nicht den ganzen Emissions-Bereich, sondern nur eine Flanke des Emissionspeaks, wodurch die Signalstärke gering war.

Bei der Thermographie wurde orts aufgelöst die Wärmedissipation mit Hilfe einer Infrarot Kamera Cedip Silver 480M bestimmt. Da die Temperaturunterschiede sehr gering waren, wurde die Lock-in-Technik verwendet, um das Rauschen zu minimieren.

11.2 Untersuchung von durchkontaktierten Solarzellen

Die Abbildungen 11.1 a) und b) sowie 11.2 a) und b) zeigen Elektrolumineszenz-Bilder und die Abbildungen 11.1 c) und d) sowie 11.2 c) und d) DLT-Bilder von zwei verschiedenen Solarzellen.¹

Die ersten Bilder stammen von einer Zelle, die auf einem Substrat aufgebaut ist, deren organische Schichten durch Spin-coating aufgebracht wurde und deren Durchkontaktierungen eine PEDOT:PSS Behandlung erfuhren. Der Abstand der Durchkontaktierungen zueinander beträgt 2,3 mm. Die Herstellung wurde in Kapitel 7.4 erläutert. Die charakteristischen Größen dieser Zelle wurde bereits in Kapitel 8.2 beschrieben.

Die zweite untersuchte Zelle ist aus zwei laminierten Substraten aufgebaut. Die organischen Schichten sind ebenfalls durch Spin-coating erzeugt, die Durchkontaktierungen wurden jedoch zusätzlich durch Tintenstrahl-Drucken mit PEDOT:PSS befüllt. Der Abstand der Durchkontaktierungen beträgt 1,3 mm. Die Zelle wurde bereit für die Experimente, welche in Kapitel 8.3 beschrieben wurden, verwendet.

Beide Zellen wurden vor den Messungen versiegelt, um sie vor Degradation an Luft zu schützen.

In den EL-Bildern sind Bereiche dann dunkel, wenn an diesem Ort keine Ladungsträger strahlend rekombinieren. Dafür kann es zwei Gründe geben. Entweder ein anderer Mechanismus führt zur schnelleren Rekombination der Ladungsträger, wie zum Beispiel ein Kurzschluss. Andererseits kann es auch sein, dass der Bereich elektrisch abgeschnitten ist und eine oder beide Ladungsträgersorten den entsprechenden Ort nicht erreichen. Dies ist zum Beispiel bei einem Elektrodenfehler der Fall.

In den EL-Bildern sieht man den Gradienten der EL-Emission um die Durchkontaktierungen. Die Stärke des EL-Signal nimmt mit abnehmenden Abstand zu den Durchkontaktierungen zu. Die Anzahl an rekombinierenden Ladungsträgern und damit die Intensität des emittierten Lichts hängt von der Spannung ab. Diese wird aufgrund des Serienwiderstands in der PEDOT:PSS Schicht, durch den lateralen Transport weg von den Durchkontaktierungen, verringert.

In Abbildung 11.1 a) und b) ist um die Durchkontaktierungen jeweils ein hellerer Ring zu erkennen. Beim Versiegeln entstanden bei den Durchkontaktierungen Lufteinschlüsse, welche die Lichtauskopplung verändern.

¹Die Messungen wurden von Jens Peter Reinhardt durchgeführt

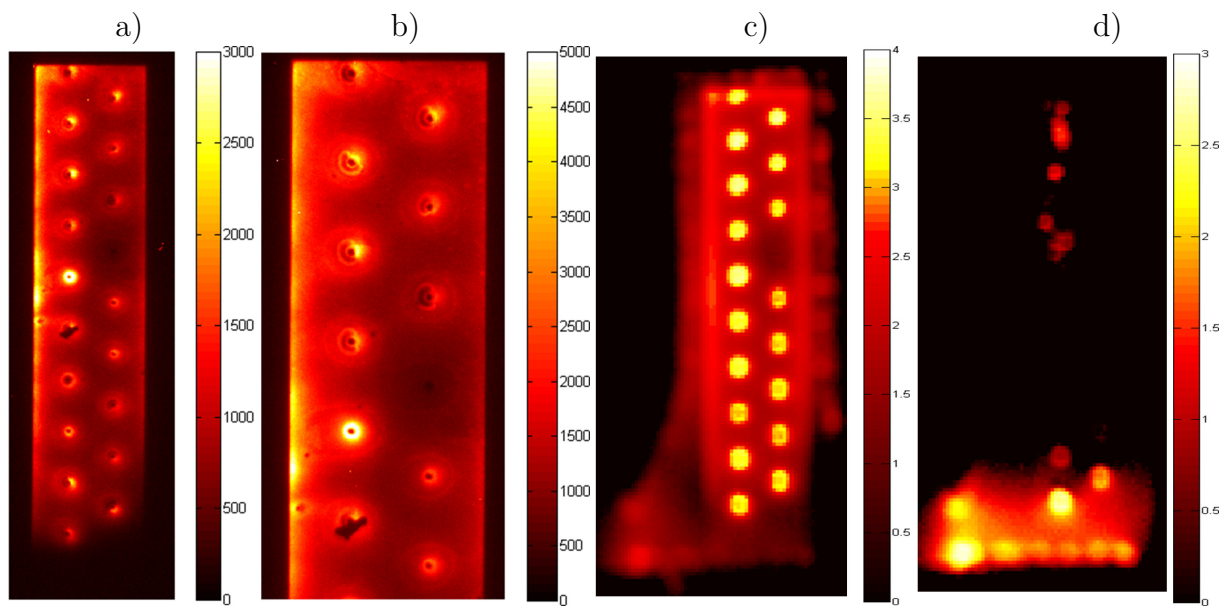


Abb. 11.1. Durchkontaktierte Solarzelle mit einem Substrat, bei der für die Durchkontaktierung PEDOT:PSS von der Rückseite in die Löcher gefüllt wurde. a) und b) EL-Bilder c) Thermographiebild bei Betrieb in Vorwärtsrichtung. d) Thermographiebild bei Betrieb in Rückwärtsrichtung.

Allgemein sind die Bereiche um die verschiedenen Durchkontaktierungen sehr ähnlich, was ein Zeichen homogener Schichtdicken und ähnlich hoher Serien- und Parallelwiderstände in den Löchern ist. Die Ausnahme bilden zwei Durchkontaktierungen, wobei die Bereiche um diese im einen Fall sehr hell und im anderen Fall dunkel ist. In dem Solarzellenbereich um die eine Durchkontaktierung, der im Bild besonders hell erscheint, rekombinieren besonders viele Ladungsträger, was nur möglich ist, wenn die Spannung an diesem Ort besonders hoch ist. Damit dies der Fall sein kann, muss der Serienwiderstand der Durchkontaktierung besonders niedrig sein und/oder der Parallelwiderstand besonders hoch. Genau das Gegenteilige gilt für den dunklen Bereich um die andere Durchkontaktierung. Am unteren Rand der Zelle ist ebenfalls ein dunkler Bereich. Auch hier besteht die Möglichkeit, dass entweder ein Kurzschluss vorliegt, oder ein Elektrodenfehler.

Ein DLT Bild ist an den Stellen hell, an denen Strom transportiert wird und Leistung abfällt. Das Bild in der Mitte-links wurde aufgenommen, während Strom in Vorwärtsrichtung durch die Zelle floss. Der erzeugte Gesamtstrom wird auf die Durchkontaktierungen verteilt und durch diese hindurch transportiert. Daher erscheinen diese Bereiche besonders hell. Das Loch welches im EL-Bild dunkel erschien, ist im DLT-Bild ebenfalls dunkel. Aus der Kombination beider Bilder kann ein Kurzschluss in diesem Loch daher ausgeschlossen werden. Der Bereich ist in beiden Bildern dunkel, weil kein Strom fließt da der Serienwiderstand der Durchkontaktierungen sehr hoch ist.

Das DLT-Bild rechts außen zeigt die Zelle, während eine Spannung in Rückwärtsrichtung angelegt ist. In diesem Fall sperrt die Diode und Strom fließt nur über Kurzschlüsse. Man erkennt einen großen hellen Bereich am unteren Ende der Zelle. Während bei der Betrachtung der EL-Bilder noch offen blieb, ob es sich um einen Kurzschluss oder einen Fehler in der Elektrode handelt, kann nun letzteres ausgeschlossen werden. Wahrscheinlich trat bei der Herstellung ein Fehler auf. An dieser Kante müssen die organischen Schichten von der

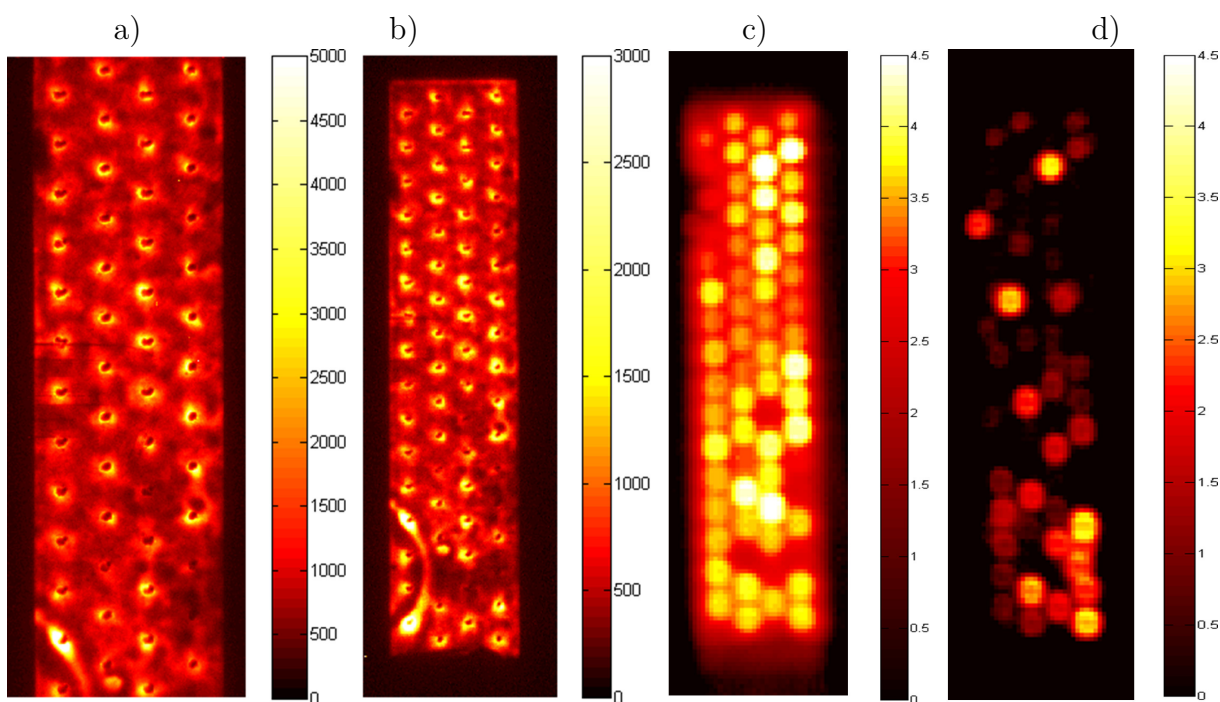


Abb. 11.2. Durchkontaktierte Solarzelle, deren Durchkontaktierungen mittels Tintenstrahl-Drucken mit PEDOT:PSS gefüllt wurden. a) und b) EL-Bilder c) Thermographiebild bei Betrieb in Vorwärtsrichtung. d) Thermographiebild bei Betrieb in Rückwärtsrichtung.

Metallelektrode gewischt werden. Im Bereich der Zelle gibt es weitere kleine hellere Punkte, die nicht zu den Positionen der Durchkontaktierungen passen. Offensichtlich weist die photoaktive Schicht an diesen Stellen Defekte auf.

Die EL-Bilder in Abbildung 11.2 a) und b) der Zelle, bei denen Tintenstrahldrucken zum Füllen der Durchkontaktierung verwendet wurde, erscheinen sehr viel inhomogener als die EL-Bilder in Abbildung 11.1 a) und b). In diesem Fall wurden die beiden organischen Schichten auf eine 12 μm dicke Folie beschichtet, während im ersten Fall eine 50 μm dicke Substrat verwendet wurde. Zum Beschichten wird die dünne Folie auf einen Glas-träger gelegt, der mit einer Adhäsionsfolie beklebt ist. Während sich die Unebenheiten des Klebers auf die 12 μm dicke Folie durchschlagen, ist die 50 μm dicke Folie steif genug um diese auszugleichen. Die Unebenheiten der Folie führt während der Beschichtung zur Unebenheit der P3HT:PCBM und der PEDOT:PSS Schichten welche sich im EL-Bild widerspiegelt.

Links unten im EL-Bild sieht man das Segment eines Kreises. Dies kann auf eine Falte zurückgeführt werden, die beim Laminieren der 12 μm dicken Folie auf die Rückseiten-elektrode entstand.

Durch den Vergleich von EL- und DLT-Bild aus Abbildung 11.2 sieht man besonders im unteren Bereich mehrere Durchkontaktierungen, die in beiden Bildern dunkel erscheinen und auf sehr hohe Serienwiderstände hindeuten, sodass kein Strom durch diese Durchkontaktierungen fließt.

Im DLT-Bild 11.2 d), welches den Betrieb der Zelle in Rückwärtsrichtung zeigt, sind viele helle Punkte zu erkennen, die Kurzschlüsse darstellen. Bis auf wenige Ausnahmen

passen diese Punkte zu den Positionen der Durchkontaktierungen. Abbildung 11.3 zeigt die Ursache für diese Kurzschlüsse. Es ist eine Durchkontaktierung abgebildet, wobei die Elektrode nahe des Lochs blank liegt. Die Ursache ist noch ungeklärt. Wahrscheinlich bestand dieser Defekt jedoch bereits vor dem Bedrucken mit PEDOT:PSS, da sich der effektive Parallelwiderstand der Zellen durch das Drucken nicht ändert (siehe Abbildung 8.7 auf Seite 94).

