

**Herstellung und Charakterisierung mechanisch
flexibler organischer Solarzellen durch
Flüssigprozessierung**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS

an der Fakultät für

Elektrotechnik und Informationstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Felix Nickel
geb. in Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 2014
Hauptreferent: Prof. Dr. Uli Lemmer
Korreferent: Prof. Dr. Oliver Kraft



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons
Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0
Deutschland Lizenz](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/).

Publikationen

Artikel in referierten Fachjournalen

- S. Höfle, T. Lutz, A. Egel, **F. Nickel**, S. W. Kettlitz, G. Gomard, U. Lemmer und A. Colsmann, „The influence of the emission layer thickness on the optoelectronic properties of solution processed organic light-emitting diodes”, *ACS Photonics*, 1, 968-973 (2014).
- **F. Nickel**, T. Haas, E. Wegner, D. Bahro, S. Salehin, O. Kraft, P. A. Gruber und A. Colsmann, „Mechanically robust, ITO-free, 4.8% efficient, all-solution processed organic solar cells on flexible PET foil”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 130, 317-321 (2014).
- **F. Nickel**, M. Reinhard, Z. Zhang, A. Pütz, S. W. Kettlitz, U. Lemmer und A. Colsmann, „Solution processed sodium chloride interlayers for efficient electron extraction from polymer solar cells”, *Applied Physics Letters*, 101, 053309 (2012).
- **F. Nickel**, C. Sprau, M. F. G. Klein, P. Kapetana, N. Christ, X. Liu, S. Klinkhammer, U. Lemmer und A. Colsmann, „Spatial mapping of photocurrents in organic solar cells comprising wedge-shaped absorber layers for an efficient material screening” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 104, 18-22 (2012).
- A. Colsmann, M. Reinhard, T. -H. Kwon, C. Kayser, **F. Nickel**, J. Czolk, U. Lemmer, Noel Clark, J. Jasieniak, A. B. Holmes und D. Jones, „Inverted semi-transparent organic solar cells with spray coated, surfactant free polymer top-electrodes” *Solar Energy Materials and Solar Cells* 98, 118-123 (2012).

Konferenzvorträge

- **F. Nickel**, C. Sprau, M. Klein, N. Christ, U. Lemmer und A. Colsmann, „Wedge-shaped absorber layers for a fast and material-saving layer thickness optimization in polymer solar cells”, *XXI International Materials Research Congress (IMRC)* , Mexiko, 2012.

Konferenzposter

- **F. Nickel**, T. Haas, O. Kraft, P. Gruber, U. Lemmer und A. Colsmann, „Mechanical and electrical integrity of metal-organic Ag layers for all-solution processed organic solar cells on PET”, *Large – area, Organic & Printed Electronics Convention (LOPE – C)*, München, 2013.
- **F. Nickel**, T. Haas, O. Kraft , U. Lemmer , P. Gruber und A. Colsmann, „Printed Electrodes for All-Solution Processed Organic Solar Cells on Flexible PET”, *NanoMat*, Karlsruhe, 2013.
- **F. Nickel**, C. Sprau, M. Klein, N. Christ, U. Lemmer und A. Colsmann, „Wedge-shaped absorber layers for a fast and material-saving layer thickness optimization in polymer solar cells”, *CFN Nanoenergy Summerschool*, Karlsruhe, 2012.
- **F. Nickel**, C. Eschenbaum, H. Do, M. Reinhard, U. Lemmer und A. Colsmann, „Laser sintered silver electrodes for organic solar cells”, *Plastic Electronics*, München, 2011.

Betreute Arbeiten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die folgenden studentischen Arbeiten betreut:

- Tobias Rickelhoff, „Herstellung und Laserstrukturierung druckbarer Silberelektroden für organische Solarzellen“, Studienarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2011
- Christian Sprau, „Deposition und Charakterisierung eines Schichtdickegradienten zur Optimierung organischer Solarzellen“, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2011
- Sayedus Salehin, „Solution Processed Organic Solar Cells: Fabrication and Laser Structuring“, Masterarbeit, Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), 2012
- Christian Schwinn, „Optoelektronische Eigenschaften von PEDOT:PSS-Elektroden“, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2013
- Joshua A. Fragoso García, „Setup of a laser system for structuring organic solar cells and ablation of the silver electrode“, Masterarbeit, Royal Institute of Technology (KTH), 2013
- Eduard Wegner, „Vollständige Flüssigprozessierung organischer Solarzellen auf flexiblem PET-Substrat“, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie 2013
- Lorenz Graf von Reventlow, „Transparente Hybrid-Elektroden aus elektrisch gesinterten Silbernandrähten“, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, Bachelorarbeit, 2014

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Organische Solarzellen	11
2.1	Organische Halbleiter	11
2.2	Solarzellen-Kenngrößen	14
2.3	Funktionsweise organischer Solarzellen	17
2.3.1	Absorption von Licht	17
2.3.2	Ladungsträgertrennung und -transport	19
2.3.3	Elektroden	21
3	Solarzellen Präparation	25
3.1	Reinraumlabor	25
3.2	Probenpräparation	25
3.3	Beschichtungsverfahren	28
4	Charakterisierungsmethoden	31
4.1	Messung einer Strom-Spannungs-Kennlinie	31
4.2	Messung der externen Quanteneffizienz	31
4.3	Taktile Profilometrie	32
4.4	Auffichtmikroskopie	32
4.5	Konfokale Mikroskopie	33
4.6	Rasterelektronenmikroskopie	34
4.7	Rasterkraftmikroskopie	35
4.8	Bestimmung des elektrischen Widerstands	35
4.9	Zugversuch	37
4.10	Biegeermüdung	38
5	Flüssigprozessierte Silberelektroden	39
5.1	Herstellung einer opaken Bottom-Elektrode aus Silbertinte	40
5.2	Mechanische Stabilität dünner Silberschichten	45

5.3 Zusammenfassung	52
6 Elektronenextraktionsschichten unter Verwendung von Natriumchlorid	53
6.1 Polymersolarzellen mit NaCl/Al-Kathode	55
6.2 Bestimmung der Austrittsarbeit von NaCl/Al-Elektroden	56
6.3 Zusammenfassung	58
7 Transparente Polymer/Metall-Hybridelektroden	61
7.1 Polymer/Metall-Hybridelektroden mit lasergesinterten Silbergittern	62
7.1.1 Entwicklung eines Verfahrens zum selektiven Sintern von Silbertinten	62
7.1.2 Polymer/Metalloxid-Kompositschichten	67
7.2 Polymer/Metall-Hybridelektroden mit Silbernanodrähten	70
7.2.1 Optoelektronische Eigenschaften von PEDOT:PSS-Schichten	70
7.2.2 Elektrisch leitfähige Silbernanodraht-Netzwerke . .	73
7.2.3 Mechanische Stabilität von Hybridelektroden . . .	77
7.3 Zusammenfassung	79
8 Einfluss der Absorberschichtdicke	81
8.1 Keilförmige Absorberschichten	81
8.2 Organische Solarzellen mit keilförmiger Absorberschicht .	85
8.2.1 P3HT:PC ₆₁ BM-Solarzellen	88
8.2.2 PCDTBT:PC ₇₁ BM-Solarzellen	94
8.3 Zusammenfassung	96
9 Flüssigprozessierte organische Solarzellen auf PET-Folie	97
9.1 Herstellung flüssigprozessierter Solarzellen	98
9.2 Betriebsverhalten unter Zugspannung	104
9.3 Zusammenfassung	110
10 Zusammenfassung und Ausblick	111
Literaturverzeichnis	123

1 Einleitung

Vor dem Hintergrund der globalen Klimaerwärmung und endlicher fossiler Energieträger gewinnt die Notwendigkeit einer treibhausgasneutralen Energieerzeugung zunehmend an Bedeutung. Um die globale Erwärmung auf höchstens zwei Grad über dem vorindustriellen Wert zu begrenzen, wurden im Jahr 2010 auf der UN-Klimakonferenz in Cancún (Mexiko) ehrgeizige Emissionsobergrenzen für Treibhausgase beschlossen. Dennoch stieg der CO₂-Gehalt zwischen 2012 und 2013 auf ein neues Rekordniveau und ist damit so hoch wie seit Jahrmillionen nicht mehr [1]. Dies liegt in erster Linie an einem rasant wachsenden Energiebedarf und der damit einhergehenden Emission von Treibhausgasen in den Schwellen- und Entwicklungsländern. Zudem sinkt der Ausstoß der Industriestaaten nicht wie angekündigt, sondern stagniert auf sehr hohem Niveau [2]. Eine Alternative zur Verbrennung fossiler Energieträger bietet die Stromproduktion mittels regenerativer Energien wie Sonne, Wasser, Wind, Biomasse und Erdwärme. Die vergleichsweise hohen Stromerzeugungskosten der regenerativen Energien bremsen bisher den großflächigen Einsatz dieser Technologien. Umstrittene Fördertechniken wie *Fracking* und Tiefseebohrungen verzögern zudem die Verknappung fossiler Energieträger und bremsen so die Entwicklung der regenerativen Energien weiter aus. Doch selbst durch einen massiven Ausbau dieser umweltgefährdenden Fördertechnologien kann die Energieversorgung der Welt nicht auf Dauer mit fossilen Energieträgern gedeckt werden. Daher spielen in allen Szenarien zur künftigen Energiegewinnung regenerative Energien eine wichtige Rolle [3].

Allen voran wird der Photovoltaik ein besonders großes Wachstumspotential vorhergesagt. Denn die Energiemenge der Sonne, die im Laufe eines Jahres auf die Erdoberfläche auftrifft, entspricht mit ungefähr $1,08 \cdot 10^{18}$ kWh, dem 10.000-fachen des jährlichen Weltprimärenergiebedarfs [4]. Theoretisch wäre die Solarenergie damit in der Lage, den kompletten Energiebedarf

der Welt zu decken. Dieser Ansatz ist aufgrund der Energiespeicherproblematik sowie der Fluktuation der Einstrahlungsleistung jedoch nicht durchführbar. Um eine akzeptable Versorgungssicherheit zu gewährleisten, muss daher stets ein vernünftiger Mix aus Sonne, Wind, Wasser, Biomasse und Erdwärme angestrebt werden. Gelingt es jedoch, nur einen Bruchteil der von der Sonne eingestrahltten Energiemenge umzuwandeln, so könnte damit ein Großteil der benötigten Energie erzeugt werden.

Heutige Solarzellentechnologien können in drei sogenannte Generationen unterteilt werden [5]. Zur ersten Generation gehören die Siliziumsolarzellen aus poly- oder monokristallinen Silizium-Wafern mit einer Dicke zwischen 100 und 300 μm . Die Modulwirkungsgrade liegen mit monokristallinen Solarzellen bei 14%–20% und mit polykristallinen Solarzellen bei 12–14% [6]. Einen großen Nachteil der Wafertechnologie stellen die hohen Energiekosten dar, die bei der Herstellung des hochreinen Siliziums anfallen.

Dünnschichtsolarzellen ermöglichen eine großflächige Herstellung von Solarmodulen mit integrierter Verschaltung bei gleichzeitig deutlich reduziertem Materialaufwand [7]. Sie werden als Solarzellen der zweiten Generation bezeichnet und bestehen z.B. aus amorphem Silizium, Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (CIGS) oder Cadmiumtellurid/Cadmiumsulfid (Cd-Te/CdS). Die Herstellung der Solarzellen erfolgt typischerweise entweder mittels Gasphasenabscheidung (PVD) oder Kathodenzerstäubung (engl. *Sputtern*). Dabei werden dünne Materialschichten (2–3 μm) im Vakuum auf einem Trägersubstrat abgeschieden. Das Trägersubstrat besteht je nach Einsatzzweck aus Glas, Metall oder Kunststoff. Trotz eines deutlich geringeren Materialaufwands reduziert sich die Energierücklaufzeit im Vergleich zu den Solarzellen der ersten Generation aber nur geringfügig von 2,5 auf 2 Jahre [8]. Der Grund dafür liegt in den geringen Wirkungsgraden (<16%) und dem Einsatz energieintensiver Vakuumprozesstechnik [6].

Die dritte Generation umfasst Solarzellenkonzepte wie Tandem- und Konzentratorsolarzellen. Diese ermöglichen Wirkungsgrade von über 30% und besitzen damit das Potential, die Stromentstehungskosten weiter zu senken [5]. Sean E. Shaheen ergänzte die Definition der dritten Generation um den Bereich 3b, der Solarzellentechnologien mit sehr niedrigen Herstellungskosten und dafür vergleichsweise geringen Wirkungsgraden umfasst [9].

Diesem Bereich werden neben den Farbstoffzellen auch die in dieser Arbeit behandelten organischen Solarzellen zugeordnet.

In den letzten 10 Jahren wurde die Forschung auf dem Gebiet der organischen Photovoltaik, vielfach gefördert durch staatliche Programme, intensiviert und die Laborwirkungsgrade konnten auf über 10% gesteigert werden [10–12]. Eine Fertigung mit konventionellen Druck- und Beschichtungsverfahren ermöglicht zudem, die Energierücklaufzeit auf deutlich unter ein Jahr zu reduzieren [13]. Weitere Vorteile dieser Technologie liegen in der hohen mechanischen Flexibilität und dem geringen Gewicht der Module, die den Transport der Solarzellen erleichtern und den Einsatz auf Leichtbaudächern und an Fassaden ermöglichen. Weitere Einsatzmöglichkeiten liegen in der Energieversorgung portabler Elektronik. Trotz dieser Alleinstellungsmerkmale müssen organische Solarzellen noch einige Herausforderungen bewältigen, um im hart umkämpften Solarmarkt bestehen zu können. Zum einen bereitet die hohe Sauerstoff- und Wassersensivität der organischen Materialien Probleme bei der Langzeitstabilität der Bauteile. Zum anderen werden Spitzeneffizienzen bisher nur auf relativ kleinen Flächen von ca. 1 cm² und unter Verwendung vakuumprozessierter Elektroden erreicht. Da Kostenstudien gezeigt haben, dass bereits die Verwendung von vakuumprozessiertem Indiumzinnoxid (ITO) als Elektrodenmaterial eine wirtschaftliche Herstellung organischer Solarzellen unmöglich macht, ist die Entwicklung alternativer Elektroden mit Druck- und Beschichtungsverfahren von existentieller Bedeutung [14]. Zudem wird durch die Verwendung spröder ITO-Elektroden die mechanische Flexibilität der Solarzelle stark eingeschränkt. [15, 16].

In dieser Arbeit lag der Fokus auf der konsequenten Umsetzung der zuvor genannten Vorteile wie Druckbarkeit und Flexibilität. Aus diesem Grund werden gezielt Materialien untersucht, die eine Fabrikation der Solarzelle aus der Flüssigphase gewährleisten. Die maximale Prozesstemperatur wird dabei auf 150°C begrenzt. Dies ermöglicht den späteren Einsatz von kostengünstigem Polyethylenterephthalat (PET) als Trägersubstrat. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Substitution der vakuumprozessierten Elektroden durch flüssigprozessierbare Materialsysteme. Neben Kathode und Anode umfasst dies auch die Applikation elektronischer Anpassungsschichten aus der Flüssigphase. Zudem wird ein zeit- und materialeffizientes Verfahren zur Optimierung der Dicke druckbarer funktionaler Schichten vorgestellt. Das Ziel dieser Arbeit liegt zum einen in der Herstellung einer

effizienten, flexiblen organischen Solarzelle vollständig aus Lösung, zum anderen in einer detaillierten Analyse der Auswirkungen mechanischer Belastung auf ihre optoelektronischen Eigenschaften.

2 Organische Solarzellen

Dieses Kapitel bietet einen groben Überblick über die Funktionsweise organischer Solarzellen. Abschnitt 2.1 befasst sich zunächst mit den Grundprinzipien organischer Halbleiter. Des Weiteren werden die dem Ladungsträgertransport und der Absorption von Licht zugrunde liegenden Mechanismen behandelt. In Abschnitt 2.2 werden die technischen Kenngrößen zur Beschreibung einer Solarzelle eingeführt. Abschließend wird in Abschnitt 2.3 die Funktionsweise organischer Solarzellen und das Prinzip der *Bulk-Heterojunction* erläutert.

2.1 Organische Halbleiter

Seit der Entdeckung leitfähiger Perylene-Iodine-Komplexe im Jahre 1954 sind organische Halbleiter Gegenstand intensiver Forschung. Potentielle Anwendungsfelder im Bereich der optoelektronischen Bauelemente fanden sich in den 80er-Jahren mit der Herstellung organischer Solarzellen und Leuchtdioden [17, 18].

Organische Halbleiter bestehen zum überwiegenden Teil aus Kohlenwasserstoffverbindungen. Die Bezeichnung „organisch“ bezieht sich dabei auf eine Definition aus der organischen Chemie und bezeichnet Verbindungen aus Kohlenwasserstoffen [19]. Um Bindungen miteinander eingehen zu können benötigen Kohlenstoffatome zunächst eine spezielle Konfiguration der Orbitale. Diese entsteht durch eine Hybridisierung des $2s$ -Orbitals und zwei der drei $2p$ -Orbitale zu drei sp^2 -Orbitalen. Wie Abbildung 2.1 am Beispiel des Ethenmoleküls (C_2H_4) zeigt, liegen die sp^2 -Orbitale auf einer Ebene um jeweils 120° zueinander gedreht. Durch die Überlappung zweier sp^2 -Orbitale entsteht eine σ -Bindung. Diese stabilen kovalenten Bindungen bilden das Grundgerüst eines Moleküls und sorgen für dessen Stabilität. Die nicht

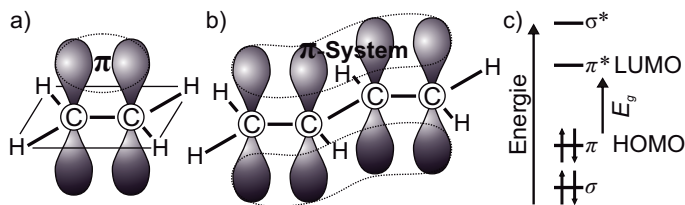


Abbildung 2.1: (a) Die sp^2 -Hybridorbitale des Ethenmoleküls (C_2H_4) spannen mit den Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen eine Ebene auf. Die dazu senkrecht stehenden $2p_z$ -Orbitale gehen eine π -Bindung ein. (b) Im Fall des 1,3-Butadiens ist die π -Bindung nicht zwischen zwei Atomen lokalisiert und man spricht von einem π -System, das sich über das gesamte konjugierte Molekül erstreckt. (c) Energieniveaus der Molekülorbitale im Grundzustand und angeregten Zustand. Wechselwirken im Feststoff viele Orbitale miteinander, so bilden sich bandähnlich Zustandssammlungen (HOMO, LUMO) sowie eine Bandlücke (E_g) aus.

hybridisierten $2p_z$ -Orbitale der Kohlenstoffatome stehen senkrecht zur Ebene der sp^2 -Orbitale und gehen miteinander vergleichsweise schwache π -Bindungen ein. Alternieren auf einem Molekül Doppel- und Einfachbindungen ist die π -Bindung nicht mehr fest lokalisiert und man spricht von einem π -System. Die Delokalisierung ermöglicht es den π -Elektronen, sich frei über das gesamte konjugierte Molekül zu bewegen. Die Energien der Elektronen in den miteinander wechselwirkenden Orbitalen können anhand des in Abbildung 2.1c dargestellten Termschemas veranschaulicht werden. Darin ist das höchste besetzte Niveau (π) als HOMO (engl. *highest occupied molecular orbital*) und das niedrigste unbesetzte Niveau (π^*) als LUMO (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*) eines nicht angeregten Moleküls dargestellt. Die Übergänge zwischen HOMO und LUMO liegen meist im Bereich von 1,5 bis 3 eV und sind für die halbleitenden Eigenschaften der Moleküle verantwortlich [20]. Die Zustandssammlungen im organischen Halbleiter können nur näherungsweise als bandartig beschrieben werden. Dennoch ist es möglich, viele Modelle und Grundgrößen aus der anorganischen Halbleiterphysik auf organische Halbleiter zu übertragen [21, 22].

Auch wenn diese Konzepte in vielen Fällen das makroskopische Verhalten der organischen Halbleiter korrekt wiedergeben, so unterscheiden sich die Ladungsträger-Transportmechanismen grundlegend. Beim intramolekularen Ladungstransport können sich die Ladungsträger innerhalb der π -Systeme frei bewegen. Beim intermolekularen Ladungsträgertransport wirken sich Hopping-Prozesse limitierend auf die Mobilität der Ladungsträger aus. Während dieses Hopping-Transports „hüpfen“ (engl. *hopping*) die Ladungsträger mit einer material- und temperaturabhängigen Tunnelwahrscheinlichkeit von einem π -System zum anderen. Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern resultiert daraus eine mit zunehmender Temperatur steigende Mobilität. Die Mobilitäten amorpher organischer Halbleiter liegen bei Raumtemperatur aufgrund von Fallenzuständen (engl. *traps*) und molekularer Unordnung typischerweise im Bereich von $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bis $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Dies erhöht sich im Falle poly- oder teilkristalliner organischer Halbleiter auf bis zu $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und bei organischen Einkristallen auf bis zu $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [23].

Organische Halbleiter werden grundsätzlich in konjugierte Polymere und kleine Moleküle (engl. *small molecules*) unterteilt. Bei den kleinen Molekülen handelt es sich um niedermolekulare Verbindungen mit einer Molekülmasse unter 800 g/mol . Sie zeichnen sich durch eine hohe thermische Stabilität aus und lassen sich daher auch mittels thermischer Sublimation aufreinigen. Dies ermöglicht eine Produktion mit gleichbleibender hoher Qualität. Zudem ermöglicht die thermische Stabilität eine Herstellung der Solarzellen mittels thermischer Verdampfungstechnik. Bei der Abscheidung aus der Flüssigphase neigen die kleinen Moleküle jedoch zur Kristallisation und erschweren so eine homogene Filmbildung.

Konjugierte Polymere setzen sich aus langen Ketten von bis zu mehreren hundert konstitutionellen Repetiereinheiten zusammen. Ein Maß für die Länge eines Polymers ist die Molmasse (M_w). Grundsätzlich können Polymere in verschiedenen Längen hergestellt werden. Langkettige Polymere weisen in der Regel eine deutlich höhere Mobilität auf und führen daher meist auch zu effizienteren Bauteilen [24, 25]. Weitere Qualitätsmerkmale sind eine geringe Polydispersität und eine große Konjugationslänge. Dabei gibt die Polydispersität die Breite der Molmassenverteilung und die Konjugationslänge den Abstand zwischen zwei Fehlstellen auf einem Polymer an. Eine Aufreinigung von Polymeren ist im Gegensatz zu kleinen Molekülen sehr aufwendig. Dies liegt zum einen an der Größe der

langkettigen Moleküle, zum anderen an den geringen Auswirkungen von strukturellen Abweichungen auf ihre Löslichkeit. Beim Bau von organischen Solarzellen aus der Flüssigphase zeichnen sich Polymere durch eine homogene Schichtbildung aus. Der Feststoffgehalt hat dabei großen Einfluss auf die Viskosität der Lösung und ermöglicht somit eine exakte Anpassung auf den Viskositätsbereich der verschiedenen Druckverfahren. Von besonderer Bedeutung für diese Arbeit ist neben den lichtabsorbierenden Donatorpolymeren auch das p-dotierte hochleitfähige Polymergemisch aus Poly(3,4-ethyldioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS). In den letzten Jahren konnten durch eine stetige Weiterentwicklung der Polymerisationsverfahren und der Prozessierung von PEDOT:PSS Leitfähigkeiten von bis zu 3300 S/cm erreicht werden [26–28].

2.2 Solarzellen-Kenngrößen

Die Leistungsfähigkeit einer Solarzelle wird durch die Aufnahme einer Strom-Spannungs-Kennlinie (IU-Kennlinie) unter einem Solarsimulator bestimmt. Dieser ist, um das Sonnenspektrum in guter Näherung nachzubilden, mit einer Xenon-Bogenlampe und entsprechenden Filtern ausgestattet. Die standardisierte Vermessung der Solarzelle ermöglicht den Vergleich von Wirkungsgraden und ist in der Norm ASTM G173-03 (American Society for Testing and Materials Standards) festgeschrieben. Die Norm schreibt eine optische Leistungsdichte (E_{opt}) von 1000 W/cm² und eine Zelltemperatur von 25 °C vor. Das Lichtspektrum des Solarsimulators wird in der Norm mit AM1.5 (engl. *air mass* 1.5) *global* bezeichnet und ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Es entspricht dem Spektrum des Sonnenlichts bei einem Lichteinfall unter einem Azimutwinkel von 37° und damit der Durchquerung von 1,5 Atmosphären. AM1.5 *direct* wird für Solartechnologien genutzt, bei denen das Sonnenlicht mit entsprechenden Optiken konzentriert wird. Der Zusatz *direct* steht für direkte Sonnenstrahlung ohne Streuung in der Atmosphäre, während bei *global* sowohl die Streuung als auch der diffuse Lichteinfall berücksichtigt werden [29].