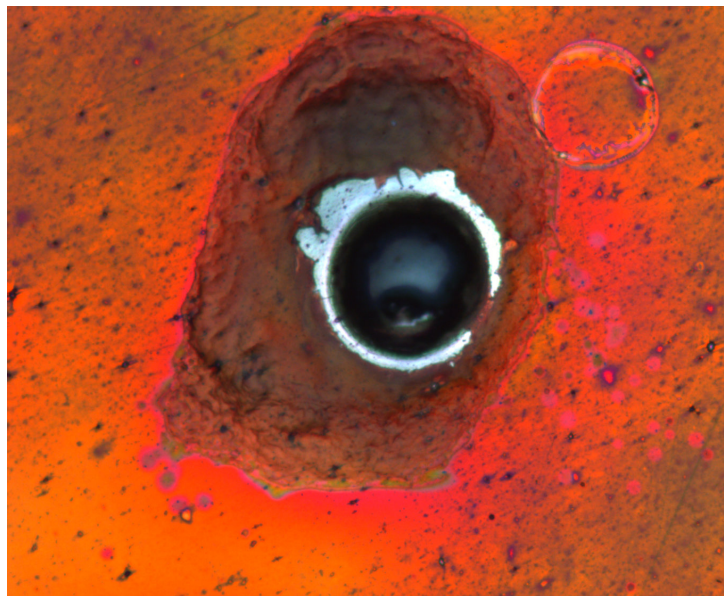


Abb. 11.3. Mikroskop-Bild einer Durchkontaktierung, die durch Tintenstrahl-Drucken mit PEDOT:PSS gefüllt wurde. Um das Sackloch herum ist die blanke Elektrode zu erkennen.

11.3 Zusammenfassung

Mit bildgebenden Verfahren können im Idealfall Defekte lokalisiert werden. Abgesehen von wenigen Ausnahmen scheint die Qualität der verschiedenen Durchkontaktierungen auf einer Solarzelle ähnlich zu sein. Durch den Vergleich von EL- und DLT-Aufnahmen bei denen die Zellen während der Messung in Vorwärtsrichtung betrieben werden, kann unterschieden werden, ob eine Durchkontaktierung defekt ist, weil ihr Serienwiderstand sehr hoch, oder der Parallelwiderstand besonders niedrig ist. Bei beiden untersuchten Zelltypen haben wenige Durchkontaktierungen eine geringe Leitfähigkeit.

Beide Zellen zeigten einen geringen effektiven Parallelwiderstand in der JV-Messung. Durch DLT-Bilder der Zellen beim Betrieb in Rückwärtsrichtung können die Orte der Kurzschlüsse gefunden werden. Bei den Zellen mit einem Substrat, bei dem PEDOT:PSS durch die Rückseite in die Löcher für die Durchkontaktierung gefüllt wurde, wird der Kurzschluss nicht durch die Durchkontaktierungen, sondern viel eher durch einen Fehler bei der Herstellung verursacht. Der niedrige Parallelwiderstand wird bei den Zellen, deren Durchkontaktierung mittels Tintenstrahl-Drucken gefüllt wurden, hauptsächlich von den Kurzschlüssen in den Bereichen um die Durchkontaktierungen erzeugt. Mikroskopaufnahmen zeigen, dass in diesen Bereichen die Aluminiumelektrode frei liegt und nicht durch

P3HT:PCBM beschichtet ist. Da die Zellen bereits vor dem Bedrucken mit PEDOT:PSS niedrige effektive Parallelwiderstände hatten, kann gefolgert werden, dass diese Defekte nicht durch das Tintenstrahl-Drucken entstanden sind. Wahrscheinlich löste sich das P3HT:PSS von diesen Bereichen während das Substrat gestanzt wurde. In den Bereichen nahe der Löcher wird die P3HT:PCBM Schicht und die lose darüber gelegte PET Schutzfolie besonders stark zusammengepresst. In diesen Bereichen könnte die photoaktive Schicht mit der Schutzfolie abgezogen worden sein.

12 Vergleich der verschiedenen Zelltypen

In dieser Arbeit wurden die Ergebnisse entsprechend der *Charakterisierungsmethode* in Kapiteln aufgeteilt und die verschiedenen Zelltypen mit Hinblick auf die Resultate einer dieser Methoden miteinander verglichen. Ziel dieses Abschnitts ist es, die Querverknüpfungen zwischen diesen Kapitel herzustellen, indem die wichtigsten Ergebnisse entsprechend der *Zelltypen* aufgeteilt und diskutiert werden.

12.1 Zellen mit zwei Substraten

Begonnen wird mit dem Zelltyp, der von Lickert [36] untersucht wurde und deren Herstellung im Kapitel 4 ausführlich beschrieben wurde. Dabei dient eine dünne heißsiegelfähige PET-Folie als oberes Substrat, welches mit dem Elektronenkontakt bedampft wird. Die P3HT:PCBM Schicht wird mittels Slot-die-coating oder Spin-coating hergestellt. Die Löcher für die Durchkontaktierungen durch dieses Substrat werden gestanzt und anschließend wird dieses Substrat auf ein zweites metallisiertes Substrat laminiert. Der transparente und leitfähige Kontakt wird, ebenso wie die Durchkontaktierungen durch die Löcher, bei der Beschichtung mit PEDOT:PSS erzeugt. Wird Slot-die-coating als Beschichtungsverfahren gewählt, so kann die beschriebene Zellherstellung in einem Rolle-zu-Rolle Prozess verwirklicht werden.

Derartige Zellen, bei denen die Beschichtung der organischen Materialien mittels *Slot-die-coating* erfolgte, hatten Effizienzen zwischen 0 und 0,5 % (Seite 79). Da ansonsten gleiche Zellen jedoch mit einer zusätzlichen PEDOT:PSS-Behandlung der Löcher deutlich höhere Effizienzen erreichten, erhärtet sich die Hypothese, dass die Leitfähigkeit der Durchkontaktierungen sehr schlecht war.

Zellen bei denen *Spin-coating* als Beschichtungsmethode verwendet wurde, hatten auch ohne zusätzliche Oberflächenbehandlung deutlich höhere Effizienzen im Bereich von 2 % (Seite 94). (Der Unterschiede zwischen den beiden Beschichtungsmethoden wird im Weiteren noch einmal aufgegriffen.) Im Vergleich zu diesen Zellen, hatte die beste, (weitgehend) baugleiche Zelle von Lickert [36], bei der die Löcher nicht gestanzt, sondern durch Heißnadelperforation erzeugt wurde, eine Effizienz von 1,5 %. Somit erwies sich die Entscheidung, bei allen im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Zellen die Löcher zu stanzen, anstatt das Heißnadelverfahren zu verwenden, auch im Nachhinein als richtig.

12.2 Zellen mit zwei Substraten und PEDOT:PSS-Behandlung

Wie bereits erwähnt, konnte die Zelleffizienz durch eine Oberflächenbehandlung der Lochinnenflächen mit PEDOT:PSS (Seite 69) deutlich gesteigert werden (Seite 79). Der Serienwiderstand, welcher beim Transport durch die photoaktive Schicht auf die Ladungsträger wirkt, wurde für Zellen, bei denen Slot-die-coating verwendet wurde, auf einen Wert von $R_s(\text{Transp.})=15\,\Omega\text{cm}^2$ bestimmt (Seite 90), während Zellen bei denen das Spin-coating Verfahren zur Beschichtung verwendet wurde, die Werte mit 1,5 bzw. $3\,\Omega\text{cm}^2$ (Seite 91 bzw. 94) deutlich niedriger ausfielen. Dieser Unterschied korreliert mit dem bereits erwähnten Effizienzunterschied der Zellen, bei denen sich lediglich das Beschichtungsverfahren unterscheidet. Des Weiteren ist die Streuung der Ergebnisse bei Zellen die mit Slot-die-coating hergestellt wurden deutlich höher als beim Spin-coating. Gerade die Variation zwischen verschiedenen Batches ist hoch. Der Beschichtungsprozess an sich ist schlecht reproduzierbar, weil das Slot-die-coating in einem Sheet-to-Sheet Verfahren verwendet wurde.

Es bestehen allerdings Zweifel, ob der Unterschied der Transportwiderstände, die entsprechend der konkreten Datenlage um den Faktor 5-10 voneinander abweichen, generell so hoch ist. Grund für Zweifel bestehen, weil mit demselben Sheet-to-Sheet Slot-die-coater Zellen mit Metallgitter hergestellt wurden, deren Effizienz vergleichbar hoch waren, wie die von Zellen, die durch Spin-coating beschichtet wurden. So wurden auch Module (mit Metallgittern als Stromsammelstrukturen) hergestellt, die Effizienzen im Bereich von 2,5 % hatten [141] (auch vom Experimentator dieser Arbeit). Höchst wahrscheinlich ist nicht das Verfahren des Slot-die-coatings die Ursache für die schlechten Ergebnisse, sondern die schlechte Qualität des P3HT-Batches, der zur Herstellung der durchkontaktierten Zellen verwendet wurde. Bei diesem Batch gelierte die P3HT:PCBM Lösung während des Beschichtens, falls die Konzentration genauso hoch gewählt wurde, wie bei den (erfolgreichen) Beschichtungsversuchen mit älteren P3HT-Batches.

12.3 Zellen mit zwei Substraten und Tintenstrahl-bedruckten Durchkontaktierungen

Bei einem weiteren vorgestellten Zelltyp wurde erst eine Zelle nach der Anleitung im Kapitel 4 hergestellt, wobei das Spin-coating Verfahren verwendet wurde und dann zusätzlich weiteres PEDOT:PSS durch Tintenstrahl-Drucken in die Löcher gefüllt, um die Leitfähigkeit der Durchkontaktierung zu erhöhen. Was die Minimierung des Serienwiderstands angeht, war dieses Vorgehen sehr erfolgreich, der Serienwiderstand der Löcher wurde auf $R_s(\text{Durchk.})=150\,\Omega$ bestimmt. Die Effizienz dieser Zellen war allerdings nur im Bereich von 2 % (Seite 94). Sowohl die Interpretation der JV-Daten, als auch die Charakterisierung mittels Thermographie (Seite 123) zeigten, dass Kurzschlüsse bei den Durchkontaktierungen für die niedrige Effizienz verantwortlich waren. Auf Mikroskopaufnahmen erkennt man nahe einiger Durchkontaktierungen den metallischen Elektronenkontakt durchschimmern, der in diesen Bereichen mit dem PEDOT:PSS kurzgeschlossen ist. Bei der Zellherstellung löste sich anscheinend die photoaktive Schicht in diesen Bereichen ab.

Die aktive Fläche erschien in den Elektrolumineszenz-Aufnahmen sehr inhomogen. Der Grund wird in der Unebenheit der Klebmasse zwischen Glasträger und Adhäsionsfolie gesehen, auf welcher die sehr dünne Substrat-Folie während des Beschichtens haftet. Tintenstrahl-Drucken kann in einem Rolle-zu-Rolle Prozess erfolgen, wodurch die Herstellung als ganzes Rolle-zu-Rolle kompatibel ist, falls statt Spin-coating das Slot-die-coating Verfahren verwendet wird.

12.4 Zellen mit einem Substrat

Bei diesem Zelltyp werden der Elektronenkontakt und die Metallschicht, welche mit den Durchkontaktierungen verbunden werden soll, auf die beiden Seiten *eines* Substrats gedampft. Der Elektronenkontakt wird mit P3HT:PCBM beschichtet, das Substrat gestanzt und dann mit PEDOT:PSS beschichtet. Die Durchkontaktierung wird erzeugt, indem PEDOT:PSS großzügig auf der Rückseite verteilt wird. Es fließt in die Löcher, allerdings nicht durch diese hindurch. Ein massiver Nachteil dieses Vorgehens ist, dass es mit den gängigen Mitteln nicht in einen Rolle-zu-Rolle Prozess implementiert werden kann. Die Zellen weisen Ähnlichkeit mit denen aus der Arbeit von Zimmermann [34], die eine maximale Effizienz von 2 % hatten.

Zellen, bei denen die Lochinnenflächen mit PEDOT:PSS behandelt wurden hatten ebenfalls einen sehr niedrigen Serienwiderstand von $R_s(\text{Durchk.})=150\ \Omega$. Die übrigen Oberflächenbehandlungen mit Ozon, Säure oder PMMA führten zu keiner weiteren Verbesserung. Bei dem Batch an Zellen, die für die Bestimmung dieses Serienwiderstands hergestellt wurden, war der effektive Parallelwiderstand niedrig, wodurch die Effizienz mit etwa 2,3 % noch immer geringer war, als die von Zellen mit Metallgitter (bis 3 %). Thermographie-Aufnahmen zeigen, dass dies nicht an den Durchkontaktierungen liegt, sondern im geringen Maße an Defekten in der photoaktiven Schicht und durch einen Kurzschluss an der Kante der Zelle, der wahrscheinlich durch einen Fehler beim Wischen (also im Rahmen der Zellherstellung) der organischen Schichten entstanden ist. Bei anderen Batches trat dieses Problem nicht auf, eine Zelle hatte eine Effizienz von 2,8 % und einen Füllfaktor von knapp 60 %.

12.5 Generelles

Diese höchste erreichte Effizienz für durchkontaktierte Zellen ist immer noch geringer als die von Zellen mit Metallgittern. Für beide Zelltypen wird dasselbe Substratdesign verwendet, welches rechts in Abbildung 4.2 auf Seite 49 abgebildet ist. Die Zellfläche ist 11 cm lang und 1 cm breit, sodass die Metallstege möglichst kurz sind und somit der Verlust über den Serienwiderstand der Metallfinger möglichst klein sind. Da bei einem Modul die Metallfinger nur an einer Seite kontaktiert werden können, entspricht dieser Aufbau einer Zellstreifenbreite von 0,5 cm. Mit zunehmender Breite der Zellstreifen nimmt sowohl der Serienwiderstand als auch der abzuleitende Strom zu. Bei den Durchkontaktierungen wird der größte Anteil am gesamten Serienwiderstand der Verschaltung durch das flächig aufgetragene PEDOT:PSS und den Serienwiderstand der Durchkontaktierungen erzeugt,

wobei sich diese Anteile durch ein Vergrößern der Zellfläche nicht ändern. Der Serienwiderstand der beiden flächig aufgedampften Metallelektroden ist sehr gering.

Die gesamten Serienwiderstandsverluste wachsen bei einer Zunahme der Zellfläche bei den Zellen mit Metallgitter stärker, als bei den durchkontaktierten Zellen. Je größer die Zellfläche, desto eher überholen die Effizienz der durchkontaktierten Zellen die der Zellen mit Metallgitter.

Die Arbeitshypothese mit der diese Arbeit begonnen wurde, dass der Serienwiderstand durch die Durchkontaktierungen der Hauptgrund mit der vergleichbar geringen Effizienz ist, hat sich weitgehend bestätigt. Besonders aussagekräftig waren dabei die Suns- V_{OC} Messungen. Durch diese Ergebnisse konnten Unterschiede in den Rekombinationsprozessen oder beim Ladungsträgertransport zu den Zellen mit Metallgitter ausgeschlossen werden.

13 Schlussfolgerung und Ausblick

Der Vergleich der verschiedenen Zelltypen im letzten Kapitel zeigt, dass zwei der vorgestellten Zelltypen Werte für den Serienwiderstand der Durchkontaktierungen im Bereich von $150\ \Omega$ aufweisen. Diese liegen nahe am angestrebten Wert von $100\ \Omega$. Es erscheint sinnvoller den Ansatz weiter zu verfolgen, bei dem die Durchkontaktierungen mittels Tintenstrahl-Drucken durch weiteres PEDOT:PSS gefüllt werden. Der ausschlaggebende Grund hierfür ist die Rolle-zu-Rolle-Kompatibilität der Herstellungsmethoden. Obwohl das anfängliche Problem durch sehr hohe Serienwiderstände bei diesem Zelltyp nicht auftritt, wird die Effizienz von Zellen mit Metallgitter als Stromsammelstruktur nicht übertroffen. Als Ursache wurden Kurzschlüsse an den Rändern der Durchkontaktierungen identifiziert. Die weiteren zukünftigen Schritte sollten darauf abzielen, diese Kurzschlüsse zu verhindern.

Der Herstellungsaufwand für die zusätzliche Oberflächenbehandlung bei dem Zelltyp, der bereits von Lickert verwendet wurde, ist sehr groß. Das Aufbringen der Adhäsionsfolien auf die Vorder- und Rückseite der zu stanzenden Substrate ist schwierig, verbraucht viel Zeit und zudem viel Material, da die beiden Adhäsionsfolien nach der Oberflächenbehandlung obsolet werden und als Müll anfallen. Trotz dieses hohen Aufwands bleibt die Zelleffizienz dieser durchkontaktierten Zellen hinter der Effizienz der Zellen mit Metallgitter.

Es muss eine Art Kosten-Nutzen Betrachtung durchgeführt werden, ob es sich lohnt weitere Arbeit in dieses System zu investieren, zumal eine weitere Optimierung die Anzahl und Komplexität der Prozessschritte höchstwahrscheinlich noch weiter erhöhen wird. Wohl gemerkt, wurde gerade ein spezieller Zelltyp in Frage gestellt, das Konzept von durchkontaktierten Solarzellen an sich bleibt davon unberührt. Die potentiellen Vorteile von durchkontaktierten Zellen gegenüber vielen anderen Konzepten sind nach wie vor zahlreich und rechtfertigen es weitere Arbeit zu investieren, möglicherweise allerdings eher in andere Zelltypen. Im Folgenden werden Ideen und Gedanken zu Alternativen dargelegt:

Bei allen bis jetzt realisierten durchkontaktierten organischen Zellen wurde ein Substrat perforiert. Die Dicke dieses Substrats legt die Tiefe des Sacklochs fest, welches so flach wie möglich sein sollte, um den Serienwiderstand durch das Loch gering zu halten. In dieser Arbeit werden dazu Substrate mit $12\ \mu\text{m}$ Dicke verwendet, die sehr anfällig für Knicke in der Folie sind und auch leicht durch Zug deformiert werden können, wodurch die Handhabung bereits bei dieser Substratdicke sehr anspruchsvoll ist. Der zentrale Gedanke der ersten Alternative ist es, kein an sich mechanisch stabiles Substrat als Isolationsschicht zwischen den metallischen Elektroden zu verwenden. Stattdessen wird eine Isolationsschicht auf ein Substrat aufgebracht, welche nicht den Zwängen unterlegen ist, sowohl mechanisch stabil sein zu müssen, als auch über eine Klebe- oder Heißsiegelschicht zu verfügen und daher sehr viel dünner sein kann. Es werden zwei mögliche Herstellungsprozesse erklärt:

Möglichkeit 1: Ein flexibles Polymersubstrat wird mit Aluminium und Silber bedampft,

welches die Rückseitenelektrode bilden wird. Daraufhin wird Fotolack durch Slot-die-coating als Isolationsschicht aufgebracht. Möglicherweise muss mehrfach beschichtet werden um Kurzschlüsse durch Pin-holes zu unterbinden. Anschließend wird der Elektronenkontakt in einer Weise aufgedampft, sodass bereits Löcher für die Durchkontaktierungen vorhanden sind. Das Substrat wird mit beleuchtet, sodass dies nicht durch den Elektronenkontakt abgeschatteten Bereiche entwickelt werden und selektiv durch ein Lösemittel entfernt werden können. Wird nun die photoaktive Schicht auf dieses Substrat beschichtet, besteht das Problem, dass die Böden der Sacklöcher auch beschichtet werden und das PEDOT:PSS, welches zuletzt aufgebracht wird, die Rückseitenelektrode nicht kontaktiert. Um dies zu lösen, müssten die Mitten der Sacklochböden mit einem Material beschichtet werden, welches durch ein Lösemittel aufgelöst werden kann, das die photoaktive Schicht nicht beschädigt. Es sollte nur die Mitten der Sacklochböden bedecken, damit die photoaktive Schicht die Schnittfläche des metallischen Elektronenkontakts komplett bedeckt. Somit ist ein Kurzschluss in den Durchkontaktierungen verhindert und durch die geringe Tiefe des Sacklochs reduziert sich die Gefahr eines zu hohen Serienwiderstands. Der große praktische Vorteil dieser Methode wäre, dass die Herstellung des Substrats samt metallischen Elektroden räumlich und zeitlich völlig unabhängig von der Beschichtung mit den organischen Materialien stattfinden könnte.

Möglichkeit 2: Es wird wiederum eine Alu/Silber Rückseitenelektrode auf ein Substrat aufgebracht, gefolgt von einer Isolationsschicht aus Fotolack, einer flächig aufgedampften Vorderseitenelektrode und der flächig beschichteten photoaktiven Schicht. Mit einem UV-Laser werden Löcher bis in die Fotolackschicht gebrannt. Der verbleibende Fotolack in den Löchern wird durch ein Lösungsmittel entfernt (z.B. Aceton, welches P3HT:PCBM beispielsweise nicht angreift) und das Substrat mit PEDOT:PSS beschichtet. Die Anzahl der Prozessschritte wären vergleichsweise gering und die Herstellung wäre zudem Rolle-zu-Rolle kompatibel.

Die nächsten Zelltypen gründen auf Gedanken, die von dem Ziel geprägt sind, durchkontaktierte Zellen herzustellen, die einen Standardaufbau besitzen, anstatt eines invertierten Aufbaus bei dem zuerst die photoaktive Schicht und dann erst die PEDOT:PSS Schicht hergestellt wird. Das Problem beim invertierten Aufbau ist, dass es schwierig ist, das tendenziell hydrophile PEDOT:PSS auf das hydrophobe Halbleitergemisch aufzubringen. Zudem funktionieren sehr viele Materialkombinationen, die sehr viel höhere Effizienzen als P3HT:PCBM im Standardaufbau besitzen, im invertierten Aufbau bisher nicht.

Die Zellherstellung beginnt auf einem Substrat mit einer transparenten und leitfähigen Oxid-Schicht (TCO) oder einer Beschichtung mit hochleitfähigem PEDOT:PSS. Es folgt die photoaktive Schicht und eine flächige Aluminiumelektrode. Auf diese wird ein metallisiertes und perforiertes Substrat auflaminiert. Mit einer Säure kann die Aluminiumelektrode weggeätzt und die darunter liegende photoaktive Schicht durch kurzes Eintauchen in ein Lösungsmittel (in einem Ultraschallbad) entfernt werden. Zuletzt wird PEDOT:PSS sehr großzügig auf der Rückseite verteilt, sodass es durch die Löcher im Rückseitensubstrat durch die geätzte Aluminiumelektrode das PEDOT:PSS oder das TCO auf dem Substrat kontaktiert. Es wurden Vorversuche zu diesem Konzept unternommen. Dabei oxidierte wahrscheinlich die Alu-Elektrode, als die Zellen zum Ätzen aus der Stickstoff-Atmosphäre genommen wurden.

Einen sehr großen Spielraum für die Realisierung von durchkontaktierten Zellen mit der Standard-Reihenfolge der Schichten erhält man durch Anwendung der Prozessschritte, die

für die Herstellung von sogenannten „Laminierten Zellen“ [193–195] entwickelt wurden. Dabei werden nicht alle organischen Schichten auf einem Substrat erzeugt, sondern auf zwei verschiedenen, die zuletzt miteinander verbunden werden.

Der folgende Ansatz um durchkontaktierte Solarzellen herzustellen, ist auf Zellen mit kleinen Molekülen als organische Halbleiter beschränkt, die in Vakuum-Verfahren aufgedampft werden. Dabei wird ausgenutzt, dass die Größe des Schattens, den eine Kugel wirft, vom Ort und Abstand der Licht- bzw. Verdampferquelle abhängt. Es werden kleine Metallkugeln auf einem Substrat mit einer TCO-Beschichtung verteilt, wobei diese magnetisch in der gewünschten Position fixiert werden. Nun werden die organischen Schichten aufgedampft, sodass die abgeschatteten Kreise einen Radius R_2 aufweisen, wobei gilt: $R_1 < R_2 < R_3$. Die Löcher in der anschließend aufgedampften Metallelektrode werden etwas größer und haben den Radius R_3 . Den kleinsten Radius R_1 haben die Löcher des Isolators, der ebenfalls gesputtert werden kann. Die Kugeln werden abgenommen und das Substrat flächig mit der Rückseitenelektrode bedampft, die das TCO direkt auf dem Substrat kontaktiert. Durch den kleineren Lochradius der Isolationsschicht gegenüber der Vorderseitenelektrode besteht kein Kurzschluss zu den beiden Metallelektroden.

Sind die Verdampfungsquellen Punktquellen, so wird der Radius durch den Abstand zwischen Quelle und Substrat kontrolliert. Je näher, desto größer ist der Radius der Verschattung. Werden lineare Quellen verwendet, die orthogonal zur Bewegungsrichtung des Substrats angebracht sind, kann der Lochradius durch den Abstand von Platten zueinander eingestellt werden, deren Flächennormale parallel zur linearen Quelle ausgerichtet sind.

Völlig unabhängig davon, welches Konzept für den Aufbau von durchkontaktierten Zellen verfolgt wird, sollten quadratische Zellen mit einer Fläche im Bereich von 100 cm^2 herzustellen werden. Während dies mit anderen Zellkonzepten nicht ohne massive Serienwiderstandsverluste möglich ist, können durchkontaktierte Zellen im Grunde beliebig vergrößert werden, solange die Dicke der flächigen Metallelektroden entsprechend angepasst wird. Anstatt von isolierenden Substraten, die metallisiert werden, können Metallfolien (wie handelsübliche Aluminiumfolie) verwendet werden, die mit einem isolierendem Material beschichtet werden. Siliziumsolarzellen haben etwa eine Größe von 100 cm^2 und produzieren wegen der geringeren Bandlücke eine höhere Stromdichte als P3HT:PCBM Zellen (und viele andere Materialkombinationen). Insofern wäre die notwendige Schichtdicke der Metallelektroden nicht unrealistisch hoch. Solch eine Solarzelle würde einen großen Fortschritt darstellen, da die meisten organischen Zellen Flächen im Bereich von $\leq 1\text{ cm}^2$ haben.

14 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war, die Verbesserung von durchkontaktierten organischen Solarzellen in einem invertiertem Aufbau mit P3HT:PCBM als photoaktiver Schicht und hochleitfähigem PEDOT:PSS als transparentem Lochkontakt. Bei diesem Zellkonzept werden die erzeugten Ladungsträger zunächst von der transparenten Elektrode gesammelt und über Durchkontaktierungen auf die unbeleuchtete Rückseite der Zelle transferiert, wo die Ladungsträger an eine flächige Metallschicht abgegeben werden.

Aus diesem Aufbau ergeben sich einige Vorteile, beispielsweise gegenüber Solarzellen, bei denen der Strom auf der beleuchteten Vorderseite durch ein Metallgitter abgeleitet wird. Der Flächenverlust an photoaktiver Fläche bedingt durch die Durchkontaktierungen ist generell niedriger als der Abschattungsverlust durch ein Metallgitter. Bei durchkontaktierten Zellen wächst der Verlust über den Serienwiderstand mit zunehmender Zellfläche langsamer, da sowohl die Elektronen als auch die Löcher über flächige Metallschichten abtransportiert werden, während bei den Zellen mit Metallgitter eine der beiden Ladungsträgersorten auf Metallfingern transportiert wird. Solarzellenmodule mit Durchkontaktierungen, welche breite Zellstreifen und daher geringe Flächenverlust durch die Serienverschaltungen besitzen, können hergestellt werden.

Die Effizienzen der durchkontaktierten Zellen, welche in vorangegangenen Arbeiten hergestellt wurden, waren trotz dieser Vorteile geringer (maximal 2 %), als die von Solarzellen mit Metallgitter (ca. 3 %). Als Hauptursache wurde ein hoher Serienwiderstand durch die Durchkontaktierungen aufgeführt. Ein zu geringer Parallelwiderstand zwischen dem PEDOT:PSS in den Durchkontaktierungen zur Schnittfläche der Metallelektrode (Aluminium), die beim Perforieren durchtrennt wird, ist auch ein möglicher Grund für Verluste. Die Messdaten der hergestellten Solarzellen deuteten jedoch darauf hin, dass dieser Widerstand hoch genug ist. Wahrscheinlich bildet sich eine gut isolierende Passivierungsschicht auf der Aluminiumoberfläche.