Das elektrische Verhalten einer Solarzelle kann vereinfacht mit dem in Abbildung 2.3 gezeigten Ein-Dioden-Ersatzschaltbild beschrieben werden. Dabei repräsentiert die Stromquelle den generierten Photostrom (I_{ph}) und

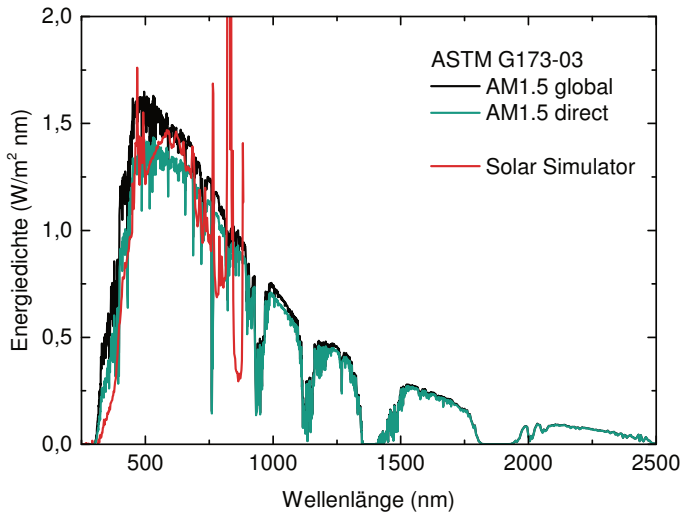


Abbildung 2.2: Spektrum eines Solarsimulators und Solare Spektren nach ASTM AM1.5 bei einem Lichteinfall unter einem Azimutwinkel von 37° . Der Zusatz *direct* steht dabei für direkte Sonnenstrahlung ohne Streuung in der Atmosphäre, während *global* sowohl Streulicht als auch den diffusen Lichteinfall berücksichtigt.

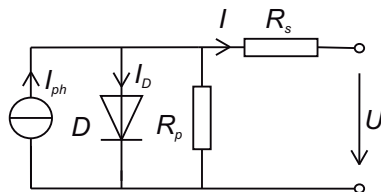


Abbildung 2.3: Das Ein-Dioden-Ersatzschaltbild beschreibt das elektrische Verhalten einer Solarzelle, wobei I_{ph} den Photostrom, D den Dunkelstrom, R_p den Parallelwiderstand und R_s den Serienwiderstand repräsentieren.

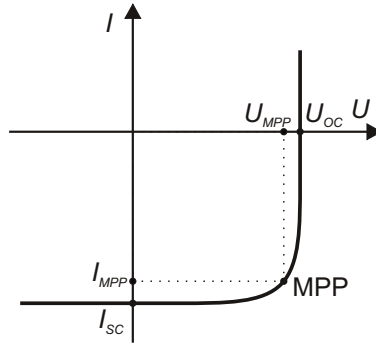


Abbildung 2.4: IU-Kennlinie einer Solarzelle mit allen relevanten Kenngrößen.

die Diode (D) beschreibt die Diodencharakteristik des Halbleiterübergangs. Im Serienwiderstand (R_S) werden die ohmschen Verluste in den Elektroden und Kontaktwiderständen zusammengefasst. Der Parallelwiderstand (R_P) steht für das Sperrverhalten der Solarzelle und wird durch Kurzschlüsse in der stromgenerierenden Schicht beeinflusst. Für eine gut funktionierende Solarzelle muss daher die Bedingung $R_P \gg R_S$ gelten. Mithilfe der Kirchhoff'schen Maschenregel und unter der Annahme, dass der organische Halbleiter der Shockley-Gleichung folgt, ergibt sich zwischen Strom (I) und der Spannung (U) folgender Zusammenhang:

$$I = -I_D \left(\exp\left(\frac{e(U + R_S I)}{\kappa k_B T}\right) - 1 \right) - \frac{U + R_S I}{R_P} + I_{ph} \quad (2.1)$$

Dabei steht k_B für die Boltzmann-Konstante, I_D für den Sperrsättigungsstrom und κ für den Diodenidealitätsfaktor, der in der Regel Werte zwischen 1 und 2 annimmt [21]. Die zur Beschreibung einer Solarzelle notwendigen Kenngrößen erhält man aus der Messung einer IU-Kennlinie unter Beleuchtung. Betrachtet man die in Abbildung 2.4 gezeigte IU-Kennlinie, so können daraus alle relevanten Kenngrößen abgelesen werden. Der Schnittpunkt der Kennlinie mit der Stromachse wird als Kurzschlussstrom (I_{sc}) bezeichnet und gibt den Stromfluss bei kurzgeschlossenen Elektroden an. In der vorliegenden Arbeit wird der Kurzschlussstrom meist in Form der

Kurzschlussstromdichte (j_{sc}) angegeben, um eine von der Größe der Solarzelle unabhängige Kenngröße zu erhalten. Als Leerlaufspannung (U_{oc}) wird der Schnittpunkt mit der Stromachse bezeichnet. Die Leerlaufspannung entspricht somit der Spannung an den Elektroden, wenn kein Verbraucher angeschlossen ist. Durch Multiplikation der Strom- und Spannungswerte erhält man die Leistungskurve einer Solarzelle. Der Hochpunkt dieser Leistungskurve ist der Arbeitspunkt maximaler Leistung (MPP). Die zugehörigen Spannungs- bzw. Stromdichtewerte werden mit U_{MPP} und j_{MPP} abgekürzt. Aus diesen gemessenen Kenngrößen kann der Füllfaktor (FF) mit

$$FF = \frac{j_{MPP} \cdot U_{MPP}}{j_{sc} \cdot U_{oc}} \quad (2.2)$$

berechnet werden. Er ist ein Maß für die Güte einer Solarzelle und wird maßgeblich durch die Widerstände R_P und R_S beeinflusst. Die wichtigste Kenngröße einer Solarzelle ist der Wirkungsgrad (PCE , engl. *power conversion efficiency*). Dieser kann mit

$$PCE = \frac{j_{MPP} \cdot U_{MPP}}{E_{opt}} = \frac{j_{sc} \cdot U_{oc} \cdot FF}{E_{opt}} = \frac{E_{MPP}}{E_{opt}} \quad (2.3)$$

berechnet werden und gibt an, wieviel Prozent der elektromagnetischen Strahlungsenergie der Sonne in elektrische Energie (E_{MPP}) umgewandelt wird [30].

2.3 Funktionsweise organischer Solarzellen

2.3.1 Absorption von Licht

Die optischen Eigenschaften organischer Halbleiter werden durch die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO bestimmt. Besitzt ein Photon genügend Energie, um ein Elektron vom HOMO in das LUMO anzuregen, kann es im Halbleiter absorbiert werden und ein Elektron-Loch-Paar

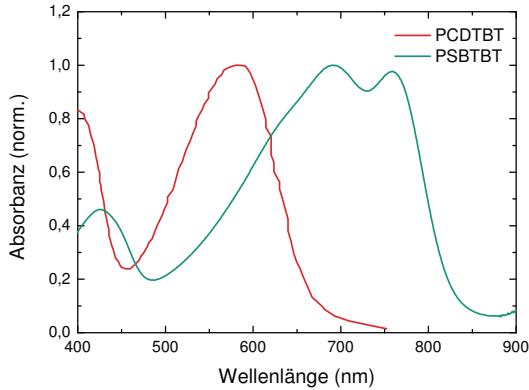


Abbildung 2.5: Typische Absorptionsspektren photoaktiver organischer Halbleiter (gemessen mit dem UV-VIS Spektrometer, auf 1 normiert).

generieren. Die Ladungsträger des Elektron-Loch-Paares sind jedoch weiterhin durch die Coulomb-Bindungsenergie als Exziton gebunden. Die Exzitonenbindungsenergie (E_C) kann wie folgt berechnet werden:

$$E_C = \frac{e^4 \mu^*}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar)^2} \quad (2.4)$$

Dabei steht e für die Elementarladung, ϵ_0 für die elektrische Feldkonstante, ϵ_r für die relative Permittivität, μ^* für die effektive Masse des Elektrons und \hbar für das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum. Da organische Halbleiter aufgrund ihrer chemischen Struktur ein relativ geringes ϵ_r (typischerweise zwischen 2 und 4) aufweisen, entstehen Frenkel-Exzitonen mit einer Exzitonenbindungsenergie im Bereich von 0,3 bis 1,0 eV [31–33]. Diese können im Gegensatz zu Exzitonen im anorganischen Halbleiter nicht allein durch thermische Energie dissoziiert werden, die bei Raumtemperatur etwa 26 meV beträgt. Die mittlere Diffusionslänge des Exzitons beträgt typischerweise wenige 10 nm [34]. Erfolgt keine Dissoziation, rekombinieren die Ladungsträger unter Emission eines Photons zurück in ihren Grundzustand. Eine weitere Besonderheit der organischen Halbleiter besteht in ihrer schmalbandigen Absorption (siehe Abbildung 2.5). Im

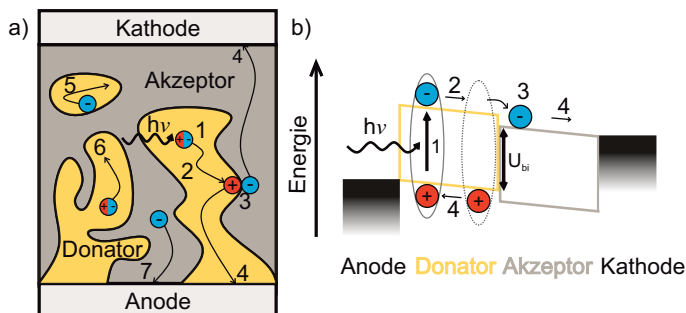


Abbildung 2.6: (a) *Bulk-Heterojunction* und (b) Banddiagramm einer organischen Solarzelle. (1) Ein Photon wird im Donator absorbiert und dabei ein Elektron vom HOMO in das LUMO angeregt. (2) Die Ladungsträger sind in einem Exziton gebunden und diffundieren an die Grenzfläche zum Akzeptor. (3) Das Elektron geht auf das energetisch tiefer liegende LUMO des Akzeptors über und das Exziton wird über CT- und CS-States dissoziiert. (4) Die Ladungsträger diffundieren zu den entsprechenden Elektroden. Rekombination findet statt, wenn (5) kein Perkolationspfad von einer Domäne zur entsprechenden Elektrode existiert, (6) die Domänen zu groß sind und die Donator-Akzeptor-Grenzfläche nicht innerhalb von 10 nm erreicht wird oder (7) die Ladungsträger die falsche Elektrode erreichen.

Gegensatz zu anorganischen Halbleitern werden nicht alle Photonen, deren Energie größer als die Bandlücke ist, im organischen Halbleiter absorbiert werden. Ein vergleichsweise hoher Absorptionskoeffizient von ca. 10^5 cm^{-1} ermöglicht dennoch, bereits mit Schichtdicken von etwa 100 nm einen signifikanten Teil des eingestrahnten Sonnenlichts zu absorbieren [35].

2.3.2 Ladungsträgertrennung und -transport

Um die stark gebundenen Ladungsträger in organischen Solarzellen trennen zu können, muss ihnen zunächst ein energetisch günstigerer Zustand zur Verfügung stehen. Ist die Bedingung

$$E_A^A - E_A^D > E_C \quad (2.5)$$

erfüllt und die Differenz der Elektronenaffinitäten von Donator (E_A^D) und Akzeptor (E_A^A) übersteigt E_C , kann das Exziton dissoziiert werden. Aufgrund der kurzen Diffusionslänge der Exzitonen muss dieser energetisch günstigere Zustand jedoch innerhalb einer räumlichen Entfernung von etwa 10 nm zum angeregten Exziton liegen. Daher wurden bei den ersten effizienten organischen Solarzellen dünne Schichten aus 30 nm Kupferphthalocyanin und 50 nm Perylentetracarbonsäurederivat aufeinander abgeschieden [17]. Um die Grenzfläche zwischen Akzeptor- und Donator-Material zu vergrößern sowie die Schichtdicke des Absorbers und damit die Absorption der Solarzelle zu erhöhen, wurde 1995 von Yu et al. das Konzept der *Bulk-Heterojunction* entwickelt [36]. Dazu werden Akzeptor- und Donator-Material gemeinsam in Lösung gebracht und abgeschieden. Abbildung 2.6a illustriert die sich in der aktiven Schicht ausbildende Morphologie von interpenetrierenden Materialdomänen. Die Größe und Struktur dieser Materialdomänen kann durch die Dauer der Trocknung [37], ein Erwärmen über die Glasübergangstemperatur [38] sowie die Zugabe von Lösungsmitteln beeinflusst werden [39, 40]. Eine effiziente Morphologie besitzt Domänengrößen im Bereich der Diffusionslänge und Perkolationspfade zu den entsprechenden Elektroden. Die Funktionsweise der Solarzelle ist in Abbildung 2.6 dargestellt und kann wie folgt beschrieben werden: (1) Ein Photon wird im Donator-Material absorbiert und regt ein Elektron vom HOMO in das LUMO an. (2) Die im Exziton gebundenen Ladungsträger diffundieren zur Grenzfläche zwischen Donator und Akzeptor. (3) Das Elektron geht auf den energetisch tiefer liegenden Zustand im LUMO des Akzeptor-Materials über. Aufgrund der geringen räumlichen Distanz sind die Ladungsträger jedoch weiterhin in einem *Charge Transfer State* (CT-State) schwach Coulomb gebunden. Besitzen die im CT-State gebundenen Ladungsträger genügend Energie, durchlaufen sie mehrere *Charge-separated States* (CS-State). Dabei werden die Ladungsträger räumlich getrennt und dissoziieren zu freien Ladungsträgern [41]. Die freien Ladungsträger bewegen sich schließlich über Perkolationspfade zu den entsprechenden Elektroden. Grundsätzlich können Photonen auch im Akzeptor absorbiert werden. In diesem Fall erfolgt die Ladungsträgertrennung durch den Übergang des Lochs auf das energetisch höher liegende HOMO des Donators. Eine Rekombination der Ladungsträger tritt auf, wenn (5) Domänen keine Perkolationspfade zu den Elektroden aufweisen und die Ladungsträger somit nicht abtransportiert werden können oder wenn (6) Domänen zu groß sind und die Exzitonen die Akzeptor-Donator-Grenzfläche nicht er-

reichen können. (7) Werden keine Exzitonen-Blockschichten eingebaut, können Ladungsträger auch an der Grenzfläche zur falschen Elektrode rekombinieren [42].

Die Diffusionsspannung (U_{bi} , engl. *built-in-voltage*) wird nach Scharber et al. durch den Potentialunterschied zwischen dem LUMO des Akzeptors und dem HOMO des Donators bestimmt [43].

$$U_{\text{bi}} = \frac{1}{e}(E_{\text{LUMO}}^{\text{A}} - E_{\text{HOMO}}^{\text{D}}) \quad (2.6)$$

Dabei ist $E_{\text{LUMO}}^{\text{A}}$ das Energieniveau des LUMOs des Akzeptors und $E_{\text{HOMO}}^{\text{D}}$ das Energieniveau des HOMOs des Donators. Der Zusammenhang zwischen U_{bi} und der maximal möglichen U_{oc} wurde empirisch ermittelt und kann mit

$$U_{\text{oc}} \approx U_{\text{bi}} - 0,3V \quad (2.7)$$

abgeschätzt werden.

2.3.3 Elektroden

Die in Abbildung 2.6b gezeigte Bandverkipfung und damit die Ursache für den Ladungsträgertransport wird durch den elektrochemischen Potentialunterschied der Elektroden ermöglicht. Um diesen Potentialunterschied zu gewährleisten, werden Elektrodenmaterialien mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten verwendet. Die Anpassung der Austrittsarbeiten der Elektroden an die HOMO- und LUMO-Niveaus von Donator und Akzeptor hat dabei großen Einfluss auf die Funktionsweise einer Solarzelle [44]. Grundsätzlich gilt, dass die Austrittsarbeit der Kathoden kleiner oder gleich groß wie die Elektronenaffinität des LUMOs des Akzeptors sein muss [45]. Bei Anodenmaterialien hingegen muss die Austrittsarbeit größer oder gleich groß wie die Ionisierungsenergie des HOMOs des Donators sein [46]. Ist dies der Fall, so können die Ladungsträger verlustfrei aus den organischen Halbleitern in die Elektroden extrahiert werden.

Eine weitere Möglichkeit der verlustfreien Ladungsträgerextraktion besteht durch das Einbringen dotierter Anpassungs- oder auch Extraktionsschichten zwischen organischem Halbleiter und Elektrode. Diese bewirken eine energetische Anpassung der Elektroden an das HOMO bzw. LUMO der organischen Halbleiter, indem sie die Austrittsarbeit der Metall-Elektroden auf das Energieniveau ihres Fermilevels „*pinnen*“ [47, 48]. Vor allem kathodenseitig bringt dies einige Vorteile mit sich. So ist es dadurch möglich, reaktive Elektrodenmaterialien mit geringer Austrittsarbeit durch chemisch stabilere Materialien zu ersetzen. Dies wirkt sich wiederum positiv auf die Langzeitstabilität der Solarzellen aus und ermöglicht eine Fabrikation unter ambienten Bedingungen.

Bei transparenten Elektroden müssen neben der energetischen Anpassung auch hinreichende Transparenz und Leitfähigkeit sichergestellt werden. Die Herausforderung besteht im gegenläufigen Verhalten dieser beiden Eigenschaften, da eine höhere Leitfähigkeit meist mit einer höheren Schichtdicke einhergeht, die sich wiederum negativ auf die Transparenz auswirkt. Um ein Optimum zu bestimmen, wird üblicherweise der sogenannte Gütefaktor (engl. *figure of merit*) berechnet. In der Literatur finden sich zahlreiche Formeln, um Gütefaktoren (ϕ_{TC}) für transparente Elektroden zu berechnen [49–51]. In dieser Arbeit wird aufgrund einer starken Gewichtung der Transparenz der Gütefaktor nach Haacke et al. verwendet [52]. Dieser kann mit

$$\phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_{sh}} = \sigma \cdot d \cdot \exp(-10\alpha d) \quad (2.8)$$

berechnet werden, wobei T für die Transmission, σ für die Leitfähigkeit, α für den Absorptionskoeffizienten und d für die Schichtdicke stehen. Der Gütefaktor kann nur für flächige Elektroden wie zum Beispiel ITO oder PEDOT:PSS berechnet werden. Handelt es sich um eine sogenannte Hybrid-elektrode mit einer Kombination aus einer flächig leitfähigen Schicht und einem Metallgitter, so ist die Berechnung eines Gütefaktors nur bedingt zulässig. Dies liegt vor allem darin begründet, dass die Maschenweite bei der Berechnung nicht berücksichtigt wird. Des Weiteren kann der Flächenwiderstand des Metallgitters nicht eindeutig bestimmt werden, da ein Metallgitter streng genommen keine flächige Leitfähigkeit besitzt. Grundsätzlich kann davon ausgegangen werden, dass sich Metallgitter

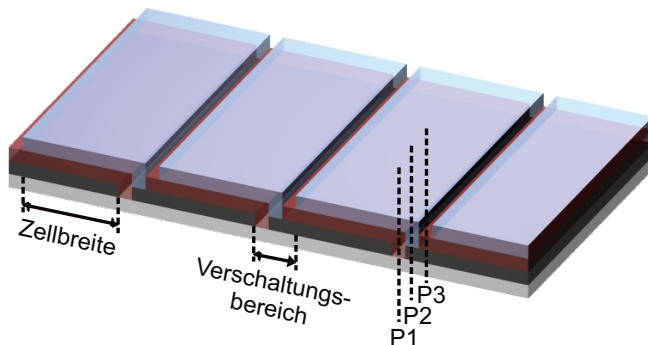


Abbildung 2.7: Monolithisch verschaltetes Modul aus vier in Serie geschalteten organischen Solarzellen.

mit schmalen Stegen und kleinen Maschen aufgrund einer homogenen Potentialverteilung über die Zelle als vorteilhaft für alle Probengeometrien erweisen. In der vorliegenden Arbeit wird die Transmission stets als Mittelwert über den für organische Absorber relevanten Wellenlängenbereich zwischen 400 nm und 700 nm angegeben.

Die Anforderungen an eine Elektrode hängen stark von der Probengeometrie und der generierten Stromdichte (j) ab. Sind die Strompfade kurz, kann die Transparenz höher gewichtet werden, während bei längeren Strompfaden die Leitfähigkeit der Elektroden die Leistungsfähigkeit des Bauteils dominiert. Aus diesem Grund darf der Gütefaktor nur als grober Richtwert verstanden werden. Das Optimum in Bezug auf Transparenz und Leitfähigkeit muss entweder experimentell oder simulativ bestimmt werden.

Die Verschaltung der Subzellen zum Modul erfolgt bei organischen Solarzellen nach dem Konzept der monolithischen Verschaltung und kann direkt in den Produktionsprozess integriert werden. Dies erspart nachfolgende Produktionsschritte und ermöglicht eine flexible geometrische Anpassung des Moduls. Wie in Abbildung 2.7 dargestellt, werden die Solarzellen hierfür streifenförmig ausgeführt und die obere und untere Elektrode benachbarter Zellen miteinander kontaktiert. Aufgrund dieser Serienverschaltung addieren sich die Spannungen der einzelnen Solarzellen im Modul auf. Der vom

Modul gelieferte Strom hängt dabei allein von der Größe einer Subzelle ab und verändert sich nicht mit der Anzahl der verschalteten Solarzellen. Um die Zellen auf diese Art verschalten zu können, werden die einzelnen Schichten entweder mit einem Druckverfahren strukturiert abgeschieden oder mit einem Beschichtungsverfahren zunächst flächig aufgebracht und anschließend strukturiert. Die nachträgliche Strukturierung der einzelnen Schichten wird als P1, P2 und P3 bezeichnet und erfolgt üblicherweise durch Laserstrukturierung oder mechanisches Kratzen.

Die elektrische Verlustleistung (P_V) in den Elektroden wird mit

$$P_V = I_{\text{ph}}^2 \cdot R_S \quad (2.9)$$

berechnet. Um die Verlustleistung zu begrenzen, kann neben einer Steigerung der Elektroden-Leitfähigkeit auch die Fläche der Subzellen reduziert und somit I_{ph} gesenkt werden. Dem gegenüber steht jedoch ein erhöhter Flächenbedarf für die Verschaltung der Solarzelle und somit ein erhöhter Verlust an aktiver Fläche. Das Verhältnis der Modulfläche zur aktiven Fläche wird mithilfe des geometrischen Füllfaktors (FF_{geo}) beschrieben. Bei der Herstellung von organischen Solarzellen mit konventionellen Druckverfahren beläuft sich der geometrische Füllfaktor auf 40–80% [53]. Werden bei der Herstellung stattdessen flächige Beschichtungsverfahren mit anschließender Laserstrukturierung eingesetzt, lässt sich der geometrische Füllfaktor bei einer Solarzellenbreite von 10 mm auf bis zu 98% erhöhen [54].

3 Solarzellen Präparation

3.1 Reinraumlabor

Die präparativen Arbeiten wurden ausschließlich in einem Reinraum ausgeführt, da bereits Partikel mit einer Größe von wenigen Mikrometern ausreichen, um die nanoskaligen Schichten der Solarzellen zu schädigen. Der Reinraum des Lichttechnischen Instituts verfügt über drei Räume mit unterschiedlichen Reinheitsklassen (DIN EN ISO 14644-1). Das Ansetzen von Lösungen unter ambienter Atmosphäre erfolgte in einem Raum der Reinraumklasse 8 in einem Lösemittelabzug. Dieser Raum wurde auch für das Zurechtschneiden der Glassubstrate genutzt. Prozesse in inerter Umgebung wurden in einer Handschuhbox unter Schutzgas (N_2) und einer Reinraumklasse 5 durchgeführt. Somit konnte eine Degradation der organischen Materialien durch Sauerstoff und Wasser verhindert werden. Die Herstellung der Solarzellen unter ambienten Bedingungen sowie photolithographische Arbeiten erfolgten in einem Gelbraum der Reinraumklasse 6 an einer Nassbank.

3.2 Probenpräparation

Die Probengeometrie ist bei der Untersuchung von Elektrodenkonzepten ein besonders kritischer Aspekt, da sich die Leitfähigkeiten von opaken und transparenten Elektroden oft um Größenordnungen unterscheiden. Um im Labor möglichst effiziente Solarzellen herzustellen, wird meist die Länge der Strompfade durch die transparente Elektrode minimiert. Bei der Optimierung einer Elektrode ist es jedoch wichtig, dass die Probengeometrie so gewählt wird, dass die Länge der Strompfade in den Elektroden mit denen einer im Modul verschalteten Solarzelle vergleichbar sind. Nur

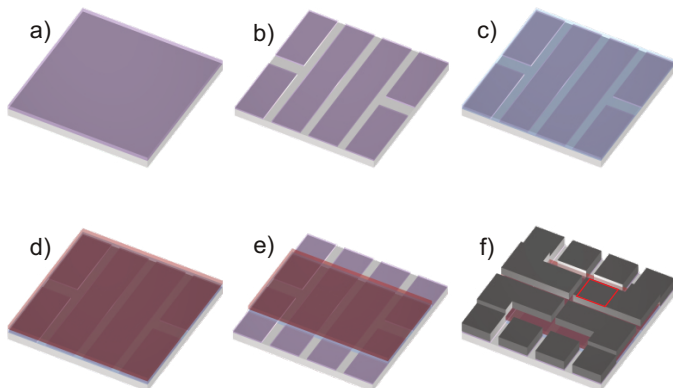


Abbildung 3.1: (a) Mit einem Glasschneider wird das Substrat auf eine Größe von $16 \times 16 \text{ mm}^2$ zurechtgeschnitten. (b) Die ITO-Elektrode wird in einem photolithographischen Prozess strukturiert. (c) Eine 25 nm dicke PEDOT:PSS-Schicht wird aufgeschleudert. (d) Die aktive Schicht wird appliziert. (e) Die aktive Schicht wird zur Kontaktierung der ITO-Elektrode mechanisch entfernt. (e) Der metallische Rückkontakt aus 20 nm Kalzium und 200 nm Aluminium wird durch eine Schattenmaske aufgedampft. Auf einem Substrat befinden sich 4 Solarzellen mit einer aktiven Fläche von jeweils $10,5 \text{ mm}^2$. Die aktive Fläche wird dabei durch den in (f) rot markierten Überlapp der Metall- und ITO-Elektroden definiert.

so lässt sich der Einfluss des Serienwiderstands auf das spätere Bauteil realistisch einschätzen.