Zunächst wurden mit Hilfe eines Solarzellenmodells, welches sowohl elektrische als auch optische Effekte abbildet, die geometrischen Parameter und ihre Abhängigkeit sowohl voneinander, als auch von den Serien- und Parallelwiderständen (parasitäre Widerstände) untersucht. Ausgehend von den gewonnenen Ergebnissen wurde für die Versuche eine Schichtdicke von 220 nm für die P3HT:PCBM Schicht und von 200 nm für das PEDOT:PSS gewählt. Bei diesen Werten wird ein breites Maximum in der Absorption getroffen. Auch wenn diese Schichtdicken nicht exakt getroffen werden, ist kein Einbruch in der Effizienz zu erwarten. Der Durchmesser der Durchkontaktierungen muss idealerweise möglichst klein sein. Aus technischen Gründen wurde in dieser Arbeit ein Durchmesser von 100 μm gewählt. Der optimale Abstand zwischen den Durchkontaktierungen ist stark vom Serien- und Parallelwiderstand der Durchkontaktierungen abhängig. Dieser Wert muss experimentell durch Variation des Abstands bestimmt werden. Für Serienwiderstände der Durchkontaktierungen von $\leq 100 \Omega$ und Parallelwiderständen von $\geq 1 \text{ M}\Omega$

liegt der optimale Abstand im Bereich von 1 mm.

Da, ausgehend von den vorangegangenen Arbeiten, die Ursache für Verluste in den Bereichen der Durchkontaktierung vermutet wurden, war es das Ziel die Innenflächen der Löcher, durch die die Durchkontaktierungen führen, mit Hilfe von Oberflächenbehandlungen zu manipulieren. Die erste Herausforderung bestand darin, ein geeignetes Verfahren zu finden, bei dem zwar diese Lochinnenfläche, jedoch nicht der Rest der Zelle verändert wird. Zu diesem Zweck wurden verschiedene (Klebe-) Folien auf ihre Eignung als selbstausrichtende Schutzfolien untersucht. Die Folie muss einerseits so gut auf der photoaktiven Schicht haften, dass letztere von der Oberflächenbehandlung geschützt ist, andererseits muss die Folie wieder rückstandsfrei von der photoaktiven Schicht entfernt werden können und darf diese nicht beschädigen. Weiterhin muss die Folie mitgestanzt werden können, wonach die Löcher in der Schutzfolie zwangsweise zu den Löchern im Substrat passen. Nach der Perforation kann die Oberflächenbehandlung erfolgen und die Schutzfolien abgezogen werden. Somit wurden nur die Lochinnenflächen verändert. Als am besten geeignet als selbstausrichtende Schutzfolie erwies sich eine Adhäsionsfolie (PE-Protect 60 der Firma Molco).

Es wurden verschiedene Oberflächenbehandlungen getestet, einerseits mit dem Ziel, die Leitfähigkeit der Durchkontaktierungen zu erhöhen und andererseits um den Parallelwiderstand zwischen der Aluminiumelektrode und dem PEDOT:PSS zu vergrößern. Von einer Behandlung mit Ozon wurde erwartet, dass sie die Oberflächenenergie vergrößert, wodurch sich die Benetzbarkeit mit PEDOT:PSS verbessert und damit die Wahrscheinlichkeit, dass die Lochinnenfläche mit einem geschlossenen PEDOT:PSS Film beschichtet wird. Es wurde vermutet, dass die Passivierung der Aluminiumelektrode verbessert wird, da Ozon ein starkes Oxidationsmittel ist und auch den nötigen Sauerstoff zum Bilden des Aluminiumoxids bereitstellt. Um die Isolation zwischen der Durchkontaktierung und dem Elektronenkontakt zu verbessern, wurden Versuche mit einer Säure-Behandlung durchgeführt ebenso wie Versuche mit dem Ziel die Lochinnenflächen mit isolierendem PMMA zu beschichten. Von einer zusätzlichen Beschichtung der Lochinnenflächen mit PEDOT:PSS wurde ein niedrigerer Serienwiderstand erwartet, einerseits wegen dem zusätzlichen leitfähigem Material in den Durchkontaktierungen und andererseits durch die verbesserte Benetzbarkeit für weiteres PEDOT:PSS. Keine der untersuchten Methoden führte zu einer Vergrößerung des effektiven Parallelwiderstands, der durch lineares Fitten der Stromdichte-Spannungs-Kennlinie (JV-Kurve) im dritten Quadranten bestimmt wurde. Nur die Behandlung mit PEDOT:PSS führte zu einer deutlichen Verringerung des Serienwiderstands durch die Durchkontaktierungen und somit zu einer deutlichen Steigerung der Effizienz (bis zu 2,8 %) verglichen mit den Referenzzellen ohne Oberflächenbehandlung.

Zellen mit unterschiedlichen Abständen zwischen den Durchkontaktierungen wurden hergestellt. Aus den JV-Kurven dieser Solarzellen wurde der effektive Serienwiderstand durch lineares Regression im ersten Quadranten bestimmt und mit den Werten verglichen, die von JV-Kurven stammen, welche mit dem bereits erwähnten elektro-optischen Modell errechnet wurden. Der Serienwiderstand der Durchkontaktierungen und der Widerstand durch den Transport von Ladungsträgern in der photoaktiven Schicht wirken sich abhängig vom Abstand zwischen den Durchkontaktierungen unterschiedlich stark auf den effektiven Serienwiderstand aus. Der Transportwiderstand wirkt sich unabhängig vom Abstand auf diesen aus. In Graphen, bei denen der effektive Serienwiderstand

gegen den Abstand der Durchkontaktierungen aufgetragen ist, führt ein höherer Transportwiderstand zu einem höheren Offset der Kurven. Ein höherer Serienwiderstand der Durchkontaktierungen wirkt sich besonders stark bei großen Abständen zwischen den Durchkontaktierungen aus, wodurch die Steigung der Kurven zunimmt. Aus dem Vergleich von experimentell bestimmten und modellierten Daten kann der Serienwiderstand der Durchkontaktierungen und der Transportwiderstand abgeschätzt werden.

Selbst Zellen, deren Durchkontaktierungen mit zusätzlichem PEDOT:PSS behandelt wurden, zeigen einen Serienwiderstand der Durchkontaktierungen von $600\ \Omega$. Dieser hohe Wert deutet auf die Gültigkeit der Arbeitshypothese hin, dass dieser Serienwiderstand ein zentrales Problem darstellt.

Um das Problem mit dem hohen Serienwiderstand der Durchkontaktierungen zu lösen, wurde der Herstellungsprozess geändert. Zwei Zelltypen zeigten gute Ergebnisse mit Widerständen von $150\ \Omega$. Beim ersten Typ wurde mittels Tintenstrahl-Drucken PEDOT:PSS in die Löcher, durch die die Durchkontaktierung läuft, gefüllt, im anderen Fall wurde statt zwei Substraten nur eines verwendet und PEDOT:PSS auf der Rückseite des perforierten Substrats verteilt. Das PEDOT:PSS fließt in die Löcher, jedoch nicht durch diese hindurch. Die hergestellten Solarzellen beider Typen hatten jedoch niedrige Parallelwiderstände, welche die Effizienzen verringerten.

Ortsaufgelöste Elektrolumineszenz-Aufnahmen und Thermographie-Bilder einer mit Tintenstrahl bedruckten Solarzelle zeigten, dass die Bereiche um die Durchkontaktierungen die Kurzschlüsse verursachen. Auf Mikroskopaufnahmen war zu erkennen, dass die photoaktive Schicht in diesen Bereichen abgelöst wurde wodurch der Elektronenkontakt mit dem PEDOT:PSS kurzgeschlossen wurde. Diese Defekte wurden wahrscheinlich jedoch nicht durch das Tintenstrahl-Drucken verursacht. Bei den Zellen mit einem Substrat gab es anscheinend Probleme beim Abwischen der photoaktiven Schicht von den Metallkontakten. Die Kurzschlüsse befanden sich an der entsprechenden Zellkante.

Die in der anorganischen Photovoltaik verbreitete Suns- V_{OC} Methode wurde auf ihre Anwendbarkeit an organische Solarzellen untersucht. Dies ergab, dass diese Charakterisierungstechnik bei den in dieser Arbeit verwendeten P3HT:PCBM Zellen aussagekräftige Ergebnisse liefert. Der Vergleich von durchkontaktierten Zellen und Solarzellen mit Metallgitter zeigte, dass die Rekombinationsprozesse in beiden Zelltypen vergleichbar sind, ebenso wie der Transportwiderstand. Die durchkontaktierte Solarzelle hatte eine niedrigere Effizienz, weil der Serienwiderstand der Verschaltung höher war.

Weiterhin wurde untersucht, wie und unter welchen Umständen mit Hilfe der Suns- V_{OC} Methode die intrinsische bzw. die injektionsabhängige Ladungsträgerdichte des Halbleitertgemisches experimentell bestimmt werden kann. Für P3HT:PCBM wurde ein Wert von $n_i = 2,85 \times 10^{11}\ \text{cm}^{-3}$ für die intrinsische Ladungsträgerdichte bestimmt. Das Wissen um diesen Wert ist besonders für die Simulation von organischen Solarzellen von Bedeutung. Eine Literaturrecherche zu diesem Thema legt nahe, dass die intrinsische Ladungsträgerdichte einer organischen Bulkheterojunction-Solarzelle hiermit zum ersten mal experimentell bestimmt wurde.

Die besten im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Solarzellen hatten Effizienzen von 2,8 % und gleichzeitig Füllfaktoren bis knapp 60 %, was eine deutliche Verbesserung gegenüber der besten Zelle von Lickert ($\eta = 1,5\%$ FF = 51 % [36]) und der von Zimmermann ($\eta = 2\%$ FF = 48 % [35]) darstellt.

15 Anhang

15.1 Herleitung der Absorption aus dem elektrischen Feld bei stark absorbierenden Medien

Die Absorption berechnet sich aus der Änderung des Poynting-Vektors entlang der Flächennormalen auf der Grenzfläche zwischen zwei Medien. Zunächst wird der Poynting-Vektor $\vec{S}$ berechnet, der Richtung und Betrag der Energieflussstromdichte wiedergibt:

$$\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H} = (\vec{E}^+ + \vec{E}^-) \times (\vec{H}^+ + \vec{H}^-) \quad (15.1)$$

mit

$$\mu \vec{H} = \vec{B} \quad (15.2)$$

$$\vec{B} = 1/\omega \left(\vec{k} \times \vec{E} \right) \quad (15.3)$$

ergibt sich:

$$\vec{S} = (\vec{E}^+ + \vec{E}^-) \times \frac{1}{\omega \mu} (k^+ \times \vec{E}^+ + k^- \times \vec{E}^-) \quad (15.4)$$

Für die Wellenvektoren gilt:

$$\vec{k}^+ = k (\sin \theta \vec{e}_x + \cos \theta \vec{e}_z) \quad (15.5)$$

$$\vec{k}^- = k (\sin \theta \vec{e}_x - \cos \theta \vec{e}_z) \quad (15.6)$$

$$(15.7)$$

Die Orientierung der beiden Wellenvektoren bezüglich der Basisvektoren $\vec{e}_x$, $\vec{e}_y$ und $\vec{e}_z$ kann aus Abbildung 15.1) abgelesen werden. c ist die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.

$$\vec{S} = (\vec{E}^+ + \vec{E}^-) \times \frac{1}{\mu \omega} \left[k \cos \theta \vec{e}_z \times (\vec{E}^+ - \vec{E}^-) + k \sin \theta \vec{e}_x \times (\vec{E}^+ + \vec{E}^-) \right] \quad (15.8)$$

Mit Hilfe der Graßmann-Identität¹ kann der Ausdruck umgeformt werden, sodass statt Kreuzprodukten, Skalarprodukte zu lösen sind:

$$\begin{aligned} \vec{S} = & \frac{k}{\mu \omega} \cos \theta \vec{e}_z \cdot \left[(\vec{E}^+ + \vec{E}^-) \circ (\vec{E}^+ - \vec{E}^-) \right] - (\vec{E}^+ - \vec{E}^-) \cdot \left[(\vec{E}^+ + \vec{E}^-) \circ \frac{k}{\mu \omega} \cos \theta \vec{e}_z \right] + \\ & + \frac{k}{\mu \omega} \sin \theta \vec{e}_x \cdot \left[(\vec{E}^+ + \vec{E}^-) \circ (\vec{E}^+ + \vec{E}^-) \right] - (\vec{E}^+ + \vec{E}^-) \cdot \left[(\vec{E}^+ + \vec{E}^-) \circ \frac{k}{\mu \omega} \sin \theta \vec{e}_x \right] \end{aligned} \quad (15.9)$$

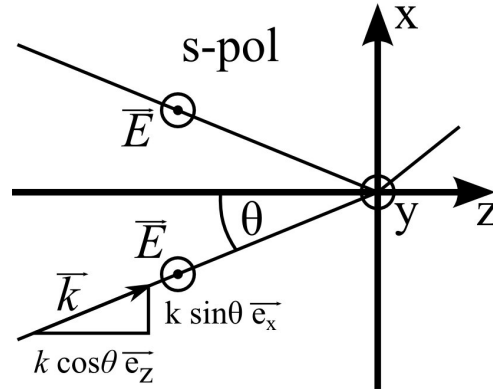


Abb. 15.1. Brechung und Reflexion von senkrecht polarisiertem Licht an einer Grenzfläche.

Bei s-Polarisation gilt für die Orientierung der elektrischen Felder folgendes (vergleiche Abbildung 15.1):

$$\vec{E}^+ = E^+ \cdot \vec{e}_y \quad (15.10)$$

$$\vec{E}^- = E^- \cdot \vec{e}_y \quad (15.11)$$

Die Energieflussdichte entlang der Flächennormalen der Grenzflächen ergibt:

$$\begin{aligned} \vec{e}_z \circ \vec{S} = & \left(\vec{e}_z \circ \frac{k}{\mu\omega} \cos \theta \vec{e}_z \right) \cdot [(E^+ + E^-) \vec{e}_y \circ (E^+ - E^-) \vec{e}_y] - \\ & - [\vec{e}_z \circ (E^+ - E^-) \vec{e}_y] \cdot \left[(\vec{E}^+ + \vec{E}^-) \circ \frac{k}{\mu\omega} \cos \theta \vec{e}_z \right] + \\ & + \left(\vec{e}_z \cdot \frac{k}{\mu\omega} \sin \theta \vec{e}_x \right) \cdot [(\vec{E}^+ + \vec{E}^-) \circ (\vec{E}^+ + \vec{E}^-)] - \\ & - [\vec{e}_z \circ (E^+ - E^-) \vec{e}_y] \cdot \left[(\vec{E}^+ + \vec{E}^-) \circ \frac{k}{\mu\omega} \sin \theta \vec{e}_x \right] \end{aligned} \quad (15.12)$$

Die letzten drei Terme fallen weg, da die Skalarprodukte orthogonal aufeinanderliegender Vektoren Null ist.² Die komplexe Konjugation wird durch einen Strich markiert.

$$\vec{e}_z \circ \vec{S} = \text{Re} \left[\frac{k}{\mu\omega} \cos \theta \right] \cdot \text{Re} [(\overline{E^+ + E^-}) (E^+ - E^-)] \quad (15.13)$$

Nach der Normalisierung auf das eingestrahlte Licht, welches aus dem Medium mit Brechungsindex $\tilde{n}_0$ unter einem Winkel θ_0 eintrifft, ergibt sich:

$$\vec{e}_z \circ \vec{S} = \frac{\text{Re} [\tilde{n} \cos \theta] \cdot \text{Re} [(\overline{E^+ + E^-}) (E^+ - E^-)]}{\text{Re} [\tilde{n}_0 \cos \theta_0]} \quad (15.14)$$

Um die Ableitung nach dem Ort zu berechnen, werden zunächst die Ableitungen für die elektrischen Felder der beiden hin und herlaufenden Wellen, sowie deren komplexen

¹ $\vec{a} \times (\vec{b} \times \vec{c}) = (\vec{a} \circ \vec{c}) \cdot \vec{b} - (\vec{a} \circ \vec{b}) \cdot \vec{c} = \vec{b} \cdot (\vec{a} \circ \vec{c}) - \vec{c} \cdot (\vec{a} \circ \vec{b})$

² Für zwei komplexe Vektoren (Vektorpfeile werden weggelassen) $w = u + iv$ und $z = x + iy$ gilt:
 $w \circ z = \text{Re}(\overline{w} \cdot z) = ux + vy$

Konjugationen berechnet. Dabei wird von Gleichung 3.27 und 3.29 ausgegangen:

$$E^+ = E''^+ \cdot \exp(ik \cos \theta z); \quad \frac{dE^+}{dz} = E''^+ \cdot \exp(ik \cos \theta z) \cdot ik \cos \theta = E^+ \cdot ik \cos \theta \quad (15.15)$$

$$E^- = E''^- \cdot \exp(-ik \cos \theta z); \quad \frac{dE^-}{dz} = E''^- \cdot \exp(ik \cos \theta z) \cdot (-ik \cos \theta) = E^- (-ik \cos \theta) \quad (15.16)$$

$$\overline{E^+} = E''^+ \cdot \overline{\exp\left[i \frac{2\pi}{\lambda} \cos \theta (n + ik^*) z\right]} = E''^+ \cdot \exp\left[\frac{2\pi}{\lambda} \cos \theta (-in - k) z\right] = E''^+ \cdot \exp(-i \overline{k} \cos \overline{\theta} z)$$

$$\frac{d\overline{E^+}}{dz} = \overline{E^+} (-i \overline{k} \cos \overline{\theta}) \quad (15.17)$$

$$\overline{E^-} = E''^- \cdot \exp(i \overline{k} \cos \overline{\theta} z); \quad \frac{d\overline{E^-}}{dz} = \overline{E^-} \cdot i \overline{k} \cos \overline{\theta} \quad (15.18)$$

$$(15.19)$$

Die absorbierte Energiemenge an der Position z ergibt sich zu:

$$\begin{aligned} \frac{d(\vec{e}_z \circ \vec{S})}{dz} &= \frac{\operatorname{Re}[\tilde{n} \cos \theta]}{\operatorname{Re}[\tilde{n}_0 \cos \theta_0]} \cdot \operatorname{Re}\left[\left(\overline{E^+}(-i \overline{k} \cos \overline{\theta}) + \overline{E^-}(i \overline{k} \cos \overline{\theta})\right)(E^+ - E^-) + \right. \\ &\quad \left. + (\overline{E^+} + \overline{E^-})(E^+(ik \cos \theta) - E^-(-ik \cos \theta))\right] = \\ &= \frac{\operatorname{Re}[\tilde{n} \cos \theta]}{\operatorname{Re}[\tilde{n}_0 \cos \theta_0]} \cdot \operatorname{Re}\left[-i \overline{k} \cos \overline{\theta} |\overline{E^+} + \overline{E^-}|^2 + ik \cos \theta |\overline{E^+} + \overline{E^-}|^2\right] \end{aligned} \quad (15.20)$$

Bei p-polarisiertem Licht gilt entsprechend Abbildung 15.2 folgendes für die Orientierung der elektrischen Felder:

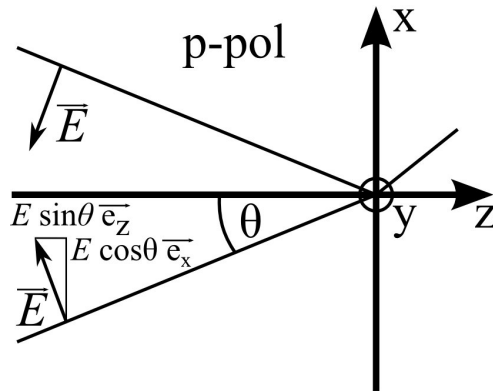


Abb. 15.2. Brechung und Reflexion von parallel polarisiertem Licht an einer Grenzfläche.

$$\vec{E^+} = E^+ (-\sin \theta \vec{e}_z + \cos \theta \vec{e}_x) \quad (15.21)$$

$$\vec{E^-} = E^- (-\sin \theta \vec{e}_z - \cos \theta \vec{e}_x) \quad (15.22)$$

Die Energiestromdichte entlang der z-Achse lautet:

$$\begin{aligned}
 \vec{e}_z \circ \vec{S} &= \\
 &= \operatorname{Re} \left[\frac{k}{\mu\omega} \cos \theta \right] \cdot \operatorname{Re} \left[\overline{\cos \theta} \cos \theta (\overline{E^+} - \overline{E^-}) (E^+ + E^-) + \overline{\sin \theta} \sin \theta (\overline{E^+} + \overline{E^-}) (E^+ - E^-) \right] - \\
 &- \operatorname{Re} \left[-\sin \theta (E^+ - E^-) \right] \cdot \operatorname{Re} \left[-\overline{\sin \theta} (E^+ + E^-) \frac{k}{\mu\omega} \cos \theta \right] - \\
 &- \operatorname{Re} \left[-\sin \theta (E^+ + E^-) \right] \cdot \operatorname{Re} \left[-\overline{\cos \theta} (\overline{E^+} + \overline{E^-}) \frac{k}{\mu\omega} \sin \theta \right] \quad (15.23)
 \end{aligned}$$

Durch die Verwendung von $\operatorname{Re}(u) = 0,5(u + \bar{u})$ fallen die letzten beiden Subtrahenden weg. Normiert auf das eingestrahlte Licht ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 \vec{e}_z \circ \vec{S} &= \frac{\operatorname{Re} [\tilde{n} \cos \theta]}{\operatorname{Re} [\tilde{n}_0 \cos \theta_0]} \cdot \\
 &\cdot \operatorname{Re} \left[\overline{\cos \theta} \cos \theta (\overline{E^+} - \overline{E^-}) (E^+ + E^-) + \overline{\sin \theta} \sin \theta (\overline{E^+} + \overline{E^-}) (E^+ - E^-) \right] \quad (15.24)
 \end{aligned}$$

Die absorbierte Leistung von p-polarisiertem Licht ergibt sich zu:

$$\begin{aligned}
 \frac{d(\vec{e}_z \circ \vec{S})}{dz} &= \frac{\operatorname{Re} [\tilde{n} \cos \theta]}{\operatorname{Re} [\tilde{n}_0 \cos \theta_0]} \cdot \operatorname{Re} \left[\overline{\cos \theta} \cos \theta \left(-i\overline{k} \cos \theta |\overline{E^+} + \overline{E^-}|^2 + ik \cos \theta |\overline{E^+} - \overline{E^-}|^2 \right) + \right. \\
 &\left. + \overline{\sin \theta} \sin \theta \left(-i\overline{k} \cos \theta |\overline{E^+} - \overline{E^-}|^2 + ik \cos \theta |\overline{E^+} + \overline{E^-}|^2 \right) \right] \quad (15.25)
 \end{aligned}$$

15.2 Veröffentlichungen

S. Schiefer, B. Zimmermann, U. Würfel. Layout Optimization of Organic Wrap Through Solar Cells by Combined Electrical and Optical Modeling. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 115: 29 - 35, 2013

S. Schiefer, B. Zimmermann, S. W. Glunz, U. Würfel. Applicability of the Suns- V_{OC} Methode on Organic Solar Cells. *IEEE-JPV* 4: 271 - 277, 2014

S. Schiefer, B. Zimmermann, U. Würfel. Determination of the Intrinsic and the Injection Dependent Charge Carrier Density in Organic Solar Cells Using the Suns- V_{OC} Methode. *Journal of Applied Physics* 115, 2014

D. Angmo, I. Gonzalez-Valls, S. Veenstra, W. Verhees, S. Sapkota, S. Schiefer, B. Zimmermann, Y. Galagan, J. Sweelssen, M. Lira-Cantu, R. Andriessen, J.M. Kroon, F.C. Krebs. Low-cost Upscaling Compatibility of Five Different ITO-free Architectures for Polymer Solar Cells. *Journal of Applied Polymer Science* 130: 944 - 954, 2013

Literaturverzeichnis

- [1] Hideki Shirakawa, Edwin J. Louis, Alan G. MacDiarmid, Chwan K. Chiang, and Alan J. Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pages 578–580, 1977.
- [2] G.A. Chamberlain. Organic solar cells: A review. *Solar Cells*, 8(1):47–83, February 1983.
- [3] C.W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, 48:183–185, 1986.
- [4] N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky, and F. Wudl. Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells. *Applied Physics Letters*, 62:585–587, 1993.
- [5] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science*, 270(5243):1789–1791, 1995.
- [6] T. Wetzels and F. Feuerstein. Update of energy payback time data for crystalline silicon PV modules. *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg*, pages 3191–3195, 2011.
- [7] Russell Gaudiana and Christoph Brabec. Organic materials: Fantastic plastic. *Nat Photon*, 2(5):287–289, May 2008.
- [8] Nieves Espinosa, Markus Hosel, Dechan Angmo, and Frederik C. Krebs. Solar cells with one-day energy payback for the factories of the future. *Energy Environ. Sci.*, 5(1):5117–5132, 2012.
- [9] Frederik C. Krebs, Jan Fyenbo, and Mikkel Jorgensen. Product integration of compact roll-to-roll processed polymer solar cell modules: methods and manufacture using flexographic printing, slot-die coating and rotary screen printing. *J. Mater. Chem.*, 20(41):8994–9001, 2010.
- [10] M. O. Reese, A. J. Morfa, M. S. White, N. Kopidakis, S. E. Shaheen, G. Rumbles, and D. S. Ginley. Pathways for the degradation of organic photovoltaic P3HT:PCBM based devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(7):746–752, July 2008.
- [11] Eszter Voroshazi, Bregt Verreert, Tom Aernouts, and Paul Heremans. Long-term operational lifetime and degradation analysis of P3HT:PCBM photovoltaic cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(5):1303–1307, May 2011.
- [12] Kion Norrman, Suren A. Gevorgyan, and Frederik C. Krebs. Water-Induced Degradation of Polymer Solar Cells Studied by H218O Labeling. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 1(1):102–112, November 2008.
- [13] H. Hintz, H.-J. Egelhaaf, H. Peisert, and T. Chass. Photo-oxidation and ozonization of poly(3-hexylthiophene) thin films as studied by UV/VIS and photoelectron spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability*, 95(5):818–825, May 2010.
- [14] S. Cros, R. de Bettignies, S. Berson, S. Bailly, P. Maise, N. Lemaitre, and S. Guillerez. Definition of encapsulation barrier requirements: A method applied to organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, Supplement 1(0):S65–S69, May 2011.
- [15] Lorenza Moro, Nicole M. Rutherford, Robert J. Visser, Jens A. Hauch, Claudia Klepek, Patrick Denk, Pavel Schilinsky, and Christoph J. Brabec. Barix multilayer barrier technology for organic solar cells. volume 6334, pages 63340M–63340M–9, 2006.
- [16] Jens A. Hauch, Pavel Schilinsky, Stelios A. Choulis, Sambatra Rajoelson, and Christoph J. Brabec. The impact of water vapor transmission rate on the lifetime of flexible polymer solar cells. *Applied Physics Letters*, 93(10):–, 2008.
- [17] Lukas Wengeler, Marcel Schmitt, Katharina Peters, Philip Scharfer, and Wilhelm Schabel.