In dieser Arbeit werden verschiedene Probengeometrien verwendet, um den unterschiedlichen Anforderungen der Versuchsaufbauten gerecht zu werden. In diesem Abschnitt wird zunächst nur die Herstellung einer Solarzelle im sogenannten „Standard-Layout“ beschrieben. Die Beschreibung aller weiteren Probengeometrien erfolgt in den entsprechenden Ergebniskapiteln. Beim Standard-Layout liegt der Fokus auf einer hohen Effizienz. Um die Leitungsverluste gering zu halten, wird daher die Länge der transparenten Elektrode auf 4 mm begrenzt. Die Wahrscheinlichkeit von Defekten in der Solarzelle wird durch eine entsprechend kleine aktive Fläche von $10,5 \text{ mm}^2$ minimiert.

In Abbildung 3.1 sind die verschiedenen Prozessschritte zur Herstellung einer Solarzelle im Standard-Layout dargestellt. Als Substratmaterial dient eine Platte aus ITO-beschichtetem Borosilikatglas ($1,1 \text{ mm}$, $13 \text{ } \Omega/\text{sq}$), die mit einer Rautiefe (R_T) $< 20 \text{ nm}$ eine äußerst glatte Oberfläche aufweist. Sie wird mit einem Glasschneider (Silberschnitt 2000, Firma Bohle) auf eine Größe von $16 \times 16 \text{ mm}^2$ zurechtgeschnitten und in einem photolithographischen Prozess strukturiert. Anschließend wird das Substrat im Ultraschallbecken für jeweils 15 Minuten in Aceton und 2-Propanol gereinigt. Um letzte organische Rückstände zu entfernen und die Benetzung durch polare Lösemittel zu verbessern, wird das Substrat für 2 Minuten einem Sauerstoffplasma ausgesetzt. Nach der Reinigung wird das Substrat zur weiteren Prozessierung in eine Handschuhbox mit Stickstoffatmosphäre eingeschleust. Eine 25 nm dicke Lochextraktionsschicht aus einer PEDOT:PSS-Lösung (Clevious VPAI 4083, Firma Heraeus, im Verhältnis 1:1 mit Wasser) wird auf das Substrat aufgeschleudert. Die Schicht wird anschließend für 10 Minuten bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem Vakuumofen getrocknet. Im folgenden Schritt wird die aktive Schicht aus einem Polymer-Fulleren-Gemisch aufgeschleudert. Zur Kontaktierung der ITO-Elektrode wird die aktive Schicht an den Rändern des Substrates durch mechanisches Kratzen entfernt. Die Applikation der opaken Metallelektrode aus 20 nm Kalzium und 200 nm Aluminium erfolgt durch thermisches Verdampfen im Hochvakuum bei einem Druck von $6 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ und einer Aufdampftrate von $2 \text{ } \text{Å}/\text{s}$.

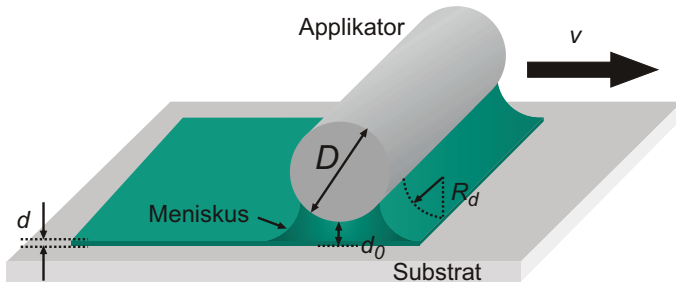


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Meniskusbeschichtung. Zwischen Applikatorstab und Substrat formt sich ein Meniskus aus der zu beschichtenden Lösung. Durch die Bewegung des Applikators über das Substrat wird die Oberfläche beschichtet.

3.3 Beschichtungsverfahren

Aufschleudern

Die Herstellung organischer Solarzellen im Labormaßstab erfolgt in der Regel durch Aufschleudern (engl. *spincoating*). Dabei wird die Lösung auf ein Substrat pipettiert, das anschließend bei Umdrehungsgeschwindigkeiten >500 rpm um die eigene Achse rotiert wird. Ein Großteil der Lösung wird während der Rotation vom Substrat geschleudert und es bildet sich ein dünner Nassfilm. Die Schichtdicke der verbleibenden Feststoffschicht kann durch den Feststoffgehalt der Lösung, die Rotationsgeschwindigkeit und die Viskosität der Lösung beeinflusst werden. Dabei nimmt die Schichtdicke mit höheren Rotationsgeschwindigkeiten sowie abnehmender Viskosität und sinkendem Feststoffgehalt ab. Der Beschichtungsprozess eignet sich durch seine hohe Reproduzierbarkeit und vergleichsweise einfache Handhabung gut für die Beschichtung vieler kleiner Substrate. Allerdings ist der Prozess nicht skalierbar und kann somit nicht bei einer industriellen Herstellung von Solarzellen verwendet werden. Zudem unterscheidet sich die Trocknungskinetik aufgrund der hohen Fliehkräfte während der Beschichtung deutlich von anderen Verfahren. Dies macht eine Übertragung von Ergebnissen auf einen Rolle-zu-Rolle-Prozess schwierig.

Rakeln

Beim Rakeln wird Lösung zwischen Applikator (ZUA 2000 Universal-Applikator, Firma Zehnter) und Substrat pipettiert, wobei der Applikator im Abstand von 5–200 μm über das Substrat bewegt wird. Dabei wird ein definierter Nassfilm aufgebracht. Nach der Applikation des Nassfilms verdampft das Lösemittel und es entsteht eine dünne Feststoffschicht. Die Trocknung kann über die beheizte Auflagefläche der Rakel kontrolliert werden. Die Schichtdicke wird durch den Feststoffgehalt der Lösung, den Abstand zwischen Applikator und Substrat sowie die Geschwindigkeit des Applikators bestimmt. Eine Zunahme von Feststoffgehalt, Abstand bzw. Applikatorgeschwindigkeit führt dabei zu einer höheren Schichtdicke. Vorteile gegenüber dem Aufschleudern sind der geringere Materialaufwand sowie die direkte Übertragbarkeit der Ergebnisse auf einen Rolle-zu-Rolle-Prozess.

Die Meniskusbeschichtung (engl. *horizontal dipping*) ist eine Abwandlung der Rakelbeschichtung und wird in der Literatur zur homogenen flächigen Beschichtung von organischen Leuchtdioden (OLED) und organischen Solarzellen sowie den Bau von organischen Lasern eingesetzt [55–57]. Abbildung 3.2 zeigt eine schematische Darstellung des Aufbaus mit einem zylindrischen Metall-Applikator, der sich in einem Abstand von 0,2 mm bis 0,8 mm über einem Substrat befindet. Wird mit einer Pipette Lösung in den Spalt zwischen Applikator und Substrat eingebracht, bildet sich aufgrund der Kapillarkräfte ein Meniskus aus. Bewegt man den Applikator anschließend relativ zum Substrat, kommt es zur Applikation eines dünnen Nassfilms. Das diesem Vorgang zugrundeliegende physikalische Prinzip aus Meniskusbildung und Filmapplikation ähnelt stark der Tauchbeschichtung (engl. *dip coating*). Daher trifft die mathematische Beschreibung der Tauchbeschichtung von Landau und Levich auch auf die Meniskusbeschichtung zu [58]. Die resultierende Schichtdicke hängt im Wesentlichen von der Kapillarzahl (C_a) und der Form des Meniskus ab. Die Kapillarzahl

$$C_a = \mu v / \gamma \quad (3.1)$$

wird durch die Viskosität (μ), die Beschichtungsgeschwindigkeit (v) und die Oberflächenspannung (γ) bestimmt. Gilt $C_a \ll 1$, so kann die Schichtdicke (d) näherungsweise über folgende Gleichung bestimmt werden:

$$d = 1,34 \cdot \left(\frac{\mu v}{\gamma}\right)^{2/3} \cdot R_d \cdot k_{\text{NT}} \quad (3.2)$$

Dabei steht k_{NT} für das Verhältnis zwischen Nassfilm- und Feststoffschichtdicke und R_d für den Radius des Meniskus. R_d ergibt sich wiederum aus dem Zylinderdurchmesser D , der Meniskusbreite x_d , dem Abstand des Applikators zum Substrat d_0 und der Nassfilmdicke:

$$n \cdot R_d = \left(\frac{x_d^2}{D} + 2d_0\right) - \frac{h}{k_{\text{NT}}}$$

Dabei kann n Werte zwischen 0 und 1 annehmen, wobei $n = 1$ für einen Kontaktwinkel von 90° und $n = 2$ für einen Kontaktwinkel von 0° steht [58, 59].

Thermisches Verdampfen

Thermisches Verdampfen ist ein etabliertes Verfahren, um dünne Metall- und Metalloxidschichten abzuscheiden. Dabei wird zunächst das zu verdampfende Material in einer Quelle aus Wolfram oder Keramik bei einem Druck von ca. 10^{-6} – 10^{-7} mbar auf seine Siedetemperatur bzw. Sublimationstemperatur erhitzt und verdampft. Der auf dem Substrat kondensierende Materialdampf bildet schließlich eine äußerst homogene Schicht. Die Verwendung einer Schattenmaske ermöglicht eine strukturierte Beschichtung des Materials auf dem Substrat. Die Aufdampfrate wird mit einem Schwingquarz gemessen und gewährleistet so die Kontrolle der Schichtdicke während des Aufdampfvorgangs.

4 Charakterisierungsmethoden

4.1 Messung einer Strom-Spannungs-Kennlinie

Die Messung der IU-Kennlinie der Solarzelle erfolgt bei gleichzeitiger Beleuchtung durch einen Solarsimulator. Die Solarzelle wird hierfür unter dem Lampenfeld eines spektral überwachten Oriol 300 W Solarsimulator (Newport) platziert und die Elektroden über vergoldete Federkontaktstifte an eine *Source-Measurement-Unit* 238 (Keithley) angeschlossen. Diese legt eine Spannung an die Solarzelle an und misst gleichzeitig den von der Solarzelle gelieferten Strom. Die Messung wird jeweils im beleuchteten und unbeleuchteten Zustand durchgeführt. Aus den Messwerten können zunächst die IU-Kennlinien und anschließend die für die Solarzelle charakteristischen Parameter V_{OC} , I_{SC} , FF und PCE ermittelt werden. Um einen von der Größe der aktiven Fläche unabhängigen Wert zu erhalten, wird der Strom üblicherweise auf die Fläche normiert und als Stromdichte angegeben. Zudem lassen sich aus dem Verlauf der Hell- und Dunkel-Kennlinie Rückschlüsse auf Verlustmechanismen ziehen (Rekombination, Leckströme etc.).

4.2 Messung der externen Quanteneffizienz

Die externe Quanteneffizienz (EQE) entspricht dem Verhältnis zwischen der Anzahl der einfallenden Photonen einer bestimmten Wellenlänge und der Anzahl der an den Elektroden extrahierten Ladungsträgern. Der Messaufbau besteht aus einem Gittermonochromator, in dem das breitbandige Emissionsspektrum einer 450 Watt Xenon-Lampe mithilfe von Gittern spektral aufgespalten und selektiert wird. Im Anschluss wird der monochromatische Lichtstrahl durch einen bei 273,7 Hz betriebenen Pulsformer

(engl. *chopper*) zerteilt. Dies ermöglicht einem nachgeschalteten *Lock-in*-Verstärker, das schwache Messsignal soweit zu verstärken, dass es von der Hintergrundbeleuchtung unterschieden werden kann. Um Absolutwerte messen zu können, wird der Messaufbau vor jeder Messung mit einer Silizium-Photodiode kalibriert. Diese weist eine gute spektrale Empfindlichkeit im Bereich zwischen 200 und 1100 nm auf und eignet sich daher für alle bekannten organischen Solarzellenmaterialien. Um den Einfluss von Intensitätsfluktuationen der Xenon-Lampe zu minimieren, wird der monochromatische Lichtstrahl während der Messung durch eine Monitoriode überwacht und eventuelle Abweichungen durch die Messsoftware korrigiert.

4.3 Taktile Profilometrie

Die taktile Profilometrie wird in dieser Arbeit eingesetzt, um die Oberfläche eines Prüflings zweidimensional zu vermessen und so die Dicke einer nanoskaligen Schicht ermitteln zu können. Dazu wird die zu vermessende Schicht mit einem Skalpell angeritzt und auf dem Probenteller positioniert. Dabei ist zu beachten, dass das Substrat, auf dem sich die Schicht befindet, ausreichend freigelegt, aber nicht beschädigt wird. Während der Messung fährt eine Diamantnadel mit einem Spitzenradius von $6,2\ \mu\text{m}$ die Oberfläche des Prüflings in einer geraden Linie ab. Das Höhenprofil berechnet sich aus der Auslenkung der Diamantnadel über dem Kratzer. Der Anpressdruck kann softwareseitig eingestellt werden und beträgt üblicherweise $3\ \text{nN}$.

4.4 Auflichtmikroskopie

Die Auflichtmikroskopie ermöglicht eine stark vergrößerte Aufnahme von Oberflächen. Die Vergrößerung erfolgt dabei durch mindestens zwei hintereinander angeordnete Linsen. Die der Probe zugewandte Linse bzw. Linsenanordnung wird als Objektiv bezeichnet und bestimmt die Vergrößerung des Mikroskops. Um die Vergrößerungsstufen während der Betrachtung komfortabel ändern zu können, ist das in dieser Arbeit verwendete

Auffichtmikroskop Axioplan 2 (Firma Zeiss) mit einem sogenannten Objektivrevolver ausgestattet. Die Probe wird bei dieser Bauart von oben beleuchtet und das reflektierte Licht für die Abbildung genutzt. Dies ermöglicht die Betrachtung der Oberflächen opaker Proben. Die kleinste auflösbare Strukturgröße (Δd) ergibt sich aus der Wellenlänge des Lichts (λ) und der numerischen Apertur (N_a) [60]:

$$\Delta d = \frac{\lambda}{N_a}$$

Um eine maximale Reflexion des Lichts und eine gute Ausleuchtung der Probe auch bei geringen Arbeitsabständen zu gewährleisten, wird das Licht meist koaxial durch das Objektiv auf die Probe fokussiert. Eine kalibrierte Digitalkamera ermöglicht es, Bilder der Oberfläche mit entsprechendem Maßstab aufzunehmen.

4.5 Konfokale Mikroskopie

Um Informationen über die Topographie einer Oberfläche zu bekommen, wurde in der vorliegenden Arbeit das konfokale Mikroskop Plu neox (Firma Sensofar) verwendet. Die konfokale Mikroskopie ermöglicht es, in kurzer Zeit einen großen Bereich von mehreren Quadratmillimetern mit sehr guter Höhenauflösung zu vermessen.

Der Aufbau eines konfokalen Mikroskops ähnelt stark dem eines Lichtmikroskops. Im Unterschied zum Lichtmikroskop wird jedoch nur ein kleiner Teil der Probenoberfläche durch eine Lochblende beleuchtet. Variiert man den Abstand zwischen Objektiv und Probe und zeichnet dabei den Intensitätsverlauf des einfallenden Lichts auf, ergibt sich ein parabelförmiger Verlauf. Bei dessen Maximum befindet sich die Oberfläche genau in der Fokusebene. Um die gesamte Oberflächentopographie zu vermessen, wird die Lochblende durch eine rotierende Scheibe (engl. *Multi-Pinhole-Disc*) mit versetzt angeordneten Löchern ersetzt. Während der Höhenverlauf mit einer mathematischen Auswertung des Intensitätssignals auf bis zu 1 nm genau bestimmt werden kann, ist die laterale Auflösung durch die Größe der Löcher in der Blende sowie das Sichtfeld des Objektivs begrenzt. Bei

den zur Verfügung stehenden Objektiven beträgt die laterale Auflösung $0,14\ \mu\text{m}$ bei Verwendung eines 150-fach-Objektivs und $0,31\ \mu\text{m}$ bei einem 20-fach-Objektiv.

4.6 Rasterelektronenmikroskopie

Im Gegensatz zum Lichtmikroskop wird bei einem Rasterelektronenmikroskop (REM) kein Licht, sondern ein Elektronenstrahl mittels Magnetspulen auf die Oberfläche fokussiert. Um eine Streuung der Elektronen an Gas-Molekülen zu verhindern, wird die Messung unter Hochvakuum durchgeführt. Der Strahldurchmesser im Fokus bestimmt dabei die Auflösung des Rasterelektronenmikroskops und beträgt üblicherweise nur wenige Nanometer. Dies ermöglicht eine detaillierte Abbildung von nanoskaligen Strukturen auf der Probenoberfläche. Um ein Bild zu erzeugen, wird die Probenoberfläche mit dem Elektronenstrahl abgerastert. Dabei lösen sich Sekundärelektronen aus der Probe und werden von einem im Strahlengang angeordneten Detektor detektiert. Falls die Probenoberfläche nicht bereits von sich aus über ein gewisses Maß an elektrischer Leitfähigkeit verfügt, muss sie mit einer 10–20 nm dicken Platinschicht bedeckt werden, da sich die Probe sonst durch den Elektronenstrahl statisch aufladen würde.

Um Querschnittsaufnahmen einer Probe zu machen, wird die Probe zunächst mit flüssigem Stickstoff gekühlt, gebrochen und anschließend so auf dem Probenhalter fixiert, dass die Bruchkante betrachtet werden kann. Die mechanische Belastung kann jedoch zu einer Delaminierung oder auch Deformierung der Schichten führen. Einen anderen Ansatz bietet die Bearbeitung der Probe mit einem fokussierten Ionenstrahl (FIB, engl. *focused ion beam*). Dazu wird mit einem fokussierten Ionenstrahl gezielt Material von der Probenoberfläche abgetragen und so ein Graben mit äußerst glatten Kanten schaffen. Bei einer schrägen Betrachtung des Schnitts kann dann die Schnittkante und damit der Probenquerschnitt betrachtet werden.

4.7 Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop (engl. *atomic force microscope*, AFM) eignet sich für hochauflösende dreidimensionale Darstellungen der Probenoberfläche. Dazu wird die Probenoberfläche mit einem sogenannten Cantilever, bestehend aus einer Siliziumspitze an einer als Blattfeder fungierenden Siliziummikrostruktur, mechanisch abgetastet. Während des Abtastvorgangs (engl. *scanning*) kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen Spitze und Probenoberfläche, die zu einer Auslenkung der Blattfeder führt. Über einen optischen Sensor können bereits kleinste Positionsveränderungen des Cantilever detektiert und somit Höhenunterschiede im Ångström-Bereich gemessen werden. Die laterale Auflösung der Messung wird dabei in erster Linie durch den Spitzendurchmesser bestimmt. Üblicherweise beträgt der Spitzendurchmesser etwa 10 nm und ermöglicht je nach Rauheit der Oberfläche eine Auflösung im Bereich von 1 bis 10 nm.

Um neben der Topologie der Oberfläche noch weitere Eigenschaften einer Probe detektieren zu können, verfügt ein AFM über unterschiedliche Messmodi. So kann die Austrittsarbeit einer Probe mithilfe der Raster-Kelvin-Mikroskopie (engl. *kelvin probe force microscopy*, KPFM) orts aufgelöst bestimmt werden. Auch bei diesem Messmodus ist die Verwendung eines leitfähigen Cantilevers erforderlich. Beim Annähern der Spitze an die Oberfläche kommt es zu einem Angleichen der Fermienergie von Spitze- und Probe. Die daraus resultierende Kontaktpotentialdifferenz (engl. *contact potential difference*, CPD) gibt zunächst nur die Differenz der Austrittsarbeiten von Cantilever und Probe an. Um absolute Werte messen zu können, muss der Cantilever vor jeder Messung an einer Probe mit bekannter Austrittsarbeit kalibriert werden.

4.8 Bestimmung des elektrischen Widerstands

Die Bestimmung des elektrischen Widerstands spielt bei der Entwicklung und Optimierung von Elektroden eine zentrale Rolle. Um einen von der Probengeometrie unabhängigen Wert zu erhalten, wird er in der Regel als Flächenwiderstand (R_{sq}) in der Einheit Ohm pro Quadrat (engl. *ohm per square*) angegeben. Der Flächenwiderstand ist dabei der

Widerstand über einem quadratischen Ausschnitt einer Schicht mit einer bestimmten Dicke, gemessen an zwei gegenüberliegenden Kontakten. Da der Flächenwiderstand für alle Kantenlängen des Quadrats gleich bleibt, erlaubt er eine von der Probengeometrie unabhängige Angabe des elektrischen Widerstands einer Elektrode. Ist die Dicke im Vergleich zur Fläche der Probe sehr klein, kann der Flächenwiderstand mithilfe einer Vier-Punkt-Messung bestimmt werden.

Für die Bestimmung des Flächenwiderstands mit der Vier-Punkt-Messung wird die Probe mit vier in einer Reihe angeordneten Messspitzen kontaktiert. Über die beiden äußeren Messspitzen wird ein bekannter konstanter Strom eingepreßt. Dieser erzeugt einen Spannungsabfall, der über die beiden inneren Messspitzen detektiert werden kann. Da Strom- und Spannungs-Messung dabei durch verschiedene Messspitzen erfolgen, heben sich die Kontaktwiderstände zwischen Probe und Messspitzen auf. Sind die Messspitzen äquidistant angeordnet, kann der Flächenwiderstand relativ einfach mit

$$R_{\text{sq}} = \frac{U}{I} \cdot \frac{\pi}{\ln 2} = 4,53 \cdot \frac{U}{I}$$

berechnet werden. Daraus können mit

$$R_{\text{sq}} = \frac{\rho}{d} = \frac{1}{\sigma d} \quad (4.1)$$

die Leitfähigkeit (σ) und der spezifische Widerstand (ρ) ermittelt werden.

Eine Vier-Punkt-Messung eignet sich jedoch nicht für die Messung des Flächenwiderstands eines Gitters. In der vorliegenden Arbeit wurde in diesem Fall der Widerstand über einer $25 \times 25 \text{ mm}^2$ großen Probe gemessen. Dazu wurde ein Substrat zunächst mit der Elektrode beschichtet und anschließend an zwei gegenüberliegenden Rändern Silberlinien aus Silberleitlack aufgebracht. Die Messung des Flächenwiderstands erfolgte durch die Kontaktierung der beiden Silberlinien mit den Messspitzen eines digitalen Multimeters.

4.9 Zugversuch

Der Zugversuch ist ein Verfahren aus der Werkstoffprüfung, um die Zugfestigkeit von Materialien zu bestimmen. Dazu wird eine standardisierte Probe in eine Zugmaschine eingespannt und durch Anlegen einer Zugspannung bis zum Bruch gedehnt. Aus dem Verlauf der Messkurve im Spannungs-Dehnungs-Diagramm können neben der Zugfestigkeit auch die Streckgrenze, die Bruchdehnung und das Elastizitätsmodul ermittelt werden.

In-situ-Widerstandsmessung

Zum besseren Verständnis der Versagensmechanismen wurde der Zugversuch mit einer In-situ-Widerstandsmessung erweitert. Dies ermöglicht es, den Einfluss der technischen Dehnung auf den elektrischen Widerstand der Probe zu analysieren. Die Probe wird hierfür auf ein Maß von $25 \times 4 \text{ mm}^2$ zurechtgeschnitten und in einer Zugmaschine (10 kN Mz.Mb, Firma Kammrath & Weiss) mithilfe von Kontaktklemmen fixiert. Die Klemmen bestehen aus jeweils zwei Kupferstempeln, die elektrisch gegeneinander isoliert sind. Über Bananenstecker werden die Klemmen mit einem Nanovoltmeter (Firma Keithley 2182A) und einer Stromquelle (Firma Keithley 6220) kontaktiert. Mit der in Abschnitt 4.8 beschriebenen Vier-Punkt-Methode kann somit der Widerstand während der Messung exakt bestimmt werden. Die Widerstandsmessung wird dabei von einem Software-Programm gesteuert und erfolgt alle 3 Sekunden. Die Dehnung der Probe wird über den Maschinenweg bestimmt.

In-situ-REM-Aufnahmen

Aufnahmen der Probenoberfläche mit einem REM während des Zugversuchs ermöglichen eine detaillierte Analyse der Rissbildung im Material. Bei der Untersuchung von Kompositwerkstoffen können somit Degradationserscheinungen den einzelnen Komponenten zugeordnet werden. Da die für Widerstandsmessungen verwendete Zugmaschine aufgrund ihrer Größe nicht in die Vakuumkammer eines REM integriert werden kann, wird für diesen Zweck ein vakuumtauglicher Lineartisch (M-112.1VG, Firma

PI) verwendet. Um die aufzuwendende Kraft möglichst gering zu halten, muss die Breite der Probe bei diesem Versuch von 4 auf 1 mm reduziert werden.

4.10 Biegeermüdung

Die Biegeermüdung beschreibt die mechanische Degradation einer Probe aufgrund von kontinuierlich wiederkehrenden Biegevorgängen. Dabei sind die Probenaußenseiten abwechselnd Druck- und Zugspannung ausgesetzt. Bei flexibler Elektronik tritt dieser Belastungsfall zum Beispiel bei Auf- und Abrollbewegungen auf. Wird die Beschichtung auf einem Trägersubstrat untersucht, kommt es dabei je nach Ausrichtung zu einer Dehnung oder Stauchung der Schicht.

Um die Auswirkung von Biegeermüdung an einer Probe analysieren zu können, wurde in der vorliegenden Arbeit eine Spezialanfertigung der Firma CK Trading verwendet. Die Messung der Biegeermüdung erfolgt dabei an einer 6 mm langen und 4 mm breiten Probe, die zwischen zwei parallelen Platten befestigt wird. Der Biegeradius der Probe kann durch den Plattenabstand verändert und somit exakt eingestellt werden. Während der Messung wird eine der beiden Platten mit einer Frequenz von 5 Hz zyklisch hin und her bewegt. Dies erzeugt eine kontinuierlich wiederkehrende Deformation am Scheitelpunkt der gebogenen Probe. Um die Veränderung der Leitfähigkeit zu messen, wird die Probe elektrisch kontaktiert und das Verhalten des Widerstands während des Ermüdungsversuchs aufgezeichnet (Agilent 34410A, Firma Keithley). Eine genaue Beschreibung und Modellierung der Schädigungsmechanismen ist in [61] zu finden.

5 Flüssigprozessierte Silberelektroden

In diesem Kapitel wird die Herstellung und Charakterisierung einer opaken Silberelektrode beschrieben. Da sich die Begriffe Front- und Rückkontakt lediglich auf die Richtung des einfallenden Lichts beziehen, kann dies bei der Herstellung von Solarzellen, die nicht durch das Trägersubstrat beleuchtet werden, zu Verwirrung führen. Daher erfolgt die Bezeichnung der Elektroden in den folgenden Kapiteln mit Bezug auf die Schichtabfolge: Eine Elektrode, die sich direkt auf dem Substrat befindet, wird als *Bottom*-Elektrode, eine Elektrode, die sich auf der Solarzelle befindet, als *Top*-Elektrode bezeichnet.

Partikelbasierte Silbertinten (NP-Silber) werden bereits seit mehreren Jahren für die Herstellung der opaken *Top*-Elektroden organischer Solarzellen eingesetzt. Dabei zeichnet sich Silber neben einer guten Leitfähigkeit auch durch eine hohe chemische Stabilität aus. Die kosteneffiziente Abscheidung der Elektrode erfolgt meist im Siebdruckverfahren [62–65], kann aber auch kontaktfrei mittels Sprühbeschichtung [66] realisiert werden. Eine hohe Rautiefe (R_t) verhindert jedoch den Einsatz der nanopartikulären Schichten als *Bottom*-Elektrode. Die Oberflächenrauheit wird dabei in erster Linie durch die Größe der Silberpartikel bzw. Silberpartikelagglomerate bestimmt. Eine Möglichkeit, sie deutlich zu reduzieren, besteht in der Verwendung von sogenannten nicht-partikulären (engl. *non – particle based*) Silbertinten. Dabei handelt es sich um organische Silberkomplexe, die zusammen mit einer Reihe weiterer Additive in alkoholischen Lösemitteln gelöst sind. Beim Ausheizen der Silbertinte zersetzen sich die Silberkomplexe und das ausfallende atomare Silber bildet eine homogene Schicht auf dem Substrat [67]. In der Literatur wird die Tinte daher auch als MOD-Silbertinte (engl. *metal organic decomposition*) bezeichnet.

Abschnitt 5.1 befasst sich zunächst mit dem Einfluss verschiedener Prozessparameter auf Schichtdicke, Leitfähigkeit und Haftung der Silberschicht. Um eine hohe mechanische Flexibilität des späteren Bauteils zu gewährleisten, wird in Abschnitt 5.2 die Zugfestigkeit und Biegeermüdung der Silberelektrode analysiert.

5.1 Herstellung einer opaken Bottom-Elektrode aus Silbertinte

Die Silberelektrode fungiert im späteren Bauteil als opake *Bottom*-Elektrode und befindet sich dementsprechend direkt auf dem Trägersubstrat. Die Zersetzung der Silberkomplexe und das Versintern des ausfallenden Silbers zu einer geschlossenen Schicht erfolgt bereits bei Temperaturen unter 150 °C. Dies ermöglicht die Verwendung von kostengünstigen und mechanisch flexiblen Trägersubstraten wie PET-Folie.

Probenpräparation

Zunächst wurde thermisch stabilisierte PET-Folie (Melinex ST504 125 µm, Firma DuPont) mit einer Schere auf die Maße 2,5 cm x 7,5 cm zurechtgeschnitten und mit Aceton und Isopropanol jeweils 15 Minuten lang im Ultraschallbad gereinigt. Die komplexbasierte Silbertinte (TEC-PR-010, Firma InkTec) wurde mithilfe einer Rakel auf das Substrat appliziert. Erste Rakelversuche wurden mit einer Spaltgröße von 10 µm und einer Geschwindigkeit von 2 mm/s durchgeführt. Anschließend wurden die Proben für 5 Minuten bei 150 °C ausgeheizt.

Trocknung

Um den Einfluss der Trocknung auf die Homogenität und die Leitfähigkeit der Silberschicht zu untersuchen, wurden Proben hergestellt, bei denen die Tinte vor dem Ausheizen entweder bereits getrocknet oder als Nassfilm vorlag. Dabei weisen die aus dem Nassfilm ausgeheizten Silberschichten sowohl eine bessere Homogenität als auch einen etwa 10-fach geringeren

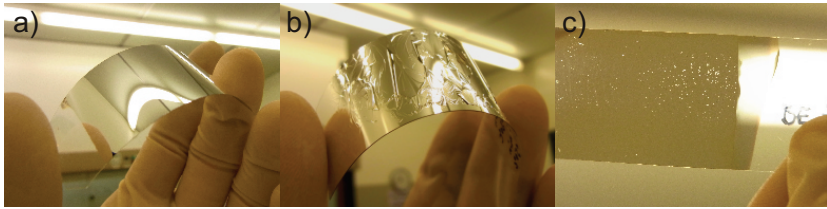


Abbildung 5.1: Zur Bestimmung der Haftung der Silberschicht auf flexibler PET-Folie wurden Biegetestes (a) mit und (b) ohne Haftvermittler durchgeführt. Dabei kann die Haftung durch den Einsatz von HDMS, TI PRIME und Acrylhaftvermittlern deutlich verbessert werden. (c) Die Verwendung von HDMS und TI PRIME führt jedoch auch zu Inhomogenitäten in der Silberschicht.

Flächenwiderstand auf. Bei allen folgenden Versuchen wurde daher die Silbertinte direkt nach der Applikation ausgeheizt.

Haftung

Im Rahmen dieser Untersuchung wurde die Auswirkung der Substratoberfläche auf die Haftung der Silberschicht analysiert. Hierfür wurde die PET-Substratoberfläche vor der Applikation der MOD-Silberschicht mit verschiedenen Haftvermittlern behandelt. Als Haftvermittler kamen TI PRIME (Firma Micro Chemicals), Hexamethyldisilazan (HMDS, Firma Sigma Aldrich) und ein Acrylhaftvermittler (Firma Crystal Nails) zum Einsatz. Die Haftung der Silberschichten wurde durch mehrmaliges Biegen der Substrate um einen Biegeradius von ca. 2,4 cm überprüft. Wie in Abbildung 5.1 gezeigt, kann durch den Einsatz eines Haftvermittlers die Haftung erhöht und somit ein Abblättern und Reißen der Silberschicht verhindert werden. Eine homogene Schichtbildung konnte jedoch nur bei Verwendung des Acrylhaftvermittlers erzielt werden. Bei der Verwendung von HDMS und TI PRIME weisen die Schichten die in Abbildung 5.1c gezeigten Inhomogenitäten in Form von Poren und Löchern auf und eignen sich daher nicht für die Fabrikation von Solarzellen. Im Folgenden wurden die Silberschichten auf der bereits ab Werk mit Acrylprimer vorbehandelten Seite der PET-Folie Melinex ST504 abgeschieden.

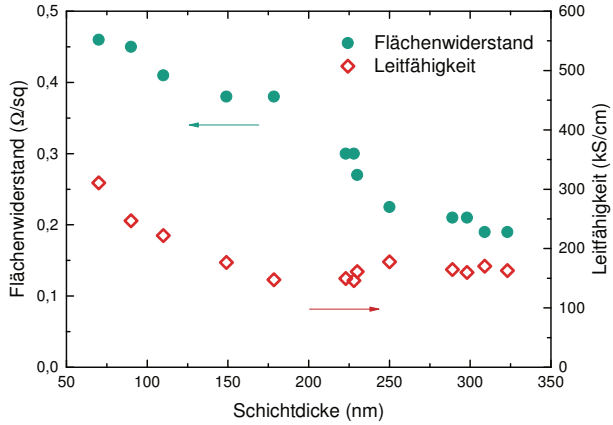


Abbildung 5.2: Flächenwiderstand und Leitfähigkeit von MOD-Silber in Abhängigkeit der Schichtdicke.

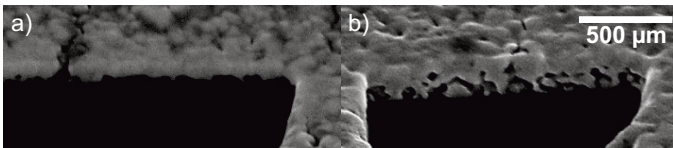


Abbildung 5.3: FIB-Schnittkante einer (a) 110 nm und (b) 220 nm dicken MOD-Silberschicht.

Leitfähigkeit

Um den Einfluss der *Bottom*-Elektrode auf den Serienwiderstand der Solarzelle vernachlässigen zu können, muss der Widerstand der Silberschicht sehr klein sein. Zur Bestimmung einer geeigneten Schichtdicke wurde diese im Bereich zwischen 70 nm und 330 nm variiert und der zugehörige Flächenwiderstand mit einer Vier-Punkt-Messung bestimmt. In Abbildung 5.2 sind die Verläufe des Flächenwiderstands und der Leitfähigkeit über der Schichtdicke dargestellt. Der Flächenwiderstand weist eine lineare Abhängigkeit von der Schichtdicke auf. Dieses atypische Verhalten resultiert aus einer kontinuierlichen Zunahme der Leitfähigkeit bei Schichtdicken unter 150 nm. Die Leitfähigkeit steigt dabei stetig von 162 kS/cm bei 150 nm auf 310 kS/cm bei 70 nm an. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu den Modellen von Fuchs-Sondheimer und Mayadas-Shatzkes, die eine Abnahme der Leitfähigkeit mit sinkender Schichtdicke beschreiben. Der Grund hierfür liegt in der steigenden Wahrscheinlichkeit für eine Streuung der Leitungselektronen an der Oberfläche oder den Korngrenzen bei dünnen Metallfilmen [68–70]. Um die Ursache für die steigende Leitfähigkeit der MOD-Silberschicht zu analysieren, wurden FIB-Schnittkanten einer 220 nm und einer 110 nm dicken MOD-Silberschicht im REM betrachtet (siehe Abbildung 5.3). Die REM-Aufnahme der 220 nm dicken Schicht lässt eine mesoporöse Struktur in Substratnähe erkennen. Bei der 110 nm dicken Schicht ist die Porosität bereits deutlich reduziert. Eine Erklärung für die erhöhte Porosität könnten Einschlüsse organischer Rückstände sein. Bei dünnen Schichten können sich diese Rückstände während des Sinterprozesses verflüchtigen und die Dichte und damit Leitfähigkeit der Schicht steigt an. Um eine ausreichend hohe Leitfähigkeit zu gewährleisten und dennoch den Materialaufwand möglichst gering zu halten, wurde für die folgenden Versuche eine Schichtdicke von 220 nm mit einem Flächenwiderstand von $0.3 \Omega/\text{sq}$ gewählt.

Oberflächenrauheit

Aufgrund der nur einige Nanometer dünnen Schichten in einer organischen Solarzelle spielt die Oberflächenrauheit der *Bottom*-Elektrode eine zentrale Rolle. Diese entscheidet darüber, wie homogen die folgenden Schichten appliziert werden können und wie dick die aktive Schicht ausgeführt werden

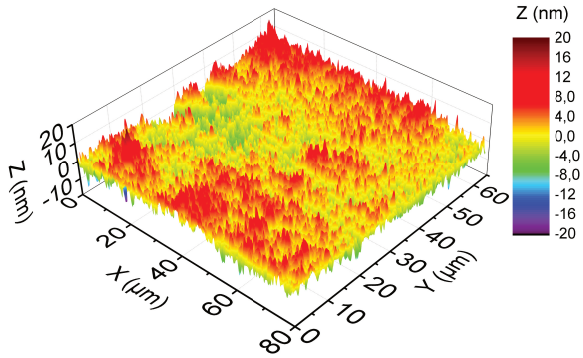


Abbildung 5.4: Topographische Konfokalmikroskop-Aufnahme der MOD-Silberelektrode.

muss, um das Risiko von Kurzschlüssen gering zu halten. Es hat sich gezeigt, dass die MOD-Silberschicht die Oberflächenstruktur des Substrats nahezu identisch wiedergibt. Bereits kleinste Staubpartikel mit einer Größe von wenigen Mikrometern können zu einem Kurzschluss in der Solarzelle führen. Daher muss die Oberfläche des Substrats gut gereinigt und absolut staubfrei gehalten werden. Um die Oberflächentopographie der MOD-Silberelektrode zu analysieren, wurden an verschiedenen Stellen auf dem Substrat Aufnahmen mit einem konfokalen Mikroskop (100-fach Objektiv, $80 \times 70 \mu\text{m}^2$) gemacht. Zur Qualitätsbestimmung einer Oberfläche wird üblicherweise die mittlere Rauheit R_a angegeben. Diese Angabe ist jedoch für die Herstellung einer organischen Solarzelle irrelevant, da bereits ein einziger hoher Peak zu einem Kurzschluss in der aktiven Schicht führen würde. Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit stets die Rautiefe R_t betrachtet. Diese ergibt sich aus der Differenz des maximalen und minimalen Wertes eines Profils, bezogen auf die Gesamtfläche. Abbildung 5.4 zeigt eine typische Aufnahme der Oberflächentopographie von MOD-Silber. Die Elektrode weist mit einer Rautiefe von unter 40 nm eine

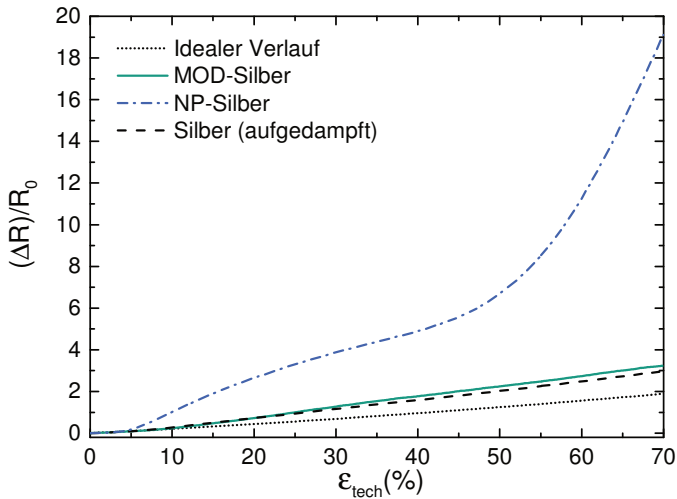


Abbildung 5.5: Relative Widerstandsänderung von MOD-Silber in Abhängigkeit der Substrat-Dehnung. Aufgedampftes Silber und MOD-Silber zeigen einen ähnlichen Verlauf. Ab einer technischen Dehnung von etwa 8% kommt es zu einer Abweichung vom idealen Verlauf (gestrichelt). NP-Silber weist eine deutlich niedrigere Zugfestigkeit auf und zeigt bereits ab einer technischen Dehnung von etwa 4% einen starken Anstieg der relativen Widerstandsänderung.

äußerst glatte Oberfläche auf und eignet sich daher als *Bottom*-Elektrode für organischen Solarzellen.

5.2 Mechanische Stabilität dünner Silberschichten

Ein großer Vorteil der organischen Photovoltaik liegt in der Möglichkeit, mechanisch flexible Bauelemente zu fertigen. Dabei kommt den Elektroden eine Schlüsselrolle zu, da sie im Vergleich zum Substrat und zur aktiven

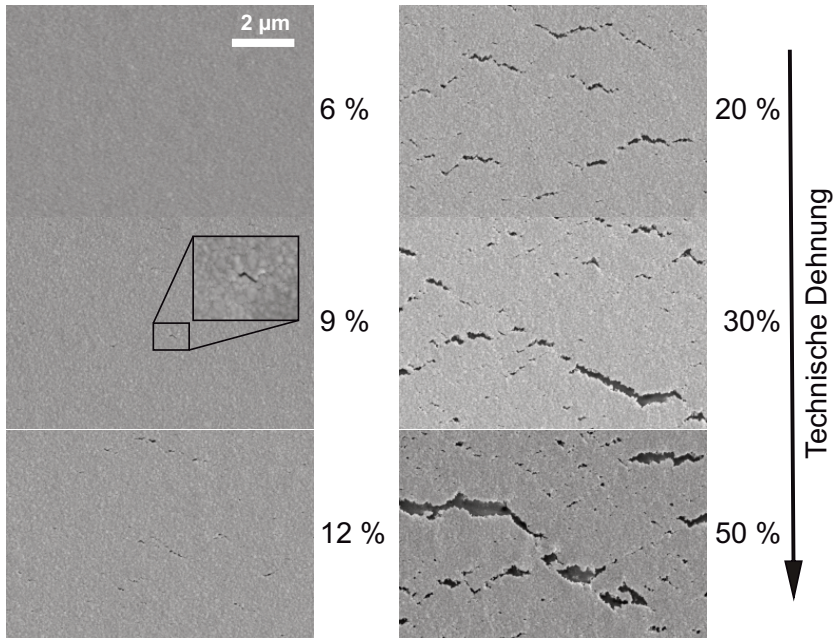


Abbildung 5.6: REM-Aufnahmen der MOD-Silberschicht während des Zugversuchs.

Schicht typischerweise eine deutlich geringere mechanische Stabilität aufweisen und bei Beanspruchung zuerst versagen [71]. Im folgenden Abschnitt werden daher die mechanischen Eigenschaften flüssig prozessierter und aufgedampfter Silberschichten untersucht und verglichen.

Probenpräparation

Zunächst wurden MOD-Silber-Proben mit dem in Abschnitt 5.1 beschriebenen Prozess hergestellt. Die Applikation der NP-Silberschicht erfolgte ebenfalls durch Rakeln. Nach der Beschichtung wurde die NP-Tinte (TEC-PR-020, Firma Inktec) bei 150 °C für 5 Minuten auf einer Heizplatte versintert. Um einen vergleichbaren Flächenwiderstand von 0,3 Ω/sq zu erreichen, musste die Dicke der NP-Silberschicht auf etwa 1.500 nm erhöht werden. Aufgedampftes Silber weist, je nach Schichtdicke, eine etwa 5-fach höhere Leitfähigkeit als MOD-Silber auf. Da die mechanische Stabilität von aufgedampftem Silber mit abnehmender Schichtdicke stetig abnimmt, wurden die Proben mit aufgedampftem Silber zur besseren Vergleichbarkeit, ebenfalls mit einer Schichtdicke von 220 nm und einem Flächenwiderstand von etwa 0,08 Ω/sq hergestellt [72].

Zugfestigkeit dünner Silberschichten

Dünne Materialschichten auf einem Trägersubstrat versagen unter Zugspannung deutlich früher als unter Druckspannung [73]. Daher wird die Zugfestigkeit in dieser Arbeit als die versagensrelevante Größe definiert und zur Bestimmung der mechanischen Stabilität der Schicht verwendet. Bei einer Biegung des Substrates kommt es je nachdem wo sich die Silberschicht auf dem Substrat befindet zu einer Zugspannung oder einer Druckspannung. Somit geben Zugversuche auch Aufschluss über das Biegeverhalten der Silberelektroden. Im Vergleich zu freistehenden Metallschichten können Schichten auf Polymersubstraten deutlich höheren Zugspannungen widerstehen. Der Grund hierfür liegt in der Haftung der Metallschicht auf dem Substrat und der damit einhergehenden verzögerten Entstehung von Einschnürungen. Eine verbesserte Haftung der Schicht auf dem Substrat führt demnach zu einer höheren Zugfestigkeit [74].

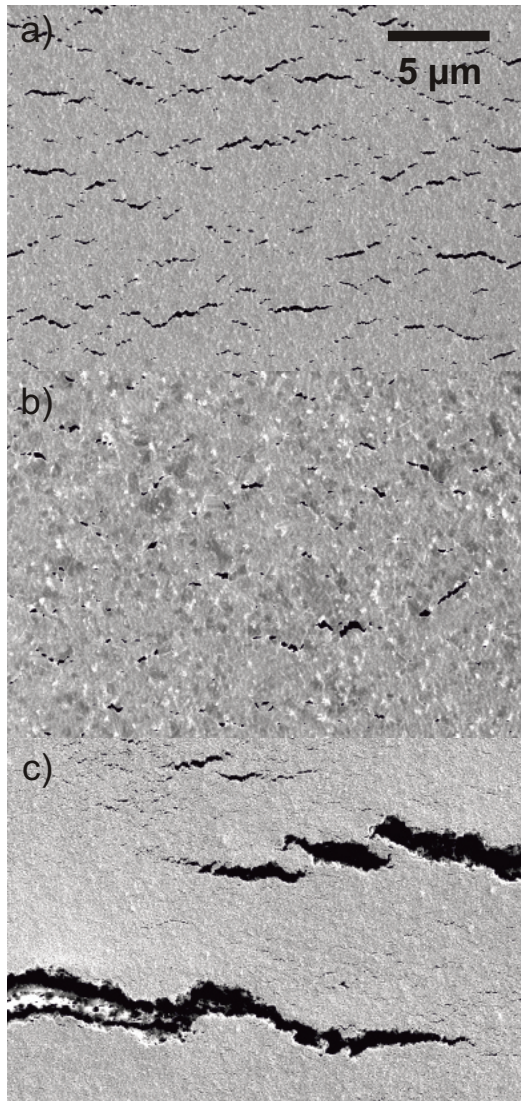


Abbildung 5.7: Rissbildung in (a) MOD-Silber, (b) aufgedampftem Silber und (c) NP-Silber bei einer Dehnung von 20%.

Um das Verhalten der Silberschichten unter Zugbelastung zu analysieren, wurden die Proben mit dem in Abschnitt 5.1 erläuterten Versuchsaufbau um 70% gedehnt und die relative Widerstandsänderung ($\Delta R/R_0$) *in-situ* aufgezeichnet. In Abbildung 5.5 ist der Verlauf von $\Delta R/R_0$ über der technischen Dehnung ($\varepsilon_{\text{tech}}$) aufgetragen. Treten keine Risse im Material auf, folgt die relative Widerstandsänderung dem idealen Verlauf (gestrichelte Linie). Dieser beruht auf der resultierenden Änderung der Probenmaße und kann anhand einfacher geometrischer Überlegungen wie folgt abgeschätzt werden:

$$A \cdot L = A_0 \cdot L_0 \Rightarrow A = \frac{A_0 \cdot L_0}{L} \quad (5.1)$$

$$R = \frac{\rho \cdot L}{A} \quad (5.2)$$

$$\frac{R}{R_0} = \frac{L/A}{L_0/A_0} = \frac{L^2}{L_0^2} \quad (5.3)$$

$$\varepsilon_{\text{tech}} = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (5.4)$$

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R - R_0}{R_0} = \left(\frac{L}{L_0}\right)^2 - 1 = 2 \cdot \varepsilon_{\text{tech}} + \varepsilon_{\text{tech}}^2 \quad (5.5)$$

Dabei steht R_0 für den Widerstand bei $\varepsilon_{\text{tech}} = 0$, A für die Querschnittsfläche der Elektrode, L für die Länge des Metalfilms in Dehnungsrichtung und ρ für den spezifischen Widerstand des Materials. Es zeigt sich, dass die Kennlinie für MOD-Silber erst ab einer technischen Dehnung von 8% von der berechneten idealen Kennlinie abweicht. Dies weist auf das Einsetzen erster Risse in der MOD-Silberschicht und einer damit einhergehenden Unterbrechung von Strompfaden hin. Um diese Annahme zu verifizieren und den Verlauf der Rissbildung genauer analysieren zu können, wurden *in-situ* REM-Aufnahmen der Silberschicht während des Zugversuchs aufgenommen. Die in Abbildung 5.6 gezeigten REM-Aufnahmen bestätigen

ein Einsetzen der Rissbildung bei einer Dehnung zwischen 6 und 9%. Dies entspricht nach

$$2r = \frac{d}{\varepsilon_{\text{tech}}} \quad (5.6)$$

mit r für den Biegeradius und d für die Dicke des Substrats einem Biegeradius von etwa 1 mm und demonstriert die hohe Duktilität der MOD-Silberschicht [75]. Die Entstehung der Risse in der nanokristallinen MOD-Silberschicht erfolgt dabei weitgehend gleichverteilt. Daher werden die Strompfade durch die Risse nur geringfügig beeinträchtigt und es kommt zu dem in Abbildung 5.5 gezeigten flachen Anstieg der relativen Widerstandsänderung. Die Referenzproben aus NP-Silber zeigen bereits ab einer Dehnung von 4% erste Anzeichen von Rissbildung. Ab einer Dehnung von etwa 50% kommt es zur Delamination der Silberschicht und die relative Widerstandsänderung steigt exponentiell an. Der Grund für den steileren Anstieg der relativen Widerstandsänderung ergibt sich dabei aus der Art der Rissbildung. Vergleicht man die Rissbildung der drei Proben anhand der in Abbildung 5.7 gezeigten REM-Aufnahmen, so ist klar zu erkennen, dass sich in der NP-Silberschicht lange breite Risse bilden. Der Stromfluss in der NP-Silberschicht wird folglich stärker beeinträchtigt. Bei aufgedampftem Silber setzt die Rissbildung bei einer Dehnung von 7% ein. Die Entstehung der Risse erfolgt wie bei MOD-Silber weitgehend gleichverteilt und bewirkt ebenfalls einen flachen Anstieg der relativen Widerstandsänderung.

Somit besitzen Silberschichten aus komplexbasierter Silbertinte eine vergleichbare Zugfestigkeit wie aufgedampfte Silberschichten. Sie behalten ihre strukturelle Integrität bis zu Biegeradien von 1 mm bei.

Biegeermüdung dünner Silberschichten

Neben der Zugfestigkeit wurde auch die Biegeermüdung der Silberschichten analysiert. Dazu wurden die Silberschichten mit dem in Abschnitt 4.10 beschriebenen Aufbau zyklisch gebogen (Biegeradius $r=5,1$ mm) und der Widerstand der Probe *in-situ* gemessen. Abbildung 5.8 zeigt den logarithmischen Verlauf der relativen Widerstandsänderung über 150.000 Biegezyklen.

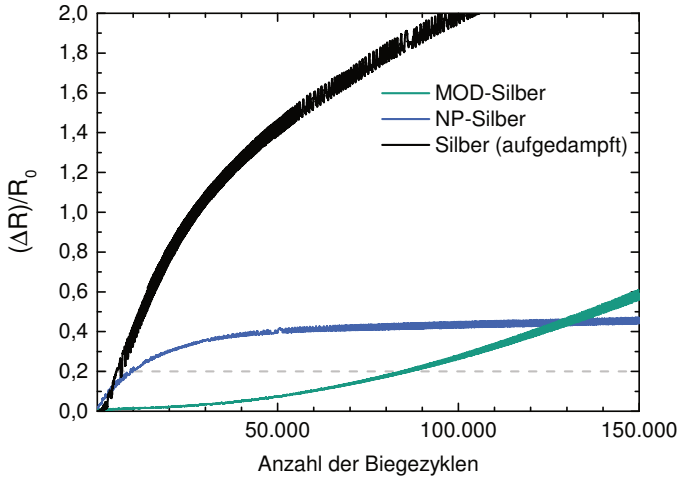


Abbildung 5.8: Relative Widerstandsänderung von MOD-Silber, NP-Silber und aufgedampftem Silber über 150.000 Biegezyklen.

Als Fehlerkriterium wurde ein Anstieg des Widerstandes um 20% definiert. Bei aufgedampftem Silber lassen sich erste Widerstandsveränderungen nach etwa 2.000–3.000 Biegezyklen erkennen und das Fehlerkriterium wird bereits nach etwa 7.000 Zyklen erreicht. NP-Silber erreicht das Fehlerkriterium nach etwa 10.000 Biegezyklen, weist aber bereits ab 100 Zyklen einen steigenden Widerstand auf. Die Steigung der relativen Widerstandsänderung nimmt mit zunehmender Anzahl der Biegezyklen kontinuierlich ab, sodass diese ab ca. 50.000 nur noch unmerklich ansteigt. Dieses Verhalten kann der deutlich höheren Schichtdicke der NP-Silberschicht zugeordnet werden. MOD-Silber besitzt die höchste Ermüdungsfestigkeit im Test. Es kommt erst ab etwa 10.000 Biegezyklen zu einem Anstieg des Widerstands. Das Fehlerkriterium wird ab etwa 85.000 Biegezyklen erreicht. Diese signifikante höhere Ermüdungsfestigkeit kann der strukturellen Nachgiebigkeit einer mesoporösen Schicht zugeordnet werden.

5.3 Zusammenfassung

Bei der Herstellung der MOD-Silberelektrode zeigte sich, dass ein unverzügliches Versintern der komplexbasierten Silbertinte sowohl die Homogenität als auch die Leitfähigkeit der Silberschicht deutlich verbessert. Die Haftung zwischen MOD-Silber kann durch die Verwendung eines Acrylhaftvermittlers gesteigert werden. Bei Schichtdicken zwischen 70 und 150 nm nimmt die Leitfähigkeit der Silberschicht mit steigender Dicke kontinuierlich ab. Dieses atypische Verhalten konnte durch REM-Aufnahmen von FIB-Schnittkanten einer Porositätsanlagerung an der Grenzfläche zum Substrat zugeordnet werden. Dies wird durch den Einschluss organischer Rückstände bei der Umsetzung der Silbertinte verursacht. Aufgrund einer Rautiefe von unter 40 nm können bei der Verwendung als *Bottom*-Elektrode Kurzschlüsse in der Absorberschicht weitgehend ausgeschlossen werden.

Mechanische Untersuchungen der MOD-Silberschicht ergaben, dass sie eine ebenso hohe Zugfestigkeit wie aufgedampft Silber aufweist. Schichten aus nanopartikelbasierter Silbertinte wiesen hingegen eine weitaus geringere Zugfestigkeit auf. Biegeversuche zeigten, dass eine MOD-Silberschicht zyklischer Belastung zehnmal länger als eine aufgedampfte Silberschicht widerstehen kann.

Die in diesem Kapitel untersuchte Silberschicht aus komplexbasierter Silbertinte eignet sich ideal als *Bottom*-Elektrode für organische Solarzellen. Ihre hohe Leitfähigkeit und mechanische Stabilität machen die Silberschicht jedoch auch für Anwendungen wie OLEDs, RFID-Transpondern (engl. *radio-frequency identification tag*), druckbare Transistoren und flexible Kontaktierungen in der Bioelektronik interessant.

Teile dieses Kapitels wurden zuvor bereits veröffentlicht [76].

6 Elektronenextraktionsschichten unter Verwendung von Natriumchlorid

Eine besondere Herausforderung bei der Herstellung organischer Solarzellen stellt die Fabrikation der Kathode dar. Um Elektronen verlustfrei aus dem LUMO des Akzeptors extrahieren zu können, müssen die entsprechenden Elektroden eine niedrige Austrittsarbeit aufweisen [77]. Materialien mit niedriger Austrittsarbeit besitzen jedoch in der Regel eine geringe chemische Stabilität, die wiederum die Anforderungen an die Prozessumgebung und Verkapselung erhöht. Elektronenextraktionsschichten lösen dieses Problem, indem sie den Einsatz von Metallen mit hoher Austrittsarbeit als Kathode ermöglichen. Der Grund hierfür liegt in der energetischen Anpassung der Austrittsarbeit der Metallelektrode an das LUMO des Akzeptors. Neben Zinkoxid und Titanoxid können hierfür auch Alkalisalze wie Cäsiumfluorid (CsF) oder Cäsiumcarbonat (Cs_2CO_3) verwendet werden [78–85]. Die Salze können entweder im Vakuum aufgedampft oder aus Lösung abgeschieden werden. Sie besitzen jedoch den Nachteil einer hohen Hygroskopizität und sind zudem teilweise toxisch. Das folgende Unterkapitel beschäftigt sich daher mit der Entwicklung von flüssigprozessierten Elektrodenextraktionsschichten aus nicht-toxischem Natriumchlorid (NaCl).

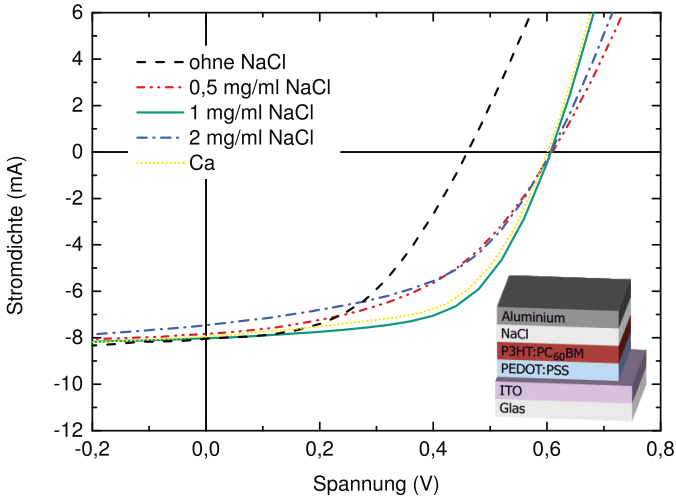


Abbildung 6.1: (a) Schematischer Aufbau und (b) jU -Kennlinien organischer Solarzellen bei Verwendung unterschiedlicher NaCl-Feststoffkonzentration.

EES	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA)	FF (%)	PCE (%)
ohne NaCl	460	8	48	1,8
0,5 mg/ml NaCl	609	7,8	47	2,2
1 mg/ml NaCl	607	8,0	60	3,0
2 mg/ml NaCl	607	7,5	50	2,3
20 nm Ca	602	7,9	58	2,8

Tabelle 6.1: Einfluss der NaCl-Feststoffkonzentration auf die Kenngrößen organischer Solarzellen in der Architektur ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCB₆₁M/NaCl/Al. Bei den Referenzsolarzellen wurde die NaCl/Al-Elektrode durch eine Al-Elektrode und eine Ca/Al-Elektrode ersetzt.

6.1 Polymersolarzellen mit NaCl/Al-Kathode

Probenpräparation

Um eine optimale Bedeckung der Absorberoberfläche mit NaCl zu erreichen, wurde zunächst die Konzentration von NaCl in wässriger Lösung variiert. Dazu wurden Solarzellen wie folgt hergestellt. Glassubstrate mit strukturierter ITO-Elektrode wurden im Ultraschallbad in Aceton und Isopropanol für jeweils 15 Minuten gereinigt. Anschließend wurden die Substrate für 2 Minuten mit einem Sauerstoffplasma behandelt. PEDOT:PSS (VPAI 4083) wurde im Verhältnis 1:1 mit Wasser gemischt und bei 4000 rpm eine 20 nm dicke Schicht aufgeschleudert. Darauf wurde bei 800 rpm eine 200 nm dicke Schicht aus Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT, Firma Rieke Metals) : [6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (P3HT:PCB₆₁M, Firma Rieke Metals, Firma Solenne) im Verhältnis 1:0,9 abgeschieden. Um den Einfluss von NaCl zu untersuchen, wurde dieses in hochreinem Wasser mit Feststoffkonzentrationen von 0,5 mg/ml, 1 mg/ml und 2 mg/ml gelöst und auf die P3HT:PC₆₁BM-Schicht bei 4000 rpm aufgeschleudert. Die Benetzung der Lösung auf der hydrophoben Oberfläche von P3HT:PC₆₁BM wurde durch die Zugabe von 8%_{vol} Benetzungsmittel (B20), bestehend aus 20 mg/ml Byk333 (Firma Byk Additives & Instruments) und 20 g/L Dynol604 (Firma Air Products) in 2-Propanol, gewährleistet. Abschließend wurde eine Metallelektrode aus 200 nm Aluminium aufgedampft. Als Referenz wurden sowohl Solarzellen ohne NaCl als auch Solarzellen mit einer thermisch aufgedampften Elektrode aus 20 nm Kalzium (Ca) und 200 nm Aluminium (Al) hergestellt. Alle Solarzellen wurden nach der Prozessierung auf einer Heizplatte bei 135 °C für 5 Minuten ausgeheizt.

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 6.1 zeigt die jU-Kennlinien der Solarzellen mit der Architektur ITO/PEDOT:PSS/ P3HT:PCB₆₁M/NaCl/Al. Die charakteristischen Kenngrößen der Solarzellen sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Es zeigt sich, dass die Leerlaufspannung der Solarzellen mit NaCl – unabhängig von der Feststoffkonzentration der Lösung – den maximal zu erwartenden Wert von etwa 610 mV erreichen. Solarzellen mit reiner Al-Kathode zeigen

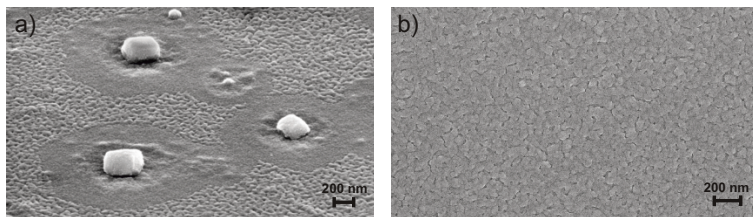


Abbildung 6.2: a) Unter einem Winkel von 55° aufgenommenes REM-Bild einer 10 nm dicken Aluminiumschicht auf NaCl und b) unter einem Winkel von 0° aufgenommenes REM-Bild einer 10 nm dicken Alumniumschiht auf P3HT:PC₆₁BM.

hingegen mit 460 mV eine deutlich reduzierte Leerlaufspannung. Dies ist auf die relativ hohe Austrittsarbeit von Aluminium ($\Delta\phi = 4,28$ eV) und die daraus resultierenden Potential-Verluste beim Übergang der Ladungsträger vom Akzeptor in die Kathode zurückzuführen [86]. Somit konnte nachgewiesen werden, dass NaCl in der Lage ist, die Austrittsarbeit der Metallelektrode an das LUMO des Akzeptors anzupassen. Bei genauerer Betrachtung der Kenngrößen zeigt sich ein deutlicher Einfluss der NaCl-Feststoffkonzentration auf den Füllfaktor der Solarzelle. Solarzellen, die mit 1 mg/ml NaCl prozessiert wurden, weisen im Mittel einen Füllfaktor von 60% auf, während er bei Solarzellen mit 0,5 mg/ml und 2 mg/ml deutlich niedriger liegt. Im Vergleich zu einer Solarzelle mit Ca/Al-Elektrode steigt durch die Verwendung von NaCl die Leerlaufspannung leicht von 602 mV auf 607 mV, die Kurzschlussstromdichte von $7,9$ mA/cm² auf $8,0$ mA/cm² und der Füllfaktor von 58% auf 60%. Der mit NaCl erzielte Wirkungsgrad liegt daher mit 3,0% leicht über dem von konventionell hergestellten Solarzellen mit Ca/Al-Kathode mit 2,8%.

6.2 Bestimmung der Austrittsarbeit von NaCl/Al-Elektroden

Im vorherigen Abschnitt konnten anhand von jU-Kennlinien die optimalen Prozessbedingungen für die Herstellung effizienter organischer Solarzellen

mit ungiftigem NaCl ermittelt werden. Im folgenden Abschnitt soll nun die Funktionsweise der Elektrodenextraktionsschicht aus NaCl im Bauelement näher untersucht werden. Dazu wurde NaCl-beschichtetes P3HT:PC₆₁BM mit einer 10 nm dicken Aluminiumschicht bedampft und REM-Aufnahmen von der Oberfläche gemacht. Abbildung 6.2 zeigt die Oberflächen einer 10 nm dicken Aluminiumschicht auf NaCl und zum Vergleich von einer 10 nm dicken Aluminiumschicht direkt auf dem Absorber. Es ist zu erkennen, dass NaCl keine geschlossene Schicht bildet, sondern vielmehr einzelne, etwa 200 nm große kubische Kristalle auf der Absorberschicht wachsen. Die Oberflächenstruktur des Aluminiums ist sowohl auf den Kristallen als auch in ihrer unmittelbaren Umgebung verändert. Um die Auswirkungen von NaCl auf die Austrittsarbeit der Al-Schicht näher zu untersuchen, wurde die Oberfläche unter ambienten Bedingungen mit einem AFM (Firma Veeco Instruments) im KPFM-Modus (SPM-Kontrollsystem, Firma Nanonis GmbH) vermessen. Die in Abbildung 6.3 dargestellten Aufnahmen der Oberflächentopographie und der dazugehörigen Austrittsarbeit zeigen auf den NaCl-Kristallen und in ihrer Umgebung eine signifikante Abnahme der Kontaktpotentialdifferenz um etwa 300 mV. Aus dem Verlauf von Kontaktpotentialdifferenz und Topographie wird zudem ersichtlich, dass große Teile der Oberfläche eine verringerte Austrittsarbeit aufweisen. Da die Verringerung der Austrittsarbeit selbst durch eine 10 nm dicke Aluminiumschicht detektiert werden kann, ist die Veränderung der Austrittsarbeit wahrscheinlich der Entstehung einer Natrium-Aluminium-Legierung zuzuschreiben. Die Entstehung einer Alkali-Legierung konnte von Huang et al. bei der Verwendung von Cs₂CO₃ in Kombination mit einer thermisch sublimierten Aluminium-Elektrode ebenfalls beobachtet werden [87].

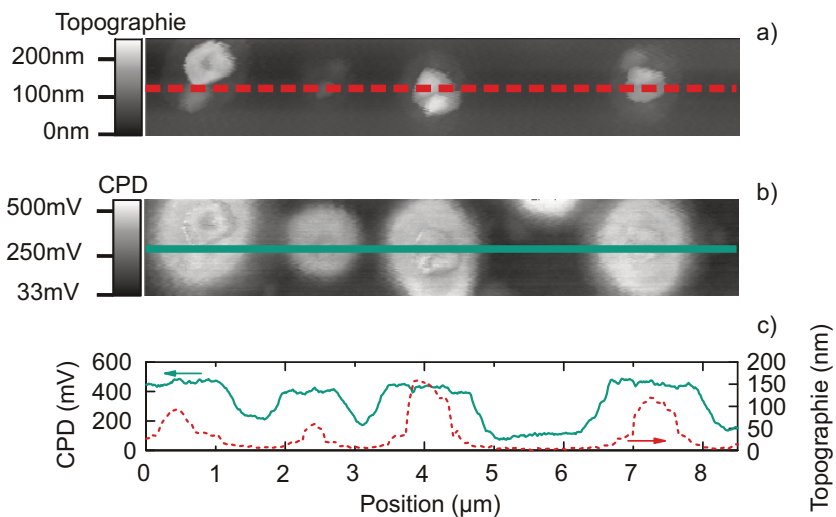


Abbildung 6.3: (a) Topographie der NaCl/Al-Elektrodenoberfläche. (b) Die auf der Aluminiumoberfläche gemessene Kontaktpotentialdifferenz; die hellen Bereiche weisen auf eine reduzierte Austrittsarbeit hin. (c) Linienprofile aus den Graphen a (durchgezogen) und b (gestrichelt).

6.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine flüssigprozessierte Elektronenextraktionsschicht aus NaCl entwickelt. Diese ermöglicht die Substitution der hochreaktiven Kalziumschicht beim Bau effizienter P3HT:PCB₆₁M-Solarzellen. Zum tieferen Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen wurden zunächst Bilder der Oberfläche von Aluminium beschichtetem NaCl im REM aufgenommen. Diese zeigen eine Veränderung der Oberflächenstruktur der Aluminiumelektrode in unmittelbarer Nähe zu NaCl-Kristallen. Die Vermutung einer sich bildenden Natrium-Aluminium-Legierung konnte mithilfe von KPFM-Messungen bestätigt werden. Der Inhalt dieses Kapitels entspricht in Teilen der Veröffentlichung [88].

Da die Entstehung der Natrium-Aluminium-Legierung nur durch Aufdampfen einer Aluminiumschicht im Vakuum entsteht, wird in den folgenden

Kapiteln eine Zinkoxidschicht für die energetische Anpassung der Kathode an das LUMO des Akzeptors verwendet [82].

7 Transparente Polymer/Metall-Hybridelektroden

Dieses Kapitel befasst sich mit der Entwicklung einer flüssigprozessierten Hybridelektrode. Angesichts der geringen Querleitfähigkeit der Absorberschicht müssen die Elektroden die aktive Schicht vollständig kontaktieren, um ein effizientes Einsammeln der photogenerierten Ladungsträger zu gewährleisten [89]. Dies wurde hier durch eine flächige Beschichtung mit dem leitfähigen Polymer PEDOT:PSS erreicht. Die für ein Polymer relativ hohe Leitfähigkeit von ca. 1 S/cm kann durch die Zugabe von 5vol% des hochsiedenden Lösemittels Dimethylsulfoxid (DMSO) auf bis zu 731 S/cm erhöht werden¹ [27]. Um die laterale Leitfähigkeit weiter zu erhöhen, wurde die Polymerelektrode mit Silbergittern kombiniert. Zielsetzung war dabei, eine möglichst homogene Potentialverteilung über der Solarzelle zu erreichen. Um dies zu gewährleisten, wurden gezielt Verfahren untersucht, die geringe Stegbreiten und somit geringe Maschenweiten ermöglichen. Abschnitt 7.1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Hybridelektroden mit Silbergittern aus lasergesinterter Silbertinte. Dabei wurden mit einem fokussierten Laserstrahl definierte Gitterstrukturen in eine Schicht aus ungesinterter Silbertinte geschrieben. Die Herstellung feinmaschiger Elektrodengitter aus Silbernanodrahtnetzwerken wird in Abschnitt 7.2 untersucht.

¹Um die in Kapitel 2.1 beschriebenen Leitfähigkeitswerte von bis zu 3300 S/cm erreichen zu können, ist eine prozesstechnisch äußerst aufwendige Nachbehandlung mit Methansulfonsäure oder Schwefelsäure notwendig. Da dies bei einer industriellen Fertigung zu hohen Kosten durch zusätzliche Sicherheitsmaßnahmen führen würde, wurde in dieser Arbeit bewusst ein Ansatz gewählt, bei dem keine Nachbehandlung der PEDOT:PSS-Schicht notwendig ist.

7.1 Polymer/Metall-Hybridelektroden mit lasergesinterten Silbergittern

Das Verfahren des selektiven Lasersinterns (SLS) wird in der Industrie für das 3D-Drucken von Kunststoff- und Metallteilen eingesetzt. Dazu werden meist Kunststoff- oder Metallpartikel mit einem Laserstrahl selektiv erwärmt und miteinander versintert. In der Literatur wurde dieses Verfahren bereits zur Herstellung von Metallgittern aus Silbernanopartikeln [90–92] und Kupfernanopartikeln [91] verwendet. Da sich die lasergesinterten Silbergitter herstellungsbedingt direkt auf dem Substrat befinden, beschränkt sich ihr Anwendungsbereich auf die *Bottom*-Elektrode der Solarzelle. Ein großer Vorteil des selektiven Lasersinterns liegt in der Möglichkeit, definierte Strukturen mit einer Auflösung von wenigen Mikrometern herstellen zu können. Grundsätzlich ist die Stegbreite nur durch die Partikelgröße, den Fokusbereich und die Wärmeausbreitung in der Silberintenschicht limitiert [93–95]. Im folgenden Abschnitt wird selektives Lasersintern für die Herstellung von Silbergittern aus komplexbasierter Sintertinte (TEC-PR-010, Firma InkTec) untersucht. Um den Wärmeeintrag in das umliegende Material möglichst gering zu halten, wurde ein Titan:Saphir-Laser (Mira900D, Firma Coherent) mit einer Pulsdauer von 150 fs, einer Wellenlänge von 800 nm und einer Repetitionsrate von 76 MHz verwendet.

7.1.1 Entwicklung eines Verfahrens zum selektiven Sintern von Silbertinten

Zunächst wurde ein Verfahren zur Herstellung lasergesinterner Silbergitter entwickelt. Mit Ausnahme des Sintervorgangs wurden alle Prozessschritte im Reinraum durchgeführt.

Versuchsaufbau

Um den Einfluss von Vibrationen auf das Experiment zu reduzieren, befindet sich der gesamte Versuchsaufbau auf einem optischen Tisch mit aktiver Dämpfung. Die verschiedenen Komponenten sind darauf wie in

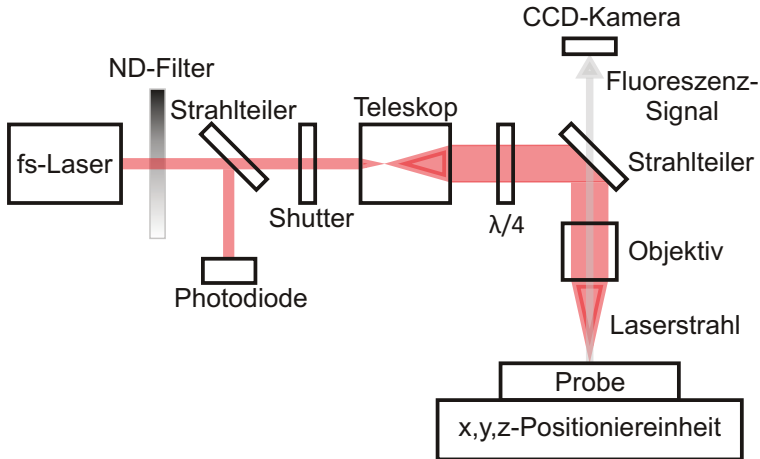


Abbildung 7.1: Versuchsaufbau für selektives Lasersintern.

Abbildung 7.1 zeigt angeordnet. Aus dem Laser tritt ein linear polarisierter Strahl aus. Die Laserleistung wird mit einer kalibrierten Photodiode gemessen und kann über einen im Strahlengang angeordneten Neutraldichtefilter (ND-Filter) mit linear regelbarer optischer Dichte, eingestellt werden. Über einen mechanischen *Shutter* kann der Strahl geblockt werden. Anschließend wird der Strahldurchmesser mit einem Teleskop vergrößert. Um einen zirkular polarisierten Laserstrahl zu erhalten, wird die Polarisation mit einem $\lambda/4$ -Plättchen verändert. Über einen Strahlteiler wird der Laserstrahl durch ein Ölimmersionsobjektiv (Apochromat 100x, N.A. 1.4, Firma Zeiss) geleitet und von diesem auf die Probe fokussiert. Das von der Probe emittierte Fluoreszenzsignal wird vom Ölimmersionsobjektiv aufgenommen und mit einer CCD-Kamera detektiert. Die Probe ist auf einem Piezohubtisch (P-563.3CD, Firma PI) fixiert, der sich wiederum auf einem motorisierten Kreuztisch befindet. Somit kann die Probe in alle Raumrichtungen verfahren werden. Die Ansteuerung des Kreuz- und Piezohubtischs sowie des *Shutters* erfolgt über eine am LTI entwickelte LabView-Software.