- Comparison of large scale coating techniques for organic and hybrid films in polymer based solar cells. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 68(0):38 – 44, 2013.
- [18] Roar R. Søndergaard, Markus Hösel, and Frederik C. Krebs. Roll-to-Roll fabrication of large area functional organic materials. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 51(1):16–34, 2013.
- [19] Matthieu Manceau, Dechan Angmo, Mikkel Jørgensen, and Frederik C. Krebs. ITO-free flexible polymer solar cells: From small model devices to roll-to-roll processed large modules. *Organic Electronics*, 12(4):566–574, April 2011.
- [20] Thue T. Larsen-Olsen, Thomas R. Andersen, Birgitta Andreassen, Arvid P.L. Böttiger, Eva Bundgaard, Kion Norrman, Jens W. Andreassen, Mikkel Jørgensen, and Frederik C. Krebs. Roll-to-roll processed polymer tandem solar cells partially processed from water. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 97(0):43–49, February 2012.
- [21] Thue T. Larsen-Olsen, Birgitta Andreassen, Thomas R. Andersen, Arvid P.L. Böttiger, Eva Bundgaard, Kion Norrman, Jens W. Andreassen, Mikkel Jørgensen, and Frederik C. Krebs. Simultaneous multilayer formation of the polymer solar cell stack using roll-to-roll double slot-die coating from water. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 97(0):22 – 27, 2012.
- [22] Frederik C. Krebs, Thomas Tromholt, and Mikkel Jørgensen. Upscaling of polymer solar cell fabrication using full roll-to-roll processing. *Nanoscale*, 2(6):873–886, 2010.
- [23] Frederik C. Krebs. Roll-to-roll fabrication of monolithic large-area polymer solar cells free from indium-tin-oxide. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(9):1636 – 1641, 2009.
- [24] Frederik C. Krebs. All solution roll-to-roll processed polymer solar cells free from indium-tin-oxide and vacuum coating steps. *Organic Electronics*, 10(5):761 – 768, 2009.
- [25] Frederik C. Krebs. Polymer solar cell modules prepared using roll-to-roll methods: Knife-over-edge coating, slot-die coating and screen printing. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(4):465 – 475, 2009. Processing and Preparation of Polymer and Organic Solar Cells.
- [26] Frederik C. Krebs, Suren A. Gevorgyan, and Jan Alstrup. A roll-to-roll process to flexible polymer solar cells: model studies, manufacture and operational stability studies. *J. Mater. Chem.*, 19(30):5442–5451, 2009.
- [27] Yulia Galagan, Ike G. de Vries, Arjan P. Langen, Ronn Andriessen, Wiljan J.H. Verhees, Sjoerd C. Veenstra, and Jan M. Kroon. Technology development for roll-to-roll production of organic photovoltaics. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50(56):454–461, May 2011.
- [28] NREL National Renewable Energy Laboratory. Research Cell Efficiency Record. <http://www.nrel.gov/ncpv/>.
- [29] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nat. Mater.*, 4(11):864–868, 2005.
- [30] Ta-Ya Chu, Salima Alem, Pierre G. Verly, Salem Wakim, Jianping Lu, Ye Tao, Serge Beaupre, Mario Leclerc, Francis Belanger, Denis Desilets, Sheila Rodman, David Waller, and Russell Gaudiana. Highly efficient polycarbazole-based organic photovoltaic devices. *Applied Physics Letters*, 95(6):–, 2009.
- [31] Yongye Liang, Zheng Xu, Jiangbin Xia, Suzuting Tsai, Yue Wu, Gang Li, Claire Ray, and Luping Yu. For the Bright Future - Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%. *Adv. Mater.*, 22(20):E135–E138, 2010.
- [32] Minh Trung Dang, Lionel Hirsch, and Guillaume Wantz. P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research. *Adv. Mater.*, 23:3597–3602, 2011.
- [33] Heliatek. Press Release. <http://www.heliatek.com>, 2013.01.16.
- [34] B. Zimmermann, M. Glatthaar, M. Niggemann, M. K. Riede, A. Hinsch, and A. Gombert. ITO-free wrap through organic solar cells - A module concept for cost-efficient reel-to-reel production. *Solar Energy Materials And Solar Cells*, 91(5):374–378, March 2007.

- [35] B. Zimmermann. *Inversion of the layer sequence in organic solar cells - physical and technological aspects*. PhD thesis, Universität Freiburg, June 2008.
- [36] Thomas Lickert. Verschaltungsoptimierung an durchkontaktierten organischen Solarzellenmodulen. Master's thesis, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, 2009.
- [37] Präzisions Glas & Optik GmbH. Informationen zu Produkten. <http://www.pgo-online.com/de/katalog/ito.html>.
- [38] J.S. Kim, B. Lägél, E. Moons, N. Johansson, I.D. Baikie, W.R. Salaneck, R.H. Friend, and F. Cacialli. Kelvin probe and ultraviolet photoemission measurements of indium tin oxide work function: a comparison. *Synthetic Metals*, 111-112(0):311 – 314, 2000.
- [39] D. J. Milliron, I. G. Hill, C. Shen, A. Kahn, and J. Schwartz. Surface oxidation activates indium tin oxide for hole injection. *Journal of Applied Physics*, 87(1):572–576, 2000.
- [40] Mineral Resources Program: Indium. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/indiumcs96.pdf>, 1996.
- [41] Mineral Resources Program: Indium. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/490397.pdf>, 1997.
- [42] Mineral Resources Program: Indium. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/490398.pdf>, 1998.
- [43] Mineral Resources Program: Indium. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/490399.pdf>, 1999.
- [44] Mineral Resources Program: Indium. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/490300.pdf>, 2000.
- [45] Mineral Resources Program: Indium. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/490301.pdf>, 2001.
- [46] Mineral Resources Program: Indium. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/490302.pdf>, 2002.
- [47] Mineral Resources Program: Indium. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/490303.pdf>, 2003.
- [48] Mineral Resources Program: Indium. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/indiumcs04.pdf>, 2004.
- [49] Mineral Resources Program: Indium. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/indiumcs05.pdf>, 2005.
- [50] Mineral Resources Program: Indium. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/indiumcs06.pdf>, 2006.
- [51] Mineral Resources Program: Indium. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/indiumcs07.pdf>, 2007.
- [52] Mineral Resources Program: Indium. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/mcs-2008-indiu.pdf>, 2008.
- [53] Mineral Resources Program: Indium. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/mcs-2009-indiu.pdf>, 2009.
- [54] Mineral Resources Program: Indium. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/mcs-2010-indiu.pdf>, 2010.
- [55] Frederik C. Krebs, Mikkel Jørgensen, Kion Norrman, Ole Hagemann, Jan Alstrup, Torben D. Nielsen, Jan Fyenbo, Kaj Larsen, and Jette Kristensen. A complete process for production of flexible large area polymer solar cells entirely using screen printing - First public demonstration. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(4):422 – 441, 2009.
- [56] Christopher J.M. Emmott, Antonio Urbina, and Jenny Nelson. Environmental and economic assessment of ITO-free electrodes for organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 97(0):14 – 21, 2012.

- [57] Steven K. Hau, Hin-Lap Yip, Jingyu Zou, and Alex K.-Y. Jen. Indium tin oxide-free semitransparent inverted polymer solar cells using conducting polymer as both bottom and top electrodes. *Organic Electronics*, 10(7):1401 – 1407, 2009.
- [58] Zhong Chen, Brian Cotterell, Wei Wang, Ewald Guenther, and Soo-Jin Chua. A mechanical assessment of flexible optoelectronic devices. *Thin Solid Films*, 394(1-2):201 – 205, 2001.
- [59] Markus Kohlstädt, Maria Grein, Patrick Reinecke, Thomas Kroyer, Birger Zimmermann, and Uli Würfel. Inverted ITO- and PEDOT:PSS-free polymer solar cells with high power conversion efficiency. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 117(0):98 – 102, 2013.
- [60] S. Sutthana, N. Hongsith, and S. Choopun. AZO/Ag/AZO multilayer films prepared by DC magnetron sputtering for dye-sensitized solar cell application. *Current Applied Physics*, 10(3):813 – 816, 2010.
- [61] Ho-Kyun Park, Jae-Wook Kang, Seok-In Na, Don-Yu Kim, and Han-Ki Kim. Characteristics of indium-free GZO/Ag/GZO and AZO/Ag/AZO multilayer electrode grown by dual target DC sputtering at room temperature for low-cost organic photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(11):1994 – 2002, 2009.
- [62] G. B. Murdoch, S. Hinds, E. H. Sargent, S. W. Tsang, L. Mordoukhovski, and Z. H. Lu. Aluminum doped zinc oxide for organic photovoltaics. *Applied Physics Letters*, 94(21):213301, 2009.
- [63] D.R. Sahu, Shin-Yuan Lin, and Jow-Lay Huang. Investigation of conductive and transparent Al-doped ZnO/Ag/Al-doped ZnO multilayer coatings by electron beam evaporation. *Thin Solid Films*, 516(15):4728 – 4732, 2008.
- [64] Jon Ajuria, Ikerne Etxebarria, Werther Cambarau, Udane Munecas, Ramon Tena-Zaera, Juan Carlos Jimeno, and Roberto Pacios. Inverted ITO-free organic solar cells based on p and n semiconducting oxides. New designs for integration in tandem cells, top or bottom detecting devices, and photovoltaic windows. *Energy Environ. Sci.*, 4:453–458, 2011.
- [65] J. Meiss, M. K. Riede, and K. Leo. Towards efficient tin-doped indium oxide ITO-free inverted organic solar cells using metal cathodes. *Applied Physics Letters*, 94(1):013303, 2009.
- [66] J. Meiss, N. Allinger, M. K. Riede, and K. Leo. Improved light harvesting in tin-doped indium oxide ITO-free inverted bulk-heterojunction organic solar cells using capping layers. *Applied Physics Letters*, 93(10):103311, 2008.
- [67] Takahito Oyamada, Yuhsuke Sugawara, Yuhki Terao, Hiroyuki Sasabe, and Chihaya Adachi. Top Light-Harvesting Organic Solar Cell Using Ultrathin Ag/MgAg Layer as Anode. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(4A):1734–1735, 2007.
- [68] Hui Wu, Liangbing Hu, Michael W. Rowell, Desheng Kong, Judy J. Cha, James R. McDonough, Jia Zhu, Yuan Yang, Michael D. McGehee, and Yi Cui. Electrospun Metal Nanofiber Webs as High-Performance Transparent Electrode. *Nano Letters*, 10(10):4242–4248, 2010.
- [69] Jung-Yong Lee, Stephen T. Connor, Yi Cui, and Peter Peumans. Solution-Processed Metal Nanowire Mesh Transparent Electrodes. *Nano Letters*, 8(2):689–692, 2008. PMID: 18189445.
- [70] Jao van de Lagemaat, Teresa M. Barnes, Garry Rumbles, Sean E. Shaheen, Timothy J. Coutts, Chris Weeks, Igor Levitsky, Jorma Peltola, and Paul Glatkowski. Organic solar cells with carbon nanotubes replacing $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ as the transparent electrode. *Applied Physics Letters*, 88(23):233503, 2006.
- [71] Xuan Wang, Linjie Zhi, Nok Tsao, Zelko Tomovic, Jiaoli Li, and Klaus Muellen. Transparent Carbon Films as Electrodes in Organic Solar Cells. *Angewandte Chemie*, 120(16):3032–3034, 2008.
- [72] Lewis Gomez De Arco, Yi Zhang, Cody W. Schlenker, Koungmin Ryu, Mark E. Thompson, and Chongwu Zhou. Continuous, Highly Flexible, and Transparent Graphene Films by Chemical Vapor Deposition for Organic Photovoltaics. *ACS Nano*, 4(5):2865–2873, 2010. PMID: 20394355.
- [73] Yinhua Zhou, Hyeunseok Cheun, Seung-

- keun Choi, Jr. William J. Potscavage, Canek Fuentes-Hernandez, and Bernard Kippelen. Indium tin oxide-free and metal-free semitransparent organic solar cells. *Applied Physics Letters*, 97(15):153304, 2010.
- [74] Yinhua Zhou, Fengling Zhang, Kristofer Tvingstedt, Sophie Barrau, Fenghong Li, Wenjing Tian, and Olle Inganäs. Investigation on polymer anode design for flexible polymer solar cells. *Applied Physics Letters*, 92(23):233308, 2008.
- [75] Erik Ahlswede, Wolfgang Muhleisen, Mohd Wahinuddin bin Moh Wahi, Jonas Hanisch, and Michael Powalla. Highly efficient organic solar cells with printable low-cost transparent contacts. *Applied Physics Letters*, 92(14):143307, 2008.
- [76] Seok-In Na, Seok-Soon Kim, Jang Jo, and Dong-Yu Kim. Efficient and Flexible ITO-Free Organic Solar Cells Using Highly Conductive Polymer Anodes. *Advanced Materials*, 20(21):4061–4067, 2008.
- [77] J. Huang, X. Wang, Y. Kim, A. J. deMello, D. D. C. Bradley, and J. C. Demello. High efficiency flexible ITO-free polymer/fullerene photodiodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(33):3904–3908, 2006.
- [78] Yulia Galagan, Jan-Eric J.M. Rubingh, Ronn Andriessen, Chia-Chen Fan, Paul W.M. Blom, Sjoerd C. Veenstra, and Jan M. Kroon. ITO-free flexible organic solar cells with printed current collecting grids. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(5):1339 – 1343, 2011.
- [79] K. Tvingstedt and O. Inganäs. Electrode grids for ITO-free organic photovoltaic devices. *Advanced Materials*, 19(19):2893–2897, October 2007.
- [80] M. Glatthaar, M. Niggemann, B. Zimmermann, P. Lewer, M. Riede, A. Hinsch, and J. Luther. Organic solar cells using inverted layer sequence. *Thin Solid Films*, 491(1-2):298–300, 2005.
- [81] T. Aernouts, P. Vanlaeke, W. Geens, J. Poortmans, P. Heremans, S. Borghs, R. Mertens, R. Andriessen, and L. Leenders. Printable anodes for flexible organic solar cell modules. *Thin Solid Films*, 451-52:22–25, March 2004.
- [82] A. Hinsch, A. Georg, and M. Niggemann. Solarzelle sowie Verfahren zu deren Herstellung. Patent DE 10155346 C1, Fraunhofer ISE, June 2003.
- [83] Glatthaar. *Zur Funktionsweise organischer Solarzellen auf der Basis interpenetrierender Donator/Akzeptor-Netzwerke*. PhD thesis, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, 2007.
- [84] Martin Körner. Charakterisierung und gezielte Manipulation von Kontaktwiderständen in durchkontaktierten organischen Solarzellen. Master’s thesis, Universität Freiburg, 2012.
- [85] Andre Moliton and Jean-Michel Nunzi. How to model the behaviour of organic photovoltaic cells. *Polym. Int.*, 55(6):583–600, 2006.
- [86] H. Hoppe and N. S. Sariciftci. Organic solar cells: An overview. *J. Mater. Res.*, 19:1924–1945, 2004.
- [87] M. Schwörer and H. C. Wolf. *Organische Molekulare Festkörper*. Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [88] Charles E. Mortimer and Ulrich Müller. *Chemie: Basiswissen der Chemie*. Thieme, 2003.
- [89] R. E. Peierls. *Quantum Theory of Solids*. Oxford University Press, 1974.
- [90] L.J.A. Koster, V.D. Mihailetschi, and P.W.M. Blom. Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Appl Phys Lett*, 88(9):–, 2006.
- [91] Guangjin Zhao, Youjun He, and Yongfang Li. 6.5poly(3-hexylthiophene) and Indene-C60 Bisadduct by Device Optimization. *Advanced Materials*, 22(39):4355–4358, 2010.
- [92] J. Szmytkowski. Modeling the electrical characteristics of P3HT:PCBM bulk heterojunction solar cells: Implementing the interface recombination. *Semiconductor Science and Technology*, 25(1):015009, 2010.
- [93] M.J.A. De Dood, E. Snoeks, A. Moroz, and A. Polman. Design and optimization of 2D photonic crystal waveguides based on silicon. *Optical and Quantum Electronics*, 34(1-3):145–159, 2002.