Probenpräparation

Die Substrate aus Borosilikatglas (H878.2, Firma Carl Roth) mit einer Stärke von 0,13–0,16 mm wurden für jeweils 15 Minuten mit Aceton und 2-Propanol in einem Ultraschallbad gereinigt. Anschließend wurden diese mit einer Stickstoffpistole getrocknet. Um letzte organische Verunreinigungen zu entfernen, wurden die Oberflächen einer zweiminütigen Sauerstoff-Plasma-Behandlung unterzogen. Die Applikation der komplexbasierten Silbertinte erfolgte durch Aufschleudern bei 5000 rpm unter ambienten Bedingungen. Um das Eintrocknen der komplexbasierten Silbertinte während des teilweise mehrstündigen Probentransfers und -einbaus zu unterbinden, wurden die Proben direkt nach der Applikation der Tinte in einen Probenhalter eingebaut und dabei luftdicht verkapselt. Der Probenhalter wurde für die Laserbehandlung auf der Positioniereinheit aufgeschraubt. Vor jeder Laserbearbeitung erfolgte eine Kalibrierung der Photodiode für Laserleistungen im Bereich zwischen 0 und 3 mW. Um die Probe exakt im Fokus zu positionieren, wurde die Fluoreszenz der Silbertinte bei Laserleistungen $<0,1$ mW genutzt. Nach der Laserbehandlung wurden die Proben für 5 Minuten in einem Ultraschallbad mit 2-Propanol entwickelt. Dabei löste sich die ungesinterte Tinte vom Substrat. Die Proben wurden nach dem Entwickeln mit Stickstoff getrocknet und auf einer Heizplatte für 5 Minuten auf 150 °C erhitzt.

Ergebnisse und Diskussion

Zunächst wurde die für die Umsetzung der Silberkomplexe in metallisches Silber notwendige Schwellenleistung des Lasers experimentell bestimmt. Die Laserleistung eines zirkular polarisierten Laserstrahls wurde dazu schrittweise von 0,3 auf 2,1 mW erhöht. Um den Einfluss einer sich verändernden Fokusposition durch Probenverkipfung auszuschließen, wurden die Testlinien bis zu siebenmal übereinander geschrieben und dabei die z-Position um jeweils $0,5$ μm variiert. Abbildung 7.2 zeigt eine Lichtmikroskop-Aufnahme der lasergesinterten Testlinien. Ab einer Laserleistung von $0,5$ mW sind erste Anzeichen einer Umsetzung der Silberkomplexe in metallisches Silber zu erkennen. Durchgängige Silberlinien konnten erst ab einer Laserleistung von $1,9$ mW hergestellt werden. Die Linienbreite nimmt dabei mit steigender Laserleistung von ca. 1 μm bei $0,7$ mW bis zu 5 μm bei $2,1$ mW

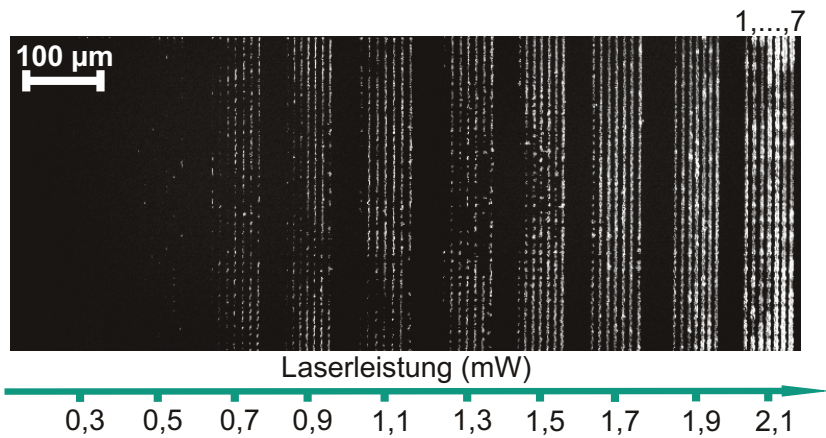


Abbildung 7.2: Mikroskopaufnahme von lasergesinterten Testlinien mit schrittweise erhöhter Laserleistung von 0,3 mW bis 2,1 mW. Mit jeder Laserleistung wurden sieben Linien geschrieben. Linie 1 wurde dabei mit nur einem Durchgang geschrieben. Um eine eventuelle Verkippung auszugleichen wurden die Linien 2-7 entsprechend der Liniennummer zwei bis siebenmal um jeweils $0,5 \mu\text{m}$ in z-Richtung versetzt übereinander geschrieben.

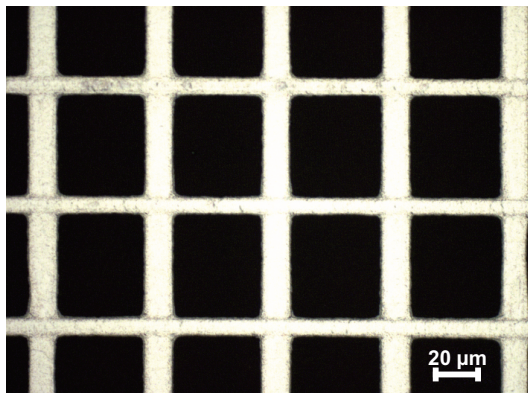


Abbildung 7.3: Mikroskopaufnahme eines 2D-Gitters aus lasergesintertem komplexbasierter Silberfarbe. Die horizontalen Gitterlinien wurden mit einem in Schreibrichtung polarisierten Laserstrahl und die vertikalen Gitterlinien mit einer um 90° zur Schreibrichtung gedrehten Polarisation gesintert.

kontinuierlich zu. Die Linienhöhen wurden mit einem Profilometer gemessen und betragen unabhängig von der Laserleistung 250-300 nm.

Im Folgenden wurden die Auswirkungen der Polarisation des Laserstrahls auf den Sinterprozess untersucht. Dazu wurde das $\lambda/4$ -Plättchen aus dem Strahlengang entfernt und durch ein $\lambda/2$ -Plättchen ersetzt. Die Polarisation des nun linear polarisierten Laserstrahls wurde durch entsprechende Rotation des $\lambda/2$ -Plättchens jeweils parallel (0°) und senkrecht (90°) zur Schreibrichtung eingestellt. Jede Linie wurde zehnmal, um jeweils $0,5 \mu\text{m}$ in z-Richtung versetzt, übereinander geschrieben. Abbildung 7.3 zeigt eine Lichtmikroskop-Aufnahme von einem 2D-Gitter, bei dem die horizontalen Silberlinien bei einem Polarisationswinkel von 0° und die vertikalen Linien bei 90° gesintert wurden. Bei genauerer Betrachtung des Silbergitters ist der Zusammenhang zwischen Polarisation und Linienbreite klar zu erkennen. Die Linienbreite steigt von $7 \mu\text{m}$ bei einem Polarisationswinkel von 0° auf $12 \mu\text{m}$ bei 90° an. Dies ermöglichte die Fabrikation von Strukturen mit unterschiedlicher Linienbreite, ohne die Laserleistung oder den Fokussdurchmesser des Laserstrahls zu verändern. So können ohne großen Aufwand

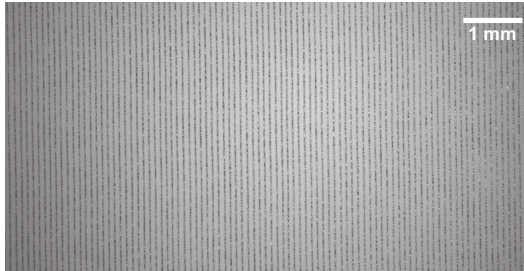


Abbildung 7.4: Mikroskopaufnahme eines $10 \times 10 \text{ mm}^2$ großen lasergesinterten 1D-Gitters mit einem Widerstand von 20Ω (in Richtung der Linien) und einer Transmission $T_{400-700} = 95\%$.

Silbergitter mit unterschiedlicher Leitfähigkeit in x- und y-Richtung oder auch Gitter mit sogenannten *Bus-bars* hergestellt werden.

Der laterale Ladungsträgertransport in einem Solarmodul besitzt eine klare Vorzugsrichtung [96]. Dementsprechend genügen 1D-Gitter für den gerichteten Stromtransport in einem monolithisch verschalteten Solarmodul. Zunächst wurde daher das in Abbildung 7.4 gezeigte 1D-Silbergitter aus komplexbasierter Silbertinte auf einer Fläche von $10 \times 10 \text{ mm}^2$ hergestellt. Um eine möglichst hohe Leitfähigkeit mit einer Transmission von über 90% zu kombinieren, wurde hierbei ein Gitterabstand von $50 \mu\text{m}$ gewählt. Die Laserleistung betrug 2 mW und es wurden jeweils sieben Linien übereinander geschrieben, um eine etwaige Verkippung der Probe auszugleichen. Der Widerstand des Silbergitters wurde mit einem Multimeter über aufgedampfte Kontaktpads aus Silber in Richtung der Linien gemessen und beträgt 20Ω . Die Transmission des Silbergitters liegt über dem Wellenlängenbereich von 400 nm bis 700 nm im Mittel bei 95% (siehe Abbildung 7.5).

7.1.2 Polymer/Metalloxid-Kompositschichten

Um das Ableiten des Stroms zwischen den Silber-Stegen zu gewährleisten, wurden die lasergesinterten Silbergitter mit einer leitfähigen PEDOT:PSS-Schicht überzogen. Gleichzeitig dient die PEDOT:PSS-Schicht dem Auf-

füllen der Zwischenräume des Silbergitters, um einen möglichst glatten Untergrund für die Applikation der folgenden Schichten zu schaffen. Die Dicke der PEDOT:PSS muss daher mindestens 300 nm betragen. Die relativ hohe PEDOT:PSS-Schichtdicke würde jedoch bei Verwendung konventioneller PEDOT:PSS-Formulierungen zu einer starken Reduktion der Transparenz führen. Eine Möglichkeit, PEDOT:PSS-Schichten mit hoher Transmission herzustellen, besteht in der Verwendung des hoch transparenten PEDOT:PSS-Derivats FCE (Clevios Firma Heraeus). Eine weitere Möglichkeit liegt in der Applikation einer Kompositschicht aus Siliziumoxid (SiO_2)-Nanopartikeln und PEDOT:PSS. Die 20–30 nm großen sphärischen SiO_2 -Nanopartikel werden in wässriger Lösung unter dem Produktnamen LUDOX (Firma W.R. Grace & Co.-Conn.) hergestellt. Dieser Ansatz wurde bereits bei OLEDs mit dem Ziel einer verbesserten Lichtauskopplung verfolgt [97].

Probenpräparation

Die Glassubstrate wurden für jeweils 15 Minuten in Aceton und 2-Propanol gereinigt. Eine 300 nm (± 10 nm) dicke PEDOT:PSS-Schicht wurde bei 3000 rpm aus unverdünntem FCE aufgeschleudert und für 10 Minuten bei 100 °C getrocknet. Für die Herstellung der Kompositschicht wurden FCE und LUDOX in einem Volumenverhältnis von 10:1 gemischt und bei 1500 rpm (320 nm ± 20 nm) aufgeschleudert. Der SiO_2 -Gehalt in der Kompositschicht beträgt dabei unter Einbezug der jeweiligen Dichten von PEDOT:PSS, SiO_2 und Wasser etwa 92vol% [97]. Als Referenz wurden eine 300 nm dicke Schicht aus dem hochleitfähigen PEDOT:PSS-Derivat Clevios FHC Solar (Firma Heraeus) und ITO verwendet.

Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 7.5 sind die Transmissionskurven der PEDOT:PSS-Schichten, des 1D-Gitters sowie der Hybridelektroden dargestellt. Während FHC im sichtbaren Spektralbereich (400–700 nm) lediglich 84% des einfallenden Lichts transmittiert, kann durch den Einsatz von FCE die Transmission auf 92% gesteigert werden. Werden zusätzlich LUDOX-Partikel in die PEDOT:PSS-Schicht eingebracht, kann die Transmission im sichtbaren

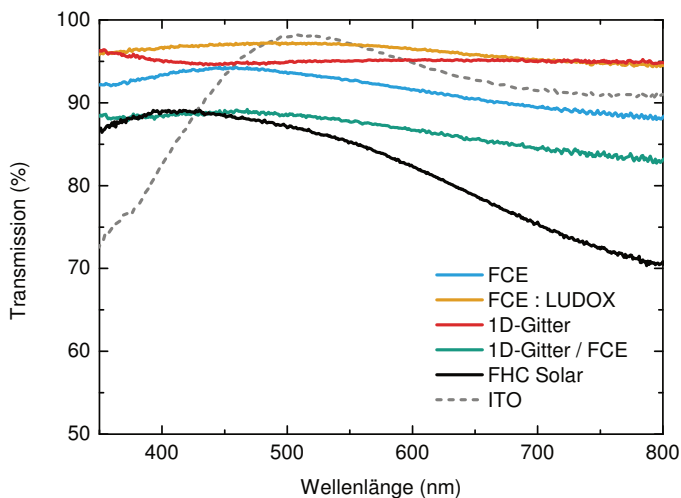


Abbildung 7.5: Spektrale Transmission von FCE (300nm), FCE:LUDOX (300 nm), 1D-Gitter, 1D-Gitter/FCE, FHC (300 nm) und ITO.

Spektralbereich noch einmal um weitere 5% erhöht werden. Jedoch wirkt sich der geringe PEDOT:PSS-Gehalt auf den Flächenwiderstand aus. So fällt der Flächenwiderstand einer 300 nm dicken FCE-Schicht durch das Einbringen von LUDOX-Partikeln von ca. 280 S/cm auf unter 1 S/cm ab. Damit eignet sich die Kompositschicht nicht für den lateralen Ladungsträgertransport über größere Strecken. Durch die Kombination einer 300 nm dicken FCE-Schicht mit dem in Abbildung 7.4 gezeigten 1D-Gitter lassen sich effiziente Hybridelektroden mit einer Transmission von 87% und einem Flächenwiderstand² von 20 Ω /sq herstellen.

²Die Angabe bezieht sich in diesem Fall auf den Widerstand einer quadratischen Fläche in Richtung der Silber-Stege. Dabei ist zu beachten, dass dies nur aufgrund der klaren Vorzugsrichtung des lateralen Stromtransports zulässig ist.

7.2 Polymer/Metall-Hybridelektroden mit Silbernanodrähten

Silbernanodrähte (AgNW) gewinnen, aufgrund ihrer hervorragenden elektrischen und optischen Eigenschaften, bei der Entwicklung transparenter, leitfähiger Elektroden zunehmend an Bedeutung [98–101]. Die hohe Leitfähigkeit verdanken die Nanodrähte ihrem einkristallinen Wachstum. Infolgedessen befinden sich in einem Nanodraht keine Korngrenzen und die Oberfläche ist nahezu atomar glatt ($R_a < 1$ nm). Die Leitfähigkeit unterscheidet sich daher trotz der geringen Dicke nur unwesentlich vom Vollmaterial [102, 103]. Prozesstechnische Vorteile dieser Technologie liegen sowohl in einem relativ einfachen Herstellungsprozess der Nanodrähte aus einer Silbernitratlösung, als auch in der Möglichkeit, die Nanodrähte im dispergierten Zustand unter ambienten Bedingungen abscheiden zu können [104]. Zudem weisen Silbernanodrähte eine hohe mechanische Flexibilität auf [105–107]. Damit erlaubt diese Technologie künftig, transparente Elektroden in einem Rolle-zu-Rolle-Verfahren großflächig und kostengünstig herzustellen. Dies macht sie für den Einsatz in organischen Solarzellen äußerst interessant.

Zunächst werden in Abschnitt 7.2.1 geeignete PEDOT:PSS-Schichten für den lateralen Stromtransport aus Zwischenräumen in die Silbernanodrähte untersucht. Der darauffolgende Abschnitt 7.2.2 befasst sich mit der Herstellung und optoelektronischen Charakterisierung von Silbernanodrahtnetzwerken. Schließlich wird in Abschnitt 7.2.3 die mechanische Stabilität der Hybridelektrode mithilfe von Zugversuchen analysiert.

7.2.1 Optoelektronische Eigenschaften von PEDOT:PSS-Schichten

Für die Herstellung einer leitfähigen Polymerelektrode standen drei hochleitfähige PEDOT:PSS-Formulierungen zur Auswahl: PH1000 (Clevios PH1000 Firma Heraeus) mit 5% DMSO und 8% B20 (vgl. Abschnitt 6.1), PH1000 mit 5% DMSO und 1% Zonyl sowie FHC Solar. Der Zusatz von haftvermittelnden Additiven ermöglicht es, diese auch auf der hydrophoben Oberfläche einer Absorberschicht zu applizieren.

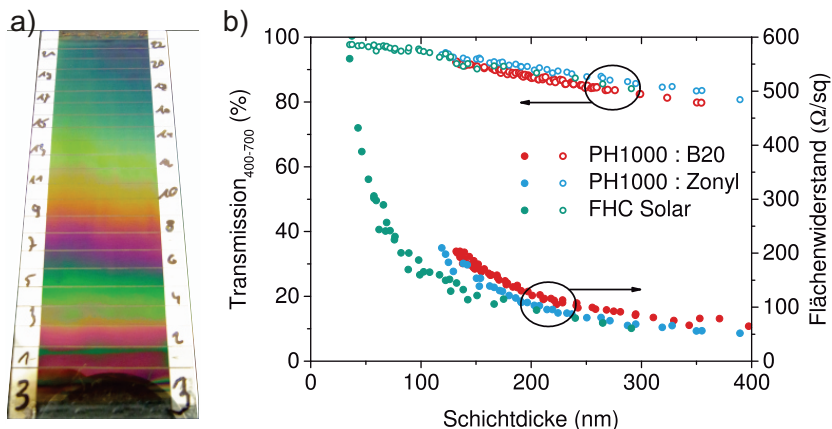


Abbildung 7.6: (a) Foto einer keilförmigen PEDOT:PSS-Schicht auf einem flächig mit P3HT:PC₆₁BM beschichteten Glassubstrat. (b) Am Keil gemessene Transmission (400–700 nm) und Flächenwiderstand verschiedener PEDOT:PSS-Formulierungen als Funktion der Schichtdicke.

Eine detaillierte Analyse des Flächenwiderstands und der Transmission erfolgte mithilfe keilförmiger Schichten. Die Polymerschichten wurden hierfür mit dem in Abschnitt 8.1 beschriebenen Verfahren auf gereinigte Glassubstrate aufgebracht und mit einer Kratzmaske in 3 mm breite Streifen unterteilt. Abbildung 7.6a zeigt das Foto eines PEDOT:PSS-Keils, der auf einer P3HT:PC₆₁BM-Schicht aufgebracht wurde. Der gleichmäßige Anstieg der Schichtdicke wird dabei durch das Auftreten von Dünnschichtinterferenzen in der PEDOT:PSS-Schicht sichtbar. Die Länge der PEDOT:PSS-Streifen wurde mit aufgedampften Silber-Kontaktpads über das gesamte Substrat konstant gehalten. Zur Bestimmung der Leitfähigkeit und des daraus resultierenden Flächenwiderstands wurde zunächst der Widerstand des PEDOT:PSS-Streifens mit einem Digitalmultimeter gemessen. Anschließend wurde die mittlere Schichtdicke des Streifens mit einem Profilometer bestimmt. Die Messung der Transmission erfolgte mit einem UV/VIS-Spektrometer.

In Abbildung 7.6b sind die gemessenen Flächenwiderstände und die über den sichtbaren Spektralbereich (400–700 nm) gemittelten Transmissions-

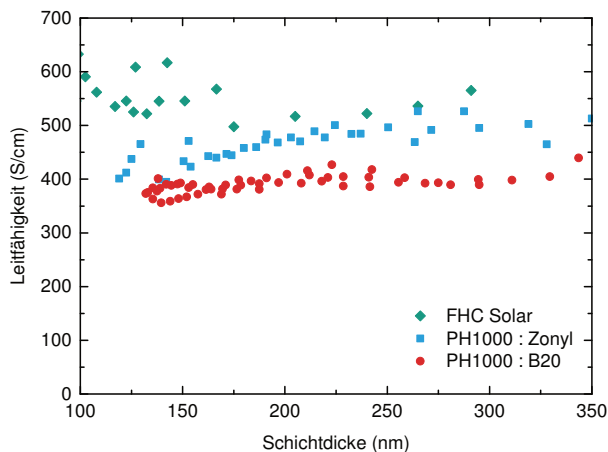


Abbildung 7.7: Leitfähigkeit der PEDOT:PSS-Formulierungen bei unterschiedlichen Schichtdicken.

PEDOT:PSS-Formulierung	$\bar{\sigma}$ (S/cm)
PH1000:B20	389 ± 15
PH1000:Zonyl	463 ± 34
FHC Solar	559 ± 47

Tabelle 7.1: Mittelwerte und Standardabweichung der über der Schichtdicke gemittelten Leitfähigkeiten $\bar{\sigma}$ von PH1000:B20, PH1000:Zonyl und FHC Solar.

werte $T_{400-700}$ der PEDOT:PSS-Formulierungen in Abhängigkeit der Schichtdicke d aufgetragen. Erwartungsgemäß steigen die Flächenwiderstände mit sinkender Schichtdicke mit sigifikant an. Im Vergleich zu PH1000:B20 und PH1000:Zonyl besitzen Schichten aus FHC Solar bei gleicher Schichtdicke einen geringeren Flächenwiderstand. Schichten aus PH1000:Zonyl weisen im Vergleich zu PH1000:B20 und FHC-Solar eine leicht erhöhte Transmission auf. Um den Einfluss der Schichtdicke auf die Leitfähigkeit zu untersuchen, wurde diese zunächst mit Gleichung 4.1 berechnet und in Abschnitt 7.7 über der Schichtdicke aufgetragen. Dabei zeigte sich im betrachteten Schichtdickenbereich keine signifikante Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Schichtdicke. Die über der Schichtdicke gemittelten Leitfähigkeiten $\bar{\sigma}$ der PEDOT:PSS-Formulierungen sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst und können dazu verwendet werden, die Dicke einer PEDOT:PSS-Schicht mithilfe einer 4-Punkt-Messung in guter Näherung zu bestimmen. Aufgrund der signifikant höheren Leitfähigkeit wurde im folgenden Abschnitt 7.2.2 FHC Solar für die Herstellung der leitfähigen Polymerschicht der Hybridelektrode verwendet.

7.2.2 Elektrisch leitfähige Silbernanodraht-Netzwerke

Die Herstellung der Silbernanodraht-Elektroden erfolgt auf einer gereinigten PET-Folie (ST 506, Firma DuPont) mit einer Größe von $25 \times 75 \text{ mm}^2$. Da die Silbernanodrähte im späteren Bauteil auf einer PEDOT:PSS-Schicht appliziert werden, musste, um identische Beschichtungsbedingungen zu schaffen, zunächst eine dünne Schicht FHC Solar auf das PET-Substrat aufgerakelt werden. Zur zerstörungsfreien Bestimmung der Schichtdicke wurde der Flächenwiderstand mit einer 4-Punkt-Messung ermittelt. Daraus konnte anschließend mit Gleichung 4.1 und $\sigma = 559 \text{ S/cm}$ (aus Tabelle 7.1) die Schichtdicke in guter Näherung bestimmt werden. Die Applikation der Silbernanodrähte erfolgte ebenfalls durch Rakeln. Eine homogene Beschichtung der PEDOT:PSS-Oberfläche wurde mit einer Spalthöhe von $70 \text{ }\mu\text{m}$ und einer Applikator-Geschwindigkeit von 50 mm/s erzielt. Um eine von der Raumtemperatur unabhängige konstante Prozesstemperatur zu gewährleisten, wurde die Heizplatte der Rakel auf eine Temperatur von $30 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt. Der Bedeckungsgrad konnte durch eine Variation der Feststoffkonzentration ($5\text{-}3,3 \text{ mg/ml}$) verändert werden.

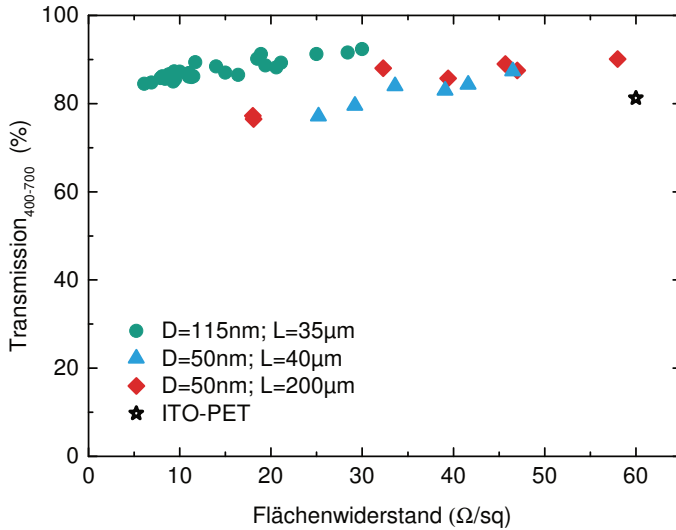


Abbildung 7.8: Einfluss von Durchmesser (D) und Länge der Silbernanodrähte (L) auf die Transmission (400–700 nm) und den Flächenwiderstand der Elektrode.

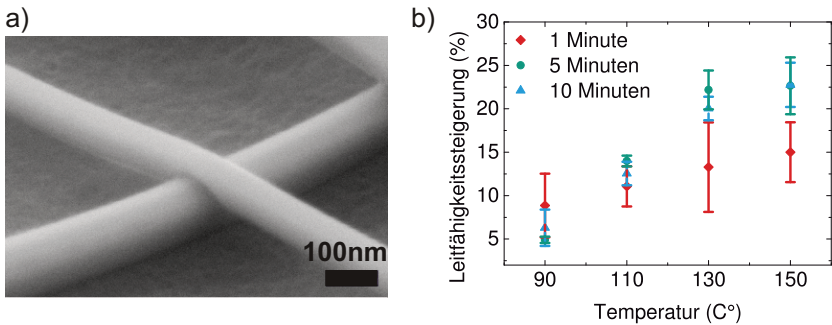


Abbildung 7.9: (a) REM-Aufnahme versinterter Silbernanodrähte. (b) Leitfähigkeitssteigerung eines Silbernetzwerks aus AgNW-115 bei unterschiedlichen Sintertemperaturen und -zeiten.