- [94] Dirk Veldman, Stefan C. J. Meskers, and René A. J. Janssen. The Energy of Charge-Transfer States in Electron Donor-Acceptor Blends: Insight into the Energy Losses in Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 19(12):1939–1948, 2009.
- [95] Jiamo Guo, Hideo Ohkita, Hiroaki Benten, and Shinzaburo Ito. Charge Generation and Recombination Dynamics in Poly(3-hexylthiophene)/Fullerene Blend Films with Different Regioregularities and Morphologies. *Journal of the American Chemical Society*, 132(17):6154–6164, 2010.
- [96] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, and H. Bässler. Hot Exciton Dissociation in a Conjugated Polymer. *Phys. Rev. Lett.*, 82:1321–1324, Feb 1999.
- [97] Carsten Deibel, Thomas Strobel, and Vladimir Dyakonov. Role of the Charge Transfer State in Organic Donor-Acceptor Solar Cells. *Advanced Materials*, 22(37):4097–4111, 2010.
- [98] Jean-Luc Bredas, Joseph E. Norton, Jerome Cornil, and Veaceslav Coropceanu. Molecular Understanding of Organic Solar Cells: The Challenges. *Acc. Chem. Res.*, 42(11):1691–1699, August 2009.
- [99] Dirk Veldman, Özlem Ipek, Stefan C. J. Meskers, Jörgen Sweelssen, Marc M. Koetse, Sjoerd C. Veenstra, Jan M. Kroon, Svetlana S. van Bavel, Joachim Loos, and René A. J. Janssen. Compositional and Electric Field Dependence of the Dissociation of Charge Transfer Excitons in Alternating Polyfluorene Copolymer/Fullerene Blends. *Journal of the American Chemical Society*, 130(24):7721–7735, 2008.
- [100] Carsten Deibel and Vladimir Dyakonov. Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells. *Reports on Progress in Physics*, 73(9):096401, 2010.
- [101] V. Dyakonov and E. Frankevich. On the role played by polaron pairs in photophysical processes in semiconducting polymers. *Chemical Physics*, 227:203 – 217, 1998.
- [102] M. C. Scharber, N. A. Schultz, N. S. Sariciftci, and C. J. Brabec. Optical- and photocurrent-detected magnetic resonance studies on conjugated polymer/fullerene composites. *Phys. Rev. B*, 67:085202, Feb 2003.
- [103] S. Westenhoff, I. A. Howard, J. M. Hodgkiss, K. R. Kirov, H. A. Bronstein, C. K. Williams, N. C. Greenham, and R. H. Friend. Charge recombination in organic photovoltaic devices with high open-circuit voltages. *Journal of the American Chemical Society*, 130(41):13653–13658, October 2008.
- [104] V.I. Arkhipov, P. Heremans, and H. Bassler. Why is exciton dissociation so efficient at the interface between a conjugated polymer and an electron acceptor? *Applied Physics Letters*, 82(25):4605–4607, 2003. 151.
- [105] Arne C. Morteani, Paiboon Sreearunothai, Laura M. Herz, Richard H. Friend, and Carlos Silva. Exciton Regeneration at Polymeric Semiconductor Heterojunctions. *Phys. Rev. Lett.*, 92:247402, Jun 2004.
- [106] In-Wook Hwang, Daniel Moses, and Alan J. Heeger. Photoinduced Carrier Generation in P3HT/PCBM Bulk Heterojunction Materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(11):4350–4354, 2008.
- [107] Steffan Cook, Ruyzi Katoh, and Akihiro Furube. Ultrafast Studies of Charge Generation in PCBM:P3HT Blend Films following Excitation of the Fullerene PCBM. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(6):2547–2552, 2009.
- [108] Paul E. Shaw, Arvydas Ruseckas, and Ifor D. W. Samuel. Exciton Diffusion Measurements in Poly(3-hexylthiophene). *Advanced Materials*, 20(18):3516–3520, 2008.
- [109] Chiatzun Goh, Shawn R. Scully, and Michael D. McGehee. Effects of molecular interface modification in hybrid organic-inorganic photovoltaic cells. *Journal of Applied Physics*, 101(11):114503, 2007.
- [110] J. E. Kroeze, T. J. Savenije, M. J. W. Vermeulen, and J. M. Warman. Contactless determination of the photoconductivity action spectrum, exciton diffusion length, and charge separation efficiency in polythiophene-sensitized TiO₂ bilayers. *Journal Of Physical Chemistry B*, 107(31):7696–7705, August 2003.
- [111] L. Luer, H.J. Egelhaaf, D. Oelkrug, G. Cerullo, G. Lanzani, B.H. Huisman, and D. de Leeuw. Oxygen-induced quenching of

- photoexcited states in polythiophene films. *Organic Electronics*, 5(1-3):83–89, 2004. 202.
- [112] Wilhelm Warta and Norbert Karl. Hot holes in naphthalene: High, electric-field-dependent mobilities. *Phys. Rev. B*, 32(2):1172–1182, Jul 1985.
- [113] Oana D. Jurchescu, Jacob Baas, and Thomas T. M. Palstra. Effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene. *Applied Physics Letters*, 84(16):3061–3063, 2004.
- [114] R. A. Marcus. On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I. *The Journal of Chemical Physics*, 24(5):966–978, 1956.
- [115] Rudolph A. Marcus. Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment. *Rev. Mod. Phys.*, 65(3):599–610, Jul 1993.
- [116] A. Miller and E. Abrahams. Impurity Conduction at Low Concentraions. *Physical Review*, 120(3):745–755, November 1960. 235.
- [117] Christopher G. Shuttle, Richard Hamilton, Jenny Nelson, Brian C. O'Regan, and James R. Durrant. Measurement of Charge-Density Dependence of Carrier Mobility in an Organic Semiconductor Blend. *Advanced Functional Materials*, 20(5):698–702, 2010.
- [118] Amy M. Ballantyne, Lichun Chen, Justin Dane, Thomas Hammant, Felix M. Braun, Martin Heeney, Warren Duffy, Iain McCulloch, Donal D. C. Bradley, and Jenny Nelson. The Effect of Poly(3-hexylthiophene) Molecular Weight on Charge Transport and the Performance of Polymer:Fullerene Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 18(16):2373–2380, 2008.
- [119] E. von Hauff, J. Parisi, and V. Dyakonov. Investigations of the effects of tempering and composition dependence on charge carrier field effect mobilities in polymer and fullerene films and blends. *Journal Of Applied Physics*, 100(4):043702, August 2006.
- [120] V.D. Mihailetschi, J.K.J. van Duren, P.W.M. Blom, J.C. Hummelen, R.A.J. Janssen, J.M. Kroon, M.T. Rispens, W.J.H. Verhees, and M.M. Wienk. Electron Transport in a Methanofullerene. *Advanced Functional Materials*, 13(1):43–46, 2003.
- [121] Chih-Tang Sah, R.N. Noyce, and W. Shockley. Carrier Generation and Recombination in P-N Junctions and P-N Junction Characteristics. *Proceedings of the IRE*, 45(9):1228–1243, sept. 1957.
- [122] P. Langevin. Recombinaison et mobilité des ions dans les gaz. *Ann. Chim. Phys.*, 28:433–530, 1903.
- [123] C. Deibel, A. Wagenpfahl, and V. Dyakonov. Origin of reduced polaron recombination in organic semiconductor devices. *Phys. Rev. B*, 80:075203, Aug 2009.
- [124] Barry P. Rand, Diana P. Burk, and Stephen R. Forrest. Offset energies at organic semiconductor heterojunctions and their influence on the open-circuit voltage of thin-film solar cells. *Phys. Rev. B*, 75:115327, Mar 2007.
- [125] P. Schilinsky, C. Waldauf, J. Hauch, and C. J. Brabec. Simulation of light intensity dependent current characteristics of polymer solar cells. *Journal Of Applied Physics*, 95(5):2816–2819, March 2004.
- [126] X.N. Yang, J. Loos, S.C. Veenstra, W.J.H. Verhees, M.M. Wienk, J.M. Kroon, M.A.J. Michels, and R.A.J. Janssen. Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells. *Nano Letters*, 5(4):579–583, 2005. 320.
- [127] S. van Bavel, E. Sourty, G. de With, S. Veenstra, and J. Loos. Three-dimensional nanoscale organization of polymer solar cells. *Journal Of Materials Chemistry*, 19(30):5388–5393, 2009.
- [128] Ji Sun Moon, Jae Kwan Lee, Shinuk Cho, Jiyun Byun, and Alan J. Heeger. Columnlike Structure of the Cross-Sectional Morphology of Bulk Heterojunction Materials. *Nano Letters*, 9(1):230–234, 2009.
- [129] P. Würfel. *Physics of Solar Cells 2nd edition*. Wiley-VCH, 2009.
- [130] Jenny Nelson. *The Physics of Solar Cells*. Imperial College Press, 2003.
- [131] Felix Stelzl. *2-dimensionales Donator/Akzeptor-Modell für organische Solarzellen und experimentelle Untersuchungen mittels Nanoelektroden*. PhD thesis, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, 2013.

- [132] A. K. K. Kyaw, X. W. Sun, C. Y. Jiang, G. Q. Lo, D. W. Zhao, and D. L. Kwong. An inverted organic solar cell employing a sol-gel derived ZnO electron selective layer and thermal evaporated MoO₃ hole selective layer. *Applied Physics Letters*, 93(22), 2008.
- [133] Steven K. Hau, Hin-Lap Yip, Nam Seob Baek, Jingyu Zou, Kevin O'Malley, and Alex K.-Y. Jen. Air-stable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer. *Applied Physics Letters*, 92(25):253301, 2008.
- [134] C. Waldauf, M. Morana, P. Denk, P. Schilinsky, K. Coakley, S. A. Choulis, and C. J. Brabec. Highly efficient inverted organic photovoltaics using solution based titanium oxide as electron selective contact. *Applied Physics Letters*, 89(23):233517, December 2006.
- [135] S. Schiefer, B. Zimmermann, and U. Würfel. Layout optimization of organic wrap through solar cells by combined electrical and optical modeling. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 115(0):29 – 35, 2013.
- [136] H. Hoppe, N. Arnold, N. S. Sariciftci, and D. Meissner. Modeling the optical absorption within conjugated polymer/fullerene-based bulk-heterojunction organic solar cells. *Solar Energy Materials And Solar Cells*, 80(1):105–113, October 2003.
- [137] Pochi Yeh. *Optical waves in layered media*. Wiley series in pure and applied optics. Wiley, 1988.
- [138] T. Ziegler. Optische Spektroskopie an organischen Solarzellen. Diplomarbeit, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, Fakultät für Mathematik und Physik, March 2006. 368.
- [139] Y. M. Nam, J. Huh, and W. H. Jo. Optimization of thickness and morphology of active layer for high performance of bulk-heterojunction organic solar cells. *Solar Energy Materials And Solar Cells*, 94(6):1118–1124, June 2010.
- [140] A. J. Moule and K. Meerholz. Minimizing optical losses in bulk heterojunction polymer solar cells. *Applied Physics B-Lasers And Optics*, 86(4):721–727, March 2007.
- [141] B. Zimmermann, H.-F. Schleiermacher, M. Niggemann, and U. Würfel. ITO-free flexible inverted organic solar cell modules with high fill factor prepared by slot die coating. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(7):1587 – 1589, 2011.
- [142] Datasheet Mitsubishi Polyester Film. http://www.m-petfilm.com/upload/Europe_182GER.pdf.
- [143] Datasheet Mitsubishi Polyester Film. http://www.m-petfilm.com/upload/Europe_178GER.pdf.
- [144] Sudip Malik, Tushar Jana, and Arun K. Nandi. Thermoreversible Gelation of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) in Xylene. *Macromolecules*, 34(2):275–282, 2001.
- [145] D. S. Germack, C. K. Chan, B. H. Hamadani, L. J. Richter, D. A. Fischer, D. J. Gundlach, and D. M. DeLongchamp. Substrate-dependent interface composition and charge transport in films for organic photovoltaics. *Applied Physics Letters*, 94(23):233303, June 2009.
- [146] E.M. Liston, L. Martinu, and M.R. Wertheimer. Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 7(10):1091–1127, 1993.
- [147] P. J. Gellings and Karl-Helmut Tostmann. *Korrosion und Korrosionsschutz von Metallen: Eine Einführung*. Hanser Fachbuchverlag, 1981.
- [148] Prof. Setzer. Pourbaix Diagramm Aluminium. http://www.uni-due.de/ibpm/Scripte/Studenten_Elektrochemie.pdf.
- [149] N.-P. Harder, A. B. Sproul, T. Brammer, and A. G. Aberle. Effects of sheet resistance and contact shading on the characterization of solar cells by open-circuit voltage measurements. *Journal of Applied Physics*, 94(4):2473–2479, 2003.
- [150] D. Pysch, A. Mette, and S.W. Glunz. A review and comparison of different methods to determine the series resistance of solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(18):1698 – 1706, 2007.
- [151] R.A Sinton and A. Cuevas. A quasi-steady-state open-circuit voltage method for solar