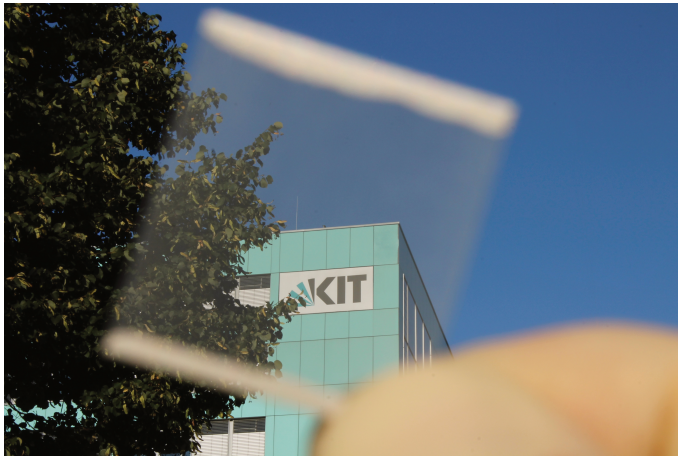


Abbildung 7.10: Transparente PEDOT:PSS/AgNW-Elektrode auf flexiblem PET-Substrat.

Zunächst wurden folgende Silbernanodraht-Suspensionen evaluiert: AgNW-115 (Länge 35 μm , Durchmesser 115 nm, Firma Seashell Technology), AgNW-L50 (Länge 200 μm , Durchmesser 50 nm, Firma ACS Materials) und AgNW-50 (Länge 40 μm , Durchmesser 50 nm, Firma Taikang Nanotech). Als Dispersionsmedium wurde 2-Propanol gewählt. In Abbildung 7.8 ist die über den sichtbaren Spektralbereich (400–700 nm) gemittelte Transmission der Nanodrahtnetzwerke über dem Flächenwiderstand aufgetragen. Der Vergleich von AgNW-L50 und AgNW-50 zeigt, dass sich der Flächenwiderstand der Silbernanodraht-Netzwerke mit zunehmender Länge der AgNWs leicht verringert. Einen weitaus größeren Einfluss auf die optoelektronischen Eigenschaften besitzt jedoch der Durchmesser der Nanodrähte. So weisen Silbernanonetzwerke aus AgNW-115 im Vergleich zu AgNW-50 bei gleicher Transparenz einen um etwa 80% reduzierten Flächenwiderstand auf. Dies ermöglicht die Herstellung von Silbernanodraht-Elektroden mit einer Transmission von 89% und einem Flächenwiderstand von 11,7 Ω/sq .

Der Kontaktwiderstand zwischen den Nanodrähten und somit der Flächenwiderstand der Elektrode kann durch das Versintern der Nanodrähte

weiter reduziert werden [108]. Die Silbernanodrähte wurden daher zunächst für 10 Minuten auf eine Temperatur von 150 °C erwärmt. Wie in der REM-Aufnahme in Abbildung 7.9a zu sehen ist, kommt es bereits bei solch geringen Temperaturen zu einem Versintern der Silbernanodrähte. Der Grund hierfür liegt in einem atomaren Austausch sowie einer Anlagerung von Silberatomen an den Kontaktstellen [109]. Die dafür notwendige Temperatur wird in erster Linie durch die Größe der Oberfläche bestimmt. Silbernanodrähte besitzen aufgrund ihrer geringen Größen eine im Verhältnis zum Volumen sehr große Oberfläche und damit auch eine große Oberflächenenergie. Da jedes System danach strebt, seine Oberflächenenergie zu verkleinern, kommt es in diesem Fall schon deutlich unter dem Schmelzpunkt von 960 °C zu einem Versintern der Silberdrähte [110].

Um die thermische Belastung für den Absorber möglichst gering zu halten, wurde im Folgenden der Einfluss von Temperatur und Zeit auf den Sinterprozess genauer untersucht. In Abbildung 7.9b ist die relative Leitfähigkeitssteigerung über der Temperatur aufgetragen. Nach einer Sinterzeit von 1 Minute kommt es bereits bei 90 °C zu einer leichten Steigerung der Leitfähigkeit. Mit zunehmenden Temperaturen steigt die Leitfähigkeit jedoch nur noch unwesentlich weiter an. Dies liegt vermutlich daran, dass sich innerhalb von einer Minute keine homogene Wärmeverteilung auf dem Substrat einstellt. Ab einer Sinterzeit von 5 Minuten kommt es mit steigenden Sintertemperaturen zu einer kontinuierlichen Leitfähigkeitszunahme. Dabei steigt die Leitfähigkeit bei 90 °C um ca. 5%, bei 110 °C um ca. 13%, bei 130 °C um ca. 22% und bei 150 °C um ca. 23% an. Eine weitere Erhöhung der Sinterzeit von 5 auf 10 Minuten führt zu keiner signifikanten Verbesserung der Leitfähigkeit des Silbernanodraht-Netzwerks.

Schließlich wurden Hybridelektroden aus einer 50 nm dicken Schicht FHC und einem für 5 Minuten bei 130 °C gesinterten Silbernanonetzwerk hergestellt (siehe Abbildung 7.10). Sie weisen eine Transmission $T_{400-700} = 86\%$ und einen Flächenwiderstand von 10,2 Ω/sq auf. Somit besitzen sie im Vergleich zu ITO beschichtetem PET ($R_{\text{sq}} = 60 \Omega/\text{sq}$, $T_{400-700} = 80\%$) eine deutlich höhere Transmission bei einem vielfach geringeren Flächenwiderstand und kommen damit auf vergleichbare Werte wie ITO beschichtetes Glas ($R_{\text{sq}} = 13 \Omega/\text{sq}$, $T_{400-700} = 95\%$).

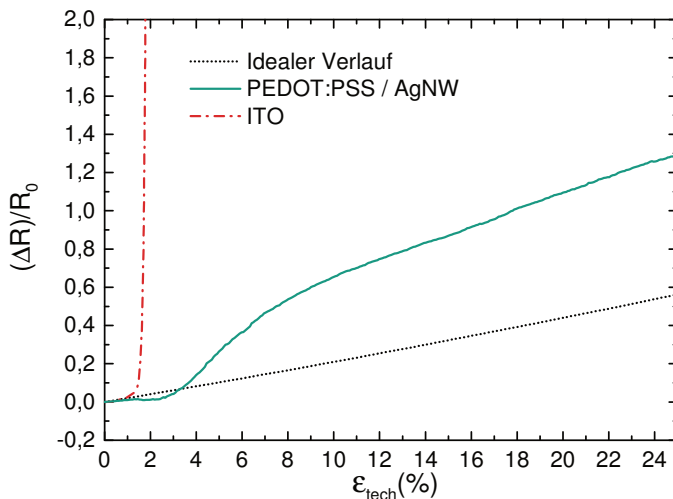


Abbildung 7.11: Verlauf der relativen Widerstandsänderung einer AgNW/PEDOT:PSS-Hybridelektrode und einer ITO-Elektrode über der technischen Dehnung. Die Bruchstellen der Silber-Nanodrähte sind durch die rote Kreise markiert.

7.2.3 Mechanische Stabilität von Hybridelektroden

Wie bereits in Abschnitt 5.2 erwähnt, spielt die Zugfestigkeit der Elektroden eine entscheidende Rolle bei der mechanischen Stabilität einer organischen Solarzelle. Daher wurde der Einfluss von Zugspannung auf die elektrischen Eigenschaften der in Abschnitt 7.2.2 entwickelten Hybridelektroden aus Silbernanodrähten und PEDOT:PSS untersucht. Dazu wurde auf ein PET-Substrat (Melinex ST506, Firma DuPont) zunächst eine 200 nm dicke Schicht aus PH1000 mit 5%_{vol} Dimethylsulfoxid und 8%_{vol} B20 bei 2000 rpm aufgeschleudert. Die AgNW-115-Dispersion (1,25 mg/ml, Firma Seashell Technology) wurde auf die Probe pipettiert und bei Raumtemperatur getrocknet.³ Anschließend wurde die Probe bei 100

³Aufgrund von prozesstechnischen Anforderungen bei der Strukturierung der Top-Elektrode, wurde der in Abschnitt 7.2 vorgestellte Herstellungsprozess der PEDOT:PSS/AgNW-Elektrode leicht abgeändert.

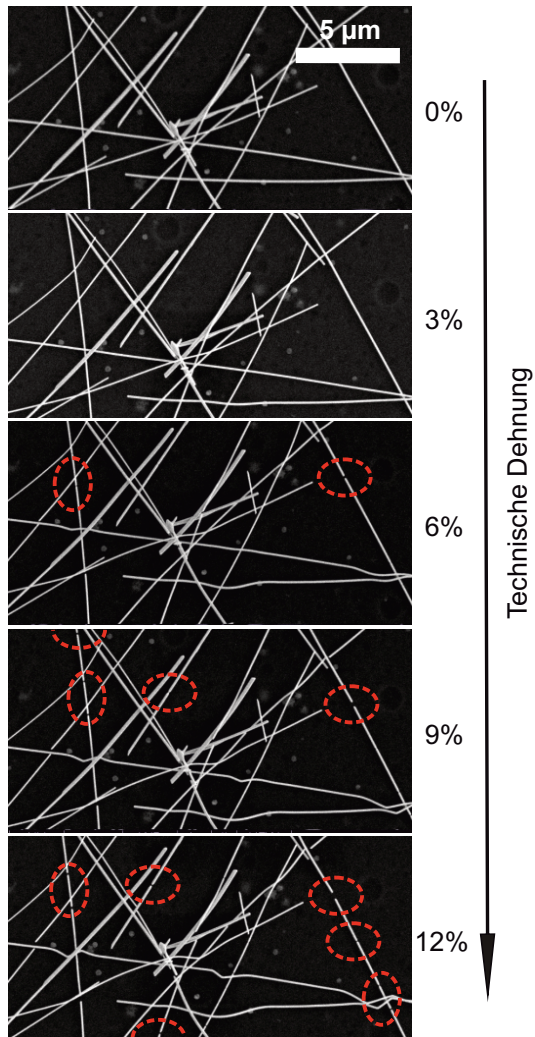


Abbildung 7.12: REM-Aufnahmen einer AgNW/PEDOT:PSS-Hybridelektrode bei unterschiedlicher technischer Dehnung.

°C für 5 Minuten ausgeheizt. Als Referenzelektrodensystem wurde ITO-beschichtetes PET untersucht. In Abbildung 7.11 ist der Verlauf der *in-situ* gemessenen relativen Widerstandsänderung $\Delta R/R_0$ über der technischen Dehnung dargestellt. Es zeigt sich, dass die Hybridelektrode bei einer technischen Dehnung bis 3% sogar geringfügig unter dem nach Gleichung 5.5 berechneten idealen Verlauf liegt. Dieses Verhalten könnte mit der strukturellen Nachgiebigkeit des Silbernetzwerks erklärt werden. Ab 3% Dehnung kommt es zu einem Anstieg der relativen Widerstandsänderung. Um die Ursache dafür zu analysieren, wurden REM-Bilder der gedehnten Probe aufgenommen. Abbildung 7.12b zeigt die REM-Aufnahmen der Probe bei Dehnungen von 0%, 3%, 6%, 9% und 12%. Darauf ist klar zu erkennen, dass die Silbernanodrähte ab einer Dehnung zwischen 3% und 6% erste Brüche aufweisen. Dies beeinträchtigt den lateralen Stromtransport und verursacht somit den Anstieg der relativen Widerstandsänderung. Mit steigender Dehnung nimmt die Anzahl der Frakturen weiter zu. Es ist ebenfalls zu erkennen, dass einzelne Drähte gleich an mehreren Stellen zerbrechen. Dies erklärt zum einen das Abflachen des Anstiegs von $\Delta R/R_0$, zum anderen ist es ein Indiz für die gute Haftung der Silbernanodrähte auf der PEDOT:PSS-Schicht. Somit besitzt die Hybridelektrode bei einer technischen Dehnung von 18% immer noch die Hälfte ihrer ursprünglichen Leitfähigkeit. Im Gegensatz dazu versagt die ITO-Elektrode bereits bei einer technischen Dehnung von über 1%. Bei einer Dehnung von 2% ist der Widerstand bereits auf das 15-fache angewachsen. Dies macht deutlich, dass der Vorteil einer Hybridelektrode nicht allein in ihrer kostengünstigeren Herstellung, sondern auch in einer signifikant höheren mechanischen Stabilität begründet liegt.

7.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Konzepte für flüssigprozessierte transparente *Bottom*- und *Top*-Elektroden entwickelt. Die Herstellung der *Bottom*-Elektrode erfolgte durch die Kombination eines lasergesinterten Silbergitters mit einer 300 nm dicken Schicht aus dem hochtransparenten PEDOT:PSS-Derivat FCE. So konnte eine Transmission $T_{400-700} = 84\%$ bei einem Flächenwiderstand von $20 \Omega/\text{sq}$ erreicht werden. Für die *Top*-Elektrode wurde ein Netzwerk aus Silbernanodrähten verwendet. Den

Stromfluß aus den Maschen des Silbernetzwerks in die Nanodrähte gewährleistet dabei eine Schicht des hochleitfähigen PEDOT:PSS-Derivats FHC. In diesem Fall musste das Silbergitter nicht mit PEDOT:PSS aufgefüllt werden und die PEDOT:PSS-Schichtdicke konnte auf 50 nm reduziert werden. Dies ermöglicht die Herstellung einer flüssigprozessierten PEDOT:PSS/AgNW-Elektrode mit einer Transmission $T_{400-700} = 86\%$ und einem Flächenwiderstand von $10,2 \Omega/\text{sq}$. Da die *Top*-Elektrode auf einem flexiblen PET-Substrat appliziert wurde, war eine Messung der mechanischen Stabilität in einem Zugversuch möglich. Dieser ergab, dass die Silbernanodraht-Elektrode selbst bei hoher Dehnung noch einen effizienten Stromtransport gewährleistet.

8 Einfluss der Absorberschichtdicke

Wie in Kapitel 5.1 bereits erwähnt wurde, besitzt die Oberfläche der MOD-Silberschicht auf PET-Folie mit $R_T=40$ nm eine etwa doppelt so große Rautiefe wie das üblicherweise zum Bau von Solarzellen verwendete ITO beschichtete Glas. Dies erhöht die Wahrscheinlichkeit von Kurzschlüssen und macht höhere Absorberschichtdicken erforderlich. Die Absorberschichtdicke spielt bei organischen Solarzellen daher eine entscheidende Rolle. Da sie mit 50–500 nm im Bereich der Kohärenzlänge des einfallenden Lichts liegt, müssen zudem Interferenzphänomene berücksichtigt werden. Außerdem wirkt sich die Dicke auf die elektrischen Verluste in der Schicht aus und besitzt somit großen Einfluss auf die optoelektronischen Eigenschaften des Bauelements [111–116]. Die Optimierung der Absorberschichtdicke erfolgt in der Regel durch einen zeit- und materialintensiven Prozess, bei dem zahlreiche Solarzellen mit unterschiedlichen Absorberschichtdicken hergestellt und vermessen werden. Um den Aufwand bei der Schichtdickenoptimierung zu senken, wird in Abschnitt 8.1 ein Verfahren zur Herstellung und Vermessung von Solarzellen mit keilförmigen Absorberschichten vorgestellt. Abschnitt 8.2 beschäftigt sich mit dem Einfluss der Absorberschichtdicke auf das Bauelement sowie der Auswahl geeigneter Absorbermaterialien für komplett flüssigprozessierte Solarzellen.

8.1 Keilförmige Absorberschichten

Die Herstellung keilförmiger Schichten aus Lösung erfolgte mit dem Verfahren der Meniskusbeschichtung. Dabei wurde durch die Veränderung der Applikatorgeschwindigkeit während des Beschichtungsvorgangs ein Schichtdickengradient erzeugt. Klinkhammer et al. beschrieben erstmals

den Einsatz dieses Verfahrens zur Herstellung von kontinuierlich durchstimmbaren DFB-Lasern (eng. *Distributed Feedback*) [57]. Um dieses Verfahren auch für die Optimierung von Solarzellen nutzen zu können, wurde zunächst der durch Gleichung 3.2 beschriebene Zusammenhang zwischen Applikatorgeschwindigkeit und Schichtdicke betrachtet. Ist das Volumen der applizierten Lösung dabei viel kleiner als das Volumen der sich im Meniskus befindenden Lösung, kann R_d als konstant angenommen werden. Da sich Viskosität und Oberflächenspannung während eines Beschichtungsvorgangs ebenfalls nicht verändern, kann Gleichung 3.2 wie folgt vereinfacht werden:

$$h = v^{2/3} \cdot c_{\text{material}} \quad (8.1)$$

$$c_{\text{material}} = 1,34 \cdot \left(\frac{\mu}{\sigma}\right)^{2/3} \cdot R_d \cdot k \approx \textit{konstant} \quad (8.2)$$

Die Konstante c_{material} ist dabei von der verwendeten Lösung, dem Lösungsvolumen im Meniskus und der zu beschichtenden Substratoberfläche abhängig. Daher kann c_{material} mit nur einem Beschichtungstest bei konstanter Applikatorgeschwindigkeit relativ einfach experimentell ermittelt werden. Dies ermöglicht es, jeder Schichtdicke eine bestimmte Beschichtungsgeschwindigkeit zuzuordnen. Für eine größtmögliche Variation der Schichtdicke muss der Applikator innerhalb einer bestimmten Distanz, die in diesem Fall der Länge des Substrats l entspricht, die maximale Geschwindigkeit v_{max} erreicht haben. Die dafür notwendige Beschleunigung a_{max} ergibt sich aus:

$$a_{\text{max}} = \frac{v_{\text{max}}^2}{2 \cdot l}$$

Der resultierende Verlauf der Geschwindigkeit über der Position Y kann wie folgt berechnet werden:

$$v(t) = a_0 \cdot t$$

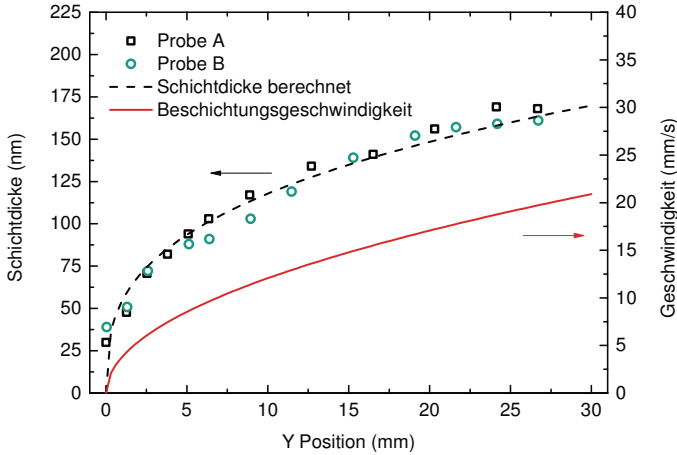


Figure 8.1: Berechnetes und gemessenes Schichtdickenprofil bei konstant beschleunigter Beschichtungsgeschwindigkeit.

$$Y(t) = \frac{1}{2} a_0 \cdot t^2$$

$$v(Y) = \sqrt{2 \cdot a_{\max} \cdot Y} \quad (8.3)$$

Setzt man Gleichung 8.3 in Gleichung 8.1 ein ermöglicht dies mit

$$d(Y) = c_{\text{material}} \sqrt[3]{2 \cdot a_0 \cdot Y}$$

eine positionsabhängige Zuordnung der Schichtdicke.

Um diese mathematische Beschreibungen experimentell zu verifizieren, wurden zunächst Beschichtungstests mit konstanten Beschleunigungen durchgeführt. Dazu wurde eine P3HT:PC₆₁BM-Lösung (1:0,9 mit 40 mg/ml in Chlorbenzol) auf zwei gereinigte Glassubstrate (25 x 375 mm²) mit identischen Parametern ($h=0,8$ mm; $v_{\max}=20$ mm/s; $a_{\max}=7,28$ mm/s²)

appliziert. Die Ansteuerung des für die Beschleunigung zuständigen Motors erfolgte über ein am LTI entwickeltes LabView-Programm. Mit einem Beschichtungsversuch bei konstanter Geschwindigkeit wurde zunächst die materialabhängige Konstante $c_1 = 2,24 \cdot 10^{-6} \text{ m}^{1/3} \text{ s}^{2/3}$ ermittelt. In Abbildung 8.1 sind der gemessene sowie der berechnete Verlauf der Geschwindigkeit und der daraus resultierenden Schichtdicke über der Position dargestellt. Somit wurde gezeigt, dass der berechnete und gemessene Verlauf der Schichtdicke über der Probe in guter Näherung übereinstimmen und Gleichung 8.1 den Beschichtungsprozess mit guter Genauigkeit beschreibt.

Der wurzelförmige Verlauf der Schichtdicke erschwert jedoch die Zuordnung der Schichtdicke zu einer Position, da schon kleine Messfehler zu einer starken Abweichung führen können. Aus diesem Grund musste zunächst das Beschleunigungsverhalten insofern angepasst werden, dass sich eine lineare Steigung der Schichtdicke über dem Substrat ergibt. Hierfür wurde eine exponentielle Beschleunigung des Applikators gewählt. Durch Integration können die Geschwindigkeit und die Position wie folgt berechnet werden:

$$a(t) = \beta \cdot \exp(\alpha \cdot t)$$

$$v(t) = \frac{\beta}{\alpha} \cdot \exp(\alpha \cdot t) \quad (8.4)$$

$$Y(t) = \frac{\beta}{\alpha^2} \cdot \exp(\alpha \cdot t) \quad (8.5)$$

Wird Gleichung 8.5 nach t aufgelöst und in Gleichung 8.4 eingesetzt, ergibt sich die Geschwindigkeit in Abhängigkeit der Position aus:

$$v(Y) = \alpha \cdot Y$$

Aufgrund des in Gleichung 8.1 beschriebenen Zusammenhangs zwischen Schichtdicke und Geschwindigkeit ist der Verlauf der Schichtdicke über der Position zwar streng genommen immer noch nicht linear, eine solche Annahme führt aber dennoch zu einem akzeptablen Ergebnis. Wie in Abbildung

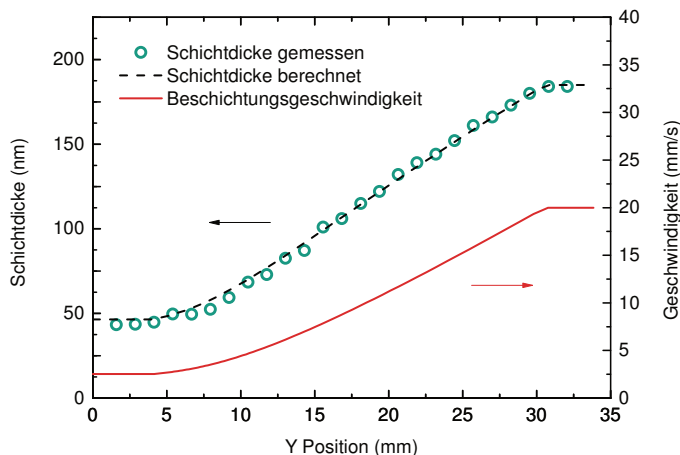


Abbildung 8.2: Berechnetes und gemessenes Schichtdickenprofil bei exponentieller Applikator-Beschleunigung.

8.2 zu sehen ist, verläuft das Schichtdickenprofil einer P3HT:PC₆₁BM-Schicht, bei exponentieller Beschleunigung des Applikators, linear. Auch hier stimmen wieder die gemessenen und berechneten Werte in guter Näherung überein. Um die Homogenität der Schicht in den Randbereichen zu verbessern, wurde zudem die Geschwindigkeit des Applikators vor und nach dem Beschleunigungsvorgang über eine Distanz von 4 mm konstant gehalten.

8.2 Organische Solarzellen mit keilförmiger Absorberschicht

Der folgende Abschnitt beschreibt, wie das zuvor vorgestellte Verfahren zur Herstellung organischer Solarzellen mit keilförmigen Absorberschichten eingesetzt werden kann.

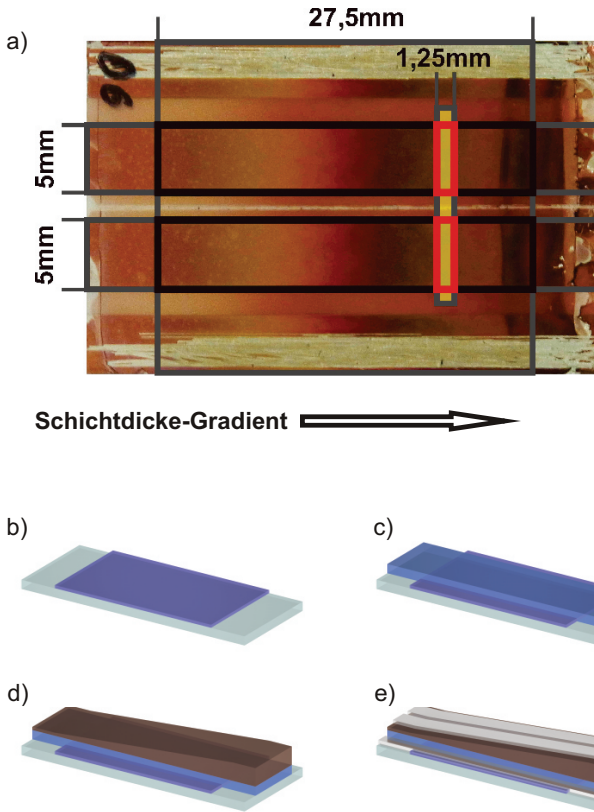


Abbildung 8.3: (a) Solarzelle im Keil-Layout in der Draufsicht. Die aktiven Flächen sind mit schwarzen Rahmen markiert. Die rot markierten Bereiche werden bei der Charakterisierung durch eine Schlitzblende beleuchtet. Die Veränderung der Farbe des Absorbers kann auf Dünnschichtinterferenzen im Bauteil zurückgeführt werden. Solarzellenherstellung im Keil-Layout: (b) Die ITO-Elektrode wird in einem photolithographischen Prozess strukturiert, (c) eine PEDOT:PSS-Schicht wird aufgeschleudert, (d) die keilförmige Absorberschicht wird mittels Meniskusbeschichtung appliziert, (e) die Metallelektrode wird im Vakuum aufgedampft.

Probenpräparation

Die Herstellung erfolgte in der in Abbildung 8.3 dargestellten Probengeometrie. Auf einem Substrat befinden sich dabei zwei Solarzellen mit einer aktiven Flächen von jeweils $27,5 \times 5 \text{ mm}^2$. Die aktiven Flächen werden dabei über die Schnittfläche zwischen einer 27,5 mm breiten ITO-Elektrode und einem 5 mm breiten Metallkontakt definiert. Der laterale Stromtransport der ITO-Elektrode wird durch parallel zur *Top*-Elektrode verlaufende Metallstreifen unterstützt. Die beiden Solarzellen sind spiegelbildlich zur Längsachse des Substrates ausgerichtet. Dies erhöht die Aussagekraft der Ergebnisse pro Substrat, da etwaige Defekte oder Unregelmäßigkeiten im Film durch den Vergleich der Messwerte erkannt werden können.

Die einzelnen Herstellungsschritte sind in Abbildung 8.3b-e dargestellt. Die Substrate aus ITO-beschichtetem Glas wurden auf eine Größe von $37,5 \times 25 \text{ mm}$ zurechtgeschnitten und die ITO-Elektrode in einem photolithographischen Prozess strukturiert. Anschließend erfolgte in einem Ultraschallbecken eine 15-minütige Reinigung mit Aceton und 2-Propanol. Um letzte organische Rückstände zu entfernen und die Benetzung von PEDOT:PSS zu verbessern, wurden die Substrate für 2 Minuten einem Sauerstoffplasma ausgesetzt. 90 μl PEDOT:PSS (Clevios VPAI4083 : H_2O , im Verhältnis 1:1) wurde unter ambienten Bedingungen auf das Substrat pipettiert und bei 4000 rpm eine 20 nm dicke PEDOT:PSS-Schicht aufgeschleudert. Anschließend erfolgte die Trocknung der PEDOT:PSS-Schicht auf einer Heizplatte für 20 Minuten bei 120 °C. Die keilförmigen Absorberschichten wurden mittels Meniskusbeschichtung appliziert und eine *Top*-Elektrode aus 20 nm Kalzium und 200 nm Aluminium im Vakuum aufgedampft.

Charakterisierung

Zur Charakterisierung der Solarzellen wurde der in Abbildung 8.4 dargestellte Messhalter entworfen. Die Solarzelle wurde mittels vergoldeter Federkontaktstifte elektrisch kontaktiert und konnte mit einem Lineartisch unter der Schlitzblende bewegt werden. Wie in Abbildung 8.3 gezeigt, wird durch die Schlitzblende lediglich ein 1,25 mm breiter Streifen der aktiven Fläche beleuchtet. Die zur Stromentstehung beitragende Fläche

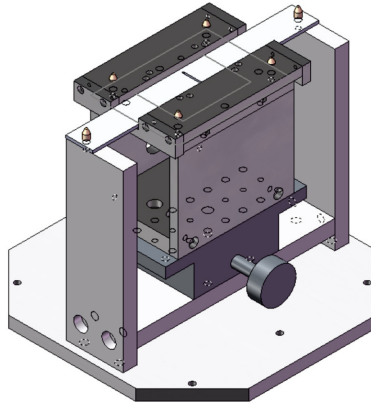


Abbildung 8.4: Messhalter zur ortsaufgelösten Photostrommessung von Solarzellen mit keilförmiger Absorberschicht.

reduziert sich dadurch von $137,5 \text{ mm}^2$ auf $6,25 \text{ mm}^2$. Zur ortsaufgelösten Bestimmung der Stromdichte wurde das Substrat nach jeder Messung um einen Millimeter verfahren und somit die gesamte aktive Fläche Schritt für Schritt vermessen. Der sprunghafte Anstieg der Stromdichte beim Übergang auf die ITO-Elektrode vereinfacht die spätere Zuordnung der Position auf der Solarzelle. Zuletzt wird die positionsabhängige Schichtdicke mit einem Profilometer bestimmt. Somit erhält man zu jeder Schichtdicke die entsprechende Kurzschlussstromdichte.

8.2.1 P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen

Zunächst wurde das Materialsystem P3HT:PC₆₁BM analysiert. Dieses Materialsystem wurde in der Vergangenheit intensiv untersucht. Es eignet sich daher sehr gut um das Verfahren zu bewerten. Für P3HT ist bekannt, dass die Absorption mit zunehmender Kristallinität erhöht wird. Der Grad an Kristallinität hängt unter anderem vom gewählten Lösemittel, der Trocknungsgeschwindigkeit, der Trocknungsumgebung sowie von Temperatur und Dauer der thermischen Nachbehandlung ab [117–119]. Um den Einfluss der Beschichtung auf die Funktionsweise des Bauteils abschätzen

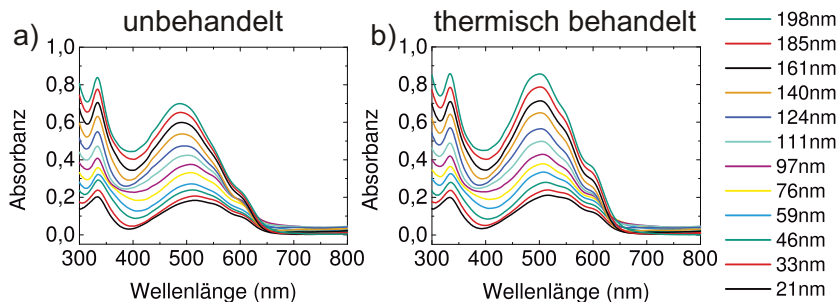


Abbildung 8.5: Absorbanz von P3HT:PC₆₁BM-Schichten verschiedener Dicken: (a) vor und (b) nach einer thermischen Behandlung für 6 Minuten bei 160 °C.

zu können, wurde die Absorbanz eines P3HT:PC₆₁BM-Keils auf Glas vor sowie nach einer thermischen Nachbehandlung (160 °C, 6 Minuten) gemessen. Abbildung 8.5 zeigt die Absorbanz verschiedener Schichtdicken. Ohne Nachbehandlung sinkt das zweite Absorbanzmaximum, das dem P3HT zuzuordnen ist, bei Schichtdicken über 100 nm gegenüber dem ersten Maximum deutlich ab. Bei der thermisch nachbehandelten Schicht ist dieses Verhalten nicht zu erkennen. Daraus kann geschlossen werden, dass sich durch die thermische Nachbehandlung auf dem gesamten Substrat ein einheitlicher Grad an Kristallisation einstellt und somit der Einfluss der Schichtdicke auf die Kristallinität vernachlässigt werden kann.

Im Folgenden wurden Solarzellen mit keilförmiger Absorberschicht aus P3HT:PC₆₁BM hergestellt. Dazu wurde P3HT:PC₆₁BM in einem Mischungsverhältnis von 1:0,9 und einer Konzentration von 40 mg/ml in Chlorbenzol gelöst und mit einer von 1 mm/s exponentiell auf 20 mm/s beschleunigten Beschichtungsgeschwindigkeit abgeschieden. Zur Charakterisierung wird die Solarzelle durch eine Schlitzblende an verschiedenen Positionen beleuchtet und jeweils die jU-Kennlinie aufgenommen (siehe Abbildung 8.6a). Zum Vergleich wurde auch die jU-Kennlinie der vollständig bestrahlten Solarzelle gemessen. Es zeigt sich, dass die Kennlinien einer unterstrahlten aktiven Fläche eine reduzierte Leerlaufspannung aufweisen. Der Grund dafür liegt in der Überlagerung des Photostroms mit dem Dunkelstrom einer 22-fach größeren Fläche. Dieser Zusammenhang kann

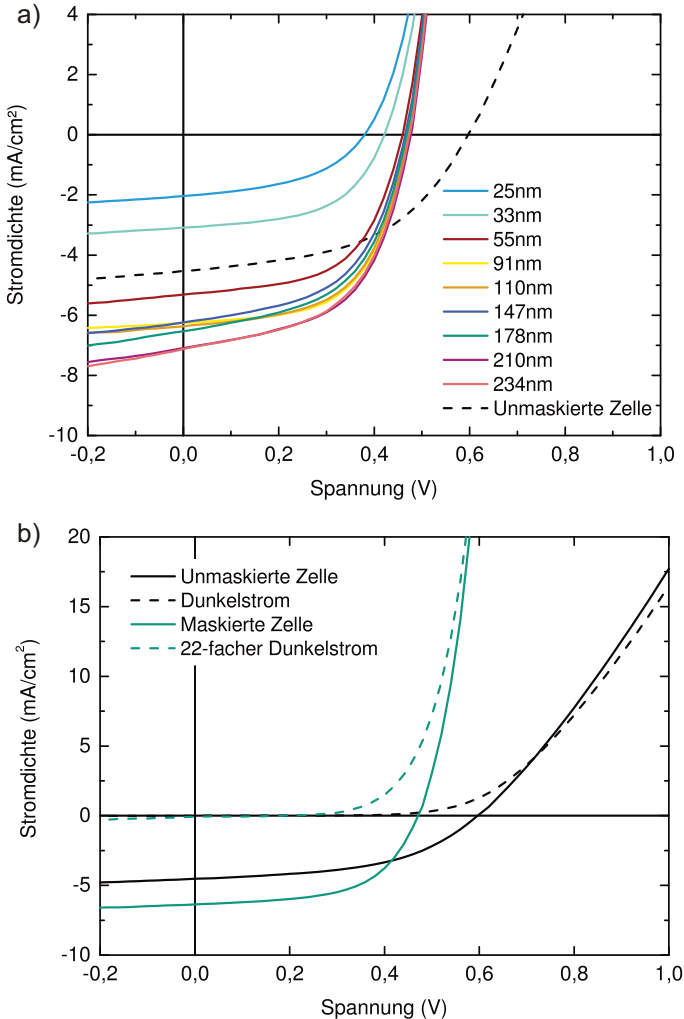


Abbildung 8.6: (a) Ortsaufgelöst gemessene jU -Kennlinien einer Solarzelle mit keilförmiger P3HT:PC₆₁BM-Schicht. Die nachträgliche Messung des Schichtdickenprofils ermöglicht die Zuordnung der jeweiligen Schichtdicke. (b) jU -Kennlinie einer maskierten und unmaskierten Solarzelle mit keilförmiger P3HT:PC₆₁BM-Schicht. Durch die Multiplikation des Dunkelstroms mit 22 (Verhältnis zwischen beleuchteter und gesamter aktiver Fläche) kann der Grund für die geringere Leerlaufspannung veranschaulicht werden.

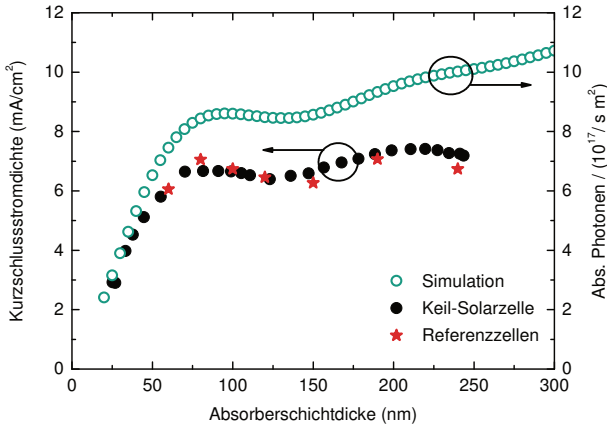


Abbildung 8.7: Schichtdickenabhängige Kurzschlussstromdichten (gefüllte Kreise) einer Solarzelle mit keilförmiger P3HT:PC₆₁BM-Schicht und berechnete Rate der in der aktiven Schicht absorbierten Photonen (offene Kreise). Als Referenz sind die Kurzschlussstromdichten von Einzel-Solarzellen im Standard-Layout mit unterschiedlichen Absorberschichtdicken aufgetragen (Sterne).

veranschaulicht werden, wenn man, wie in Abbildung 8.6b zu sehen, den Dunkelstrom der gesamten Fläche mit 22 multipliziert und zusammen mit der Kennlinie einer maskierten Zelle aufträgt. Daher kann durch die Messung der keilförmigen Schichten keine Aussage über die Leerlaufspannung getroffen werden. Da die Leerlaufspannung jedoch ohnehin nur eine zu vernachlässigende Abhängigkeit von der Schichtdicke aufweist, ist dieser Umstand für die Optimierung der Absorberschichtdicke nicht weiter von Bedeutung [120].

Die wichtigste Größe bei der Schichtdickenoptimierung der Absorberschicht ist die Kurzschlussstromdichte. Grundsätzlich gilt, dass in einer dickeren Schicht mehr Photonen absorbiert und somit auch mehr Ladungsträger generiert werden. Dies ändert sich jedoch, wenn Dünnschichtinterferenzen im Bauteil auftreten. Durch konstruktive und destruktive Überlagerungen

des einfallenden Lichts kommt es mit zunehmender Schichtdicke zu alternierenden Absorptionsmaxima. Zudem führt eine steigende Schichtdicke zu einer erhöhten Rekombination und damit zu einer Minderung der Kurzschlussstromdichte. Die Konsequenz der Überlagerung dieser gegenläufigen Effekte ist für jedes Absorbermaterial unterschiedlich und hängt stark von der Morphologie sowie der Ladungsträgermobilität ab. Da die Dunkelkennlinie bei $V=0$ den Nullpunkt schneidet, kann die Kurzschlussstromdichte einer Solarzelle bestimmt werden, ohne dass sie der unbeleuchtete Teil beeinflusst. In Abbildung 8.7 sind die Kurzschlussstromdichten über der Schichtdicke aufgetragen. Ein erstes Maximum ist bei ca. 100 nm zu erkennen. Das zweite Maximum liegt im Bereich zwischen 200 und 220 nm. Diese Beobachtungen decken sich mit den bereits publizierten Erkenntnissen in der Literatur [121, 122]. Um die Werte zu verifizieren, wurden Solarzellen im Layout 1 (siehe Abbildung 3.2) mit verschiedenen Schichtdicken gebaut und vermessen. Die Kurzschlussstromdichten folgen in guter Näherung dem Verlauf der am Keil gemessenen Werte und bestätigen somit diese Ergebnisse. Zusätzlich wurde mithilfe der Transfer-Matrix-Methode die Anzahl der in der P3HT:PC₆₁BM-Schicht absorbierten Photonen simuliert. Die Werte für den realen und imaginären Brechungsindex n und k wurden der Literatur entnommen [40]. Es zeigt sich, dass der simulierte Verlauf der absorbierten Photonen und der gemessene Verlauf der Kurzschlussstromdichte bis zu einer Schichtdicke von 220 nm qualitativ gut übereinstimmen. Wird eine Dicke von 220 nm überschritten, fällt die Stromdichte trotz einer steigenden Anzahl absorbierten Photonen ab. Dies liegt vermutlich an den bereits erwähnten Rekombinationsverlusten in dicken Absorberschichten.

Die Dünnschichtinterferenzen zeigen sich ebenfalls in der Analyse der externen Quanteneffizienz. Da die Messung unter ambienten Bedingungen durchgeführt werden musste, wurde die Solarzelle zunächst unter inerten Bedingungen mit Zwei-Komponenten-Kleber (Endfest 300, Firma UHU) und einem Deckglas verkapselt. Da die Quanteneffizienz organischer Materialien im Bereich sehr kleiner Strahlungsintensitäten ein nichtlineares Verhalten aufweisen kann, wurde die Solarzelle während der Messung zusätzlich mit einer Halogenlampe bestrahlt [123]. Deren Bestrahlungsintensität wurde so eingestellt, dass die Solarzelle den zuvor mit dem Solarsimulator ermittelten Kurzschlussstrom lieferte. Abbildung 8.8 zeigt die externe Quanteneffizienz im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 700 nm für Absorber-Schichtdicken zwischen 31 nm und 198 nm. Sowohl die ma-

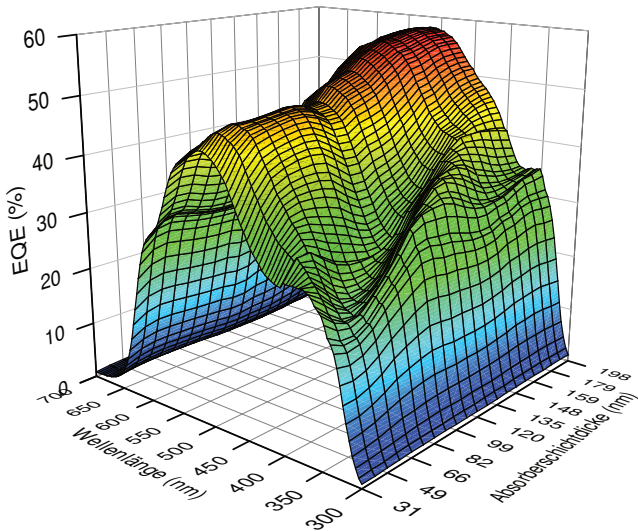


Abbildung 8.8: Externe Quanteneffizienz einer P3HT:PC₆₁BM-Solarzelle in Abhängigkeit der Absorberschichtdicke.

ximale Quanteneffizienz von P3HT bei etwa 500 nm als auch die maximale Quanteneffizienz von PC₆₁BM bei 330 nm werden durch Dünnschichtinterferenzen modifiziert.

8.2.2 PCDTBT:PC₇₁BM-Solarzellen

Da die Charakterisierung der P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen mit keilförmiger Absorberschicht belastbare Werte lieferte, wurde das Verfahren auch auf andere Absorbermaterialien angewendet. Für das Materialsystem Poly[N-90 0-hepta-decanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(40,70-di-2-thienyl-20,10,30-benzothiadiazole)] (PCDTBT, Firma Konarka) gemischt mit [6,6]-Phenyl C₇₁-butyric acid methyl ester (PC₇₁BM, Firma Solenne, 99%) wurden Wirkungsgrade von über 6% berichtet [124, 125]. Zudem zeichnet sich das Material durch eine hohe Temperatur- und Sauerstoffstabilität aus [126]. Zunächst wurden Solarzellen mit keilförmiger Absorberschicht wie folgt hergestellt: PCDTBT:PC₇₁BM wurde mit einem Mischungsverhältnis von 1:4 und einer Konzentration von 25 mg/ml in Chlorbenzol gelöst und mit einer von 2mm/s exponentiell auf 20 mm/s beschleunigten Beschichtungsgeschwindigkeit abgeschieden. In Abbildung 8.9 ist die gemessene Kurzschlussstromdichte und die simulierte Anzahl der absorbierten Photonen über der Schichtdicke aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass sowohl die Anzahl absorbierten Photonen als auch die Kurzschlussstromdichte bei einer Schichtdicke von ca. 70 nm ein Maximum aufweisen. Im Gegensatz zur Anzahl absorbierten Photonen sinkt die Kurzschlussstromdichte mit zunehmender Schichtdicke jedoch deutlich ab. Das zweite Maximum der Kurzschlussstromdichte bei ca. 160 nm ist nur schwach ausgeprägt. Im Gegensatz zu P3HT:PC₆₁BM liegt es zudem leicht versetzt zum simulierten Maximum der absorbierten Photonen. Die Abnahme der Kurzschlussstromdichte kann mit der Zunahme von Rekombinationsverlusten durch eine geringere Ladungsträgermobilität in der aktiven Schicht erklärt werden [127]. Aus dieser Beobachtung folgt, dass sich PCDTBT:PC₇₁BM nicht für die Herstellung effizienter Solarzellen mit einer Absorberschichtdicke über 100 nm eignet.

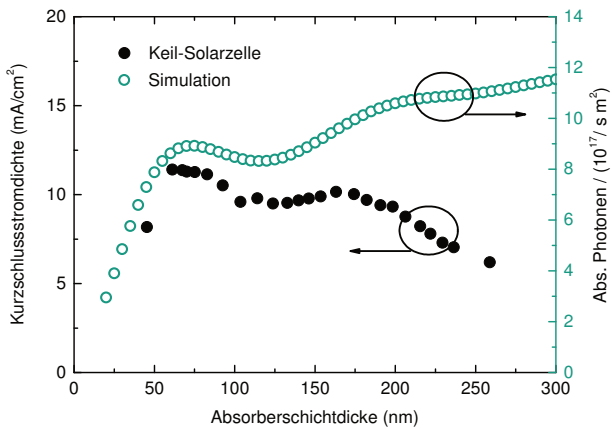


Abbildung 8.9: Verlauf der Kurzschlussstromdichten (gefüllte Kreise) einer Solarzelle mit keilförmiger PCDTBT:PC₇₁BM-Schicht und der berechneten Rate der absorbierten Photonen über der Absorberschichtdicke.

8.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde ein Verfahren zur Herstellung von Solarzellen mit einer flüssigprozessierten keilförmigen Absorberschicht vorgestellt. Die Applikation der Absorberschicht erfolgte durch Meniskusbeschichtung. Durch die exponentielle Beschleunigung des Applikators während des Beschichtungsvorgangs konnte eine linear zunehmende Absorberschichtdicke erreicht werden. Die orts aufgelöste Charakterisierung der Solarzelle ermöglichte die Zuordnung der Kurzschlussströme zu den entsprechenden Absorberschichtdicken. Für P3HT:PC₆₁BM konnten besonders effiziente Schichtdicken bei 100 nm und 220 nm identifiziert werden. Aus dem Absorptionsverhalten der keilförmigen Schicht konnten Rückschlüsse auf das Kristallisationsverhalten einer P3HT:PC₆₁BM-Schicht in Abhängigkeit der Dicke gezogen werden. Zudem konnte der von der Absorberschichtdicke abhängige Verlauf der externen Quanteneffizienz einer P3HT:PC₆₁BM-Solarzelle analysiert werden. Die Übertragbarkeit des Verfahrens auf weitere Materialsysteme wurde an PCDTBT:PC₇₁BM-Solarzellen nachgewiesen. Dabei stellte sich heraus, dass die optimale Schichtdicke von PCDTBT:PC₇₁BM bei ca. 70 nm liegt und die Effizienz der Solarzelle bei Schichtdicken über 100 nm stark abnimmt.

Das vorgestellte Verfahren zur Applikation einer keilförmigen Schicht ist jedoch nicht nur auf die Anwendung in organischen Solarzellen beschränkt. So konnte das Verfahren bereits erfolgreich zur Schichtdickenoptimierung von Emissionsschichten und Ladungsträgertransportschichten in organischen Leuchtdioden eingesetzt werden [128]. Teile dieses Kapitels wurden in [129] veröffentlicht.

9 Flüssigprozessierte organische Solarzellen auf PET-Folie

Die Möglichkeit, mechanisch flexible Solarzellen mit konventionellen Druck- und Beschichtungsverfahren großflächig herstellen zu können, wird stets als zentraler Vorteil dieser Technologie beworben. In der Literatur liegt der Fokus der aktuellen Forschung jedoch meist auf der Verbesserung des Wirkungsgrades. Die besten Wirkungsgrade wurden bisher auf starren Glassubstraten mit vakuumprozessierten Elektroden erreicht. Um das volle Potential organischer Solarzellen auszuschöpfen, ist es zwingend notwendig, sie mechanisch flexibel und druckbar zu machen. Um dieses Ziel zu erreichen, gibt es bereits einige Ansätze: Die Herstellung einer *Top*-Elektrode kann beispielsweise durch eine flächige Beschichtung mit Silbernanopartikeln erfolgen. Als *Bottom*-Elektrode werden meist Metallgitter mittels Sieb- oder InkJet-Druck auf das PET-Substrat aufgebracht und mit einer entsprechend dicken PEDOT:PSS-Schicht planarisiert [130–132]. Dieser Ansatz birgt jedoch den Nachteil, dass die Solarzelle durch das Träger-substrat und eine vergleichsweise dicke PEDOT:PSS-Schicht beleuchtet werden muss. Dies reduziert die Lichtausbeute und somit den von der Solarzelle gelieferten Strom. In der vorliegenden Arbeit werden die Solarzellen daher mit opaker *Bottom*-Elektrode und transparenter *Top*-Elektrode hergestellt.

Dieses Kapitel zeigt, wie durch die Integration der in Abschnitt 5.1 und Abschnitt 7.2 entwickelten Elektrodensysteme vollständig flüssigprozessierte, mechanisch flexible organische Solarzellen hergestellt werden können. Als Absorbermaterialien wurden die hocheffizienten Donatorpolymere Poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b0]dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]] (PTB7, Firma 1-Material) und Poly[[2,60-4,8-di(5-ethylhexylthienyl)benzo[1,2-b;3,3-b]dithiophene][3-fluoro-2[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b] thio-

phenediy]] (PBDTT-FTTE, Firma 1-Material, Produktname: PCE-10) in Kombination mit PC₇₁BM verwendet. Die optimalen Prozessparameter wurden mit dem in Abschnitt 8.1 vorgestellten Verfahren ermittelt. Abschnitt 9.1 befasst sich zunächst mit dem Herstellungsprozess und dem Einfluss von thermischer Belastung auf den Absorber. In Abschnitt 9.2 wird die Auswirkung mechanischer Belastung auf das Betriebsverhalten einer flexiblen Solarzelle analysiert.

9.1 Herstellung flüssigprozessierter Solarzellen

Wie bereits in Abschnitt 2.3 erwähnt, werden die Anforderungen an eine transparente *Top*-Elektrode in erster Linie durch die Probengeometrie bestimmt. Um das Verfahren auf einen Industrieprozess übertragen zu können, wurde beim Entwurf darauf geachtet, dass die Solarzelle in ihren Ausmaßen einer Subzelle in einem monolithisch verschalteten Modul mit einer Zellbreite von 5 mm und einem Verschaltungsbereich von 2 mm entspricht. Auf jedem Substrat befinden sich zwei Solarzellen. Die Größe der Solarzellen wird durch die