- cell characterization. *Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, UK*, pages 1152–1155, 2000.
- [152] Martin Wolf and Hans Rauschenbach. Series resistance effects on solar cell measurements. *Advanced Energy Conversion*, 3(2):455 – 479, 1963.
- [153] S. W. Glunz, J. Nekarda, H. Mäkel, and A. Cuevas, editors. *Analyzing back contacts of silicon solar cells by suns-voc-measurements at high illumination densities*, volume Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference Milan, Italy, 2007.
- [154] A. Cuevas and R. A. Sinton, editors. *Detailed modelling of the effective minority carrier lifetime and the open-circuit voltage of silicon solar cells*, volume Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, pp. 38-43., Milan, Italy, 2007.
- [155] Karen Wilson, Denis De Ceuster, and Ronald A. Sinton. Measuring the Effect of Cell Mismatch on Module Output. In *Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on*, volume 1, pages 916 –919, may 2006.
- [156] Jan Schmidt, Andrés Cuevas, Stefan Rein, and Stefan W. Glunz. Impact of light-induced recombination centres on the current-voltage characteristic of czochralski silicon solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 9(4):249–255, 2001.
- [157] M. J. Kerr, A. Cuevas, and R. A. Sinton. Generalized analysis of quasi-steady-state and transient decay open circuit voltage measurements. *Journal Of Applied Physics*, 91(1):399–404, January 2002.
- [158] Henning Nagel, Christopher Berge, and Armin G. Aberle. Generalized analysis of quasi-steady-state and quasi-transient measurements of carrier lifetimes in semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 86(11):6218–6221, 1999.
- [159] A. Cuevas and F. Recart. Capacitive effects in quasi-steady-state voltage and lifetime measurements of silicon devices. *Journal of Applied Physics*, 98(7):074507, 2005.
- [160] S. Schiefer, B. Zimmermann, S.W. Glunz, and U. Würfel. Applicability of the Suns-Voc Method on Organic Solar Cells. *Photovoltaics, IEEE Journal of*, 4(99):271–277, 2014.
- [161] Zheng Tang, Zandra George, Zaifei Ma, Jonas Bergqvist, Kristofer Tvingstedt, Koen Vandewal, Ergang Wang, L. Mattias Andersson, Mats R. Andersson, Fengling Zhang, and Olle Inganäs. Semi-Transparent Tandem Organic Solar Cells with 90 % Internal Quantum Efficiency. *Adv. Energy Mater.*, 2012.
- [162] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupre, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, and A. J. Heeger. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100 %. *Nature Photonics*, 3(5):297–302 297–302, May 2009.
- [163] D. Gebeyehu, M. Pfeiffer, B. Maennig, J. Drechsel, A. Werner, and K. Leo. Highly efficient p-i-n type organic photovoltaic devices. *Thin Solid Films*, 451 - 452(0):29 – 32, 2004. Proceedings of Symposium D on Thin Film and Nano-Structured Materials for Photovoltaics, of the E-MRS 2003 Spring Conference.
- [164] I. Riedel, J. Parisi, V. Dyakonov, L. Lutsen, D. Vanderzande, and J.C. Hummelen. Effect of Temperature and Illumination on the Electrical Characteristics of Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 14(1):38–44, 2004.
- [165] P. Schilinsky, C. Waldauf, and C. J. Brabec. Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors. *Applied Physics Letters*, 81(20):3885–3887, November 2002.
- [166] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, H. Xie, and P. W. M. Blom. Origin of the light intensity dependence of the short-circuit current of polymer/fullerene solar cells. *Applied Physics Letters*, 87(20):203502, November 2005.
- [167] Ziqi Liang and Brian A. Gregg. Compensating Poly(3-hexylthiophene) Reveals Its Doping Density and Its Strong Exciton Quenching by Free Carriers. *Adv. Mater.*, 24(24):3258–3262, 2012.
- [168] Brian A. Gregg. Charged defects in soft semiconductors and their influence on organic photovoltaics. *Soft Matter*, 5(16):2985–2989, 2009.

- [169] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, R. Ramaker, and P. W. M. Blom. Light intensity dependence of open-circuit voltage of polymer : fullerene solar cells. *Applied Physics Letters*, 86(12):123509, March 2005.
- [170] Felix Florian Stelzl and Uli Würfel. Modeling the influence of doping on the performance of bulk heterojunction organic solar cells: One-dimensional effective semiconductor versus two-dimensional donor/acceptor model. *Phys. Rev. B*, 86(7):075315–, August 2012.
- [171] International Electrotechnical Commission (IEC). IEC 60904-7: Photovoltaic devices - Part 7: Computation of the spectral mismatch correction for measurements of photovoltaic devices, 11 2008.
- [172] Thomas Roth, Jochen Hohl-Ebinger, Daniela Grote, Evelyn Schmich, Wilhelm Warta, Stefan W. Glunz, and Ronald A. Sinton. Illumination-induced errors associated with Suns-Voc measurements of silicon solar cells. *Review of Scientific Instruments*, 80(3):033106, 2009.
- [173] Pietro P. Altermatt, Andreas Schenk, Frank Geelhaar, and Gernot Heiser. Reassessment of the intrinsic carrier density in crystalline silicon in view of band-gap narrowing. *Journal of Applied Physics*, 93(3):1598–1604, 2003.
- [174] A. B. Sproul, M. A. Green, and J. Zhao. Improved value for the silicon intrinsic carrier concentration at 300 K. *Applied Physics Letters*, 57(3):255–257, 1990.
- [175] Shuai Zhou, Jiuxun Sun, Chenxin Zhou, and Zhijun Deng. Comparison of recombination models in organic bulk heterojunction solar cells. *Physica B: Condensed Matter*, 415(0):28 – 33, 2013.
- [176] Wolfgang Tress, Karl Leo, and Moritz Riede. Optimum mobility, contact properties, and open-circuit voltage of organic solar cells: A drift-diffusion simulation study. *Phys. Rev. B*, 85:155201, Apr 2012.
- [177] L. Mattias Andersson, Christian Muller, Bekele H. Badada, Fengling Zhang, Uli Würfel, and Olle Inganäs. Mobility and fill factor correlation in geminate recombination limited solar cells. *J. Appl. Phys.*, 110(2):024509–7, July 2011.
- [178] V. A. Trukhanov, V. V. Bruevich, and D. Yu. Paraschuk. Effect of doping on performance of organic solar cells. *Phys. Rev. B*, 84:205318, Nov 2011.
- [179] A. Wagenpfahl, D. Rauh, M. Binder, C. Deibel, and V. Dyakonov. S-shaped current-voltage characteristics of organic solar devices. *Phys. Rev. B*, 82:115306, Sep 2010.
- [180] Carsten Deibel, Alexander Wagenpfahl, and Vladimir Dyakonov. Influence of charge carrier mobility on the performance of organic solar cells. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 2(4):175–177, 2008.
- [181] M. M. Mandoc, L. J. A. Koster, and P. W. M. Blom. Optimum charge carrier mobility in organic solar cells. *Applied Physics Letters*, 90(13):133504, March 2007.
- [182] Sebastian Schiefer, Birger Zimmermann, and Uli Würfel. Determination of the intrinsic and the injection dependent charge carrier density in organic solar cells using the Suns-Voc method. *Journal of Applied Physics*, 115(4):–, 2014.
- [183] Synopsys. TCAD Sentaurus: Sentaurus Device User Guide, Release H-2013.03. www.synopsys.com, 2013.
- [184] Julia Schafferhans, Andreas Baumann, Alexander Wagenpfahl, Carsten Deibel, and Vladimir Dyakonov. Oxygen doping of P3HT:PCBM blends: Influence on trap states, charge carrier mobility and solar cell performance. *Organic Electronics*, 11(10):1693 – 1700, 2010.
- [185] G. Garcia-Belmonte, Pablo P. Boix, Juan Bisquert, Michele Sessolo, and Henk J. Bolink. Simultaneous determination of carrier lifetime and electron density-of-states in P3HT:PCBM organic solar cells under illumination by impedance spectroscopy. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(2):366 – 375, 2010.
- [186] Roderick C. I. MacKenzie, Christopher G. Shuttle, Michael L. Chabinyc, and Jenny Nelson. Extracting Microscopic Device Parameters from Transient Photocurrent Measurements of P3HT:PCBM Solar Cells. *Adv. Energy Mater.*, 2(6):662–669, June 2012.
- [187] M. Glatthaar, M. Riede, N. Keegan,

- K. Sylvester-Hvid, B. Zimmermann, M. Niggemann, A. Hinsch, and A. Gombert. Efficiency limiting factors of organic bulk heterojunction solar cells identified by electrical impedance spectroscopy. *Solar Energy Materials And Solar Cells*, 91(5):390–393, March 2007.
- [188] Harald Hoppe, Jonas Bachmann, Burhan Muhsin, Karl-Heinz Drue, Ingo Riedel, Gerhard Gobsch, Claudia Buerhop-Lutz, Christoph J. Brabec, and Vladimir Dyakonov. Quality control of polymer solar modules by lock-in thermography. *Journal of Applied Physics*, 107(1):014505, 2010.
- [189] Jonas Bachmann, Claudia Buerhop-Lutz, Carsten Deibel, Ingo Riedel, Harald Hoppe, Christoph J. Brabec, and Vladimir Dyakonov. Organic solar cells characterized by dark lock-in thermography. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(4):642 – 647, 2010. Mesoscopic Dye Sensitized and Organic Heterojunction Solar Cells and Inorganic and Nanostructured Ph.
- [190] U. Hoyer, M. Wagner, Th. Swonke, J. Bachmann, R. Auer, A. Osvet, and C. J. Brabec. Electroluminescence imaging of organic photovoltaic modules. *Applied Physics Letters*, 97(23):233303, 2010.
- [191] Heejoo Kim, Jin Young Kim, Sung Heum Park, Kwanghee Lee, Youngeup Jin, Jinwoo Kim, and Hongsuk Suh. Electroluminescence in polymer-fullerene photovoltaic cells. *Applied Physics Letters*, 86(18):183502, 2005.
- [192] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, and F. Wudl. Photoinduced Electron-Transfer From A Conducting Polymer To Buckminsterfullerene. *Science*, 258(5087):1474–1476, November 1992.
- [193] Dhritiman Gupta, Martijn M. Wienk, and Rene A. J. Janssen. Efficient Polymer Solar Cells on Opaque Substrates with a Laminated PEDOT:PSS Top Electrode. *Advanced Energy Materials*, pages n/a–n/a, 2013.
- [194] Yongbo Yuan, Yu Bi, and Jinsong Huang. Achieving high efficiency laminated polymer solar cell with interfacial modified metallic electrode and pressure induced crystallization. *Applied Physics Letters*, 98(6):063306–063306–3, 2011.
- [195] M. Granstrom, K. Petritsch, A.C. Arias, A. Lux, M.R. Andersson, and R.H. Friend. Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes. *Nature*, 395(6699):257–260, 1998.

Danksagung

Damit eine Dissertation gelingen kann müssen die Rahmenbedingungen passen. Ich bedanke mich bei Allen, die mich unterstützt haben und mir es somit möglich gemacht haben, diese Arbeit zu erstellen. Besonders hervorzuheben sind:

- Prof. Dr. Rühe dafür, dass er mich als Doktoranden angenommen und diese Arbeit von Seiten der Universität betreut hat.
- Dr. Birger Zimmermann für die fachliche Betreuung dieser Arbeit, für seinen Rat und die Motivation, die er genau dann vermittelt hat wenn es notwendig war und dafür, dass er mir ansonsten bei Vielem vertraut und freie Hand gelassen hat.
- Dr. Uli Würfel für das große Engagement und die viele Zeit, die er bei der gemeinsamen Anfertigung der beiden Publikationen über die Suns- V_{OC} -Methode investiert hat.
- Deepak Kaduwal, Martin Körner und Irena Eipert für ihren Beitrag zu dieser Arbeit im Rahmen ihrer Diplom- bzw. Masterarbeiten und/oder ihren Tätigkeiten als Hiwis.
- Jens Peter Reinhardt für die Durchführung der EL- und DLT-Messungen.
- Subarna Babu Sapkota, der mir die JV-Daten seiner invertierten Zellen mit Metallgitter zur Verfügung gestellt hat, die als Referenz-Zellen dienten.
- zuletzt alle Mitglieder der Arbeitsgruppe am FMF wegen des guten Arbeitsklimas, der spannenden Kicker-Matches und der Gespräche, die sowohl zu einer Erweiterung meines fachlichen als auch nicht-fachlichen Horizonts führten.

Die Entwicklung von organischen Solarzellen ist vom Wunsch nach einer nachhaltigen Energiequelle getrieben, deren Herstellung mit einem geringem Kosten-, Material- und Energieaufwand verbunden ist.

Diese Arbeit befasst sich mit einem Solarzellen-Konzept, bei dem der Ladungsabtransport von der beleuchteten Seite mittels Durchkontaktierungen auf die Rückseite verlagert wird. Dadurch sind prinzipiell Solarzellen mit sehr geringen Abschattungs- und Serienwiderstandsverlusten möglich.

Etablierte, aus der anorganischen Photovoltaik transferierte und neue Methoden wurden verwendet um die Verlustpfade von durchkontaktierten organischen Solarzellen zu identifizieren, woraufhin der Herstellungsprozess angepasst wurde, um die Effizienz der Solarzellen zu steigern.

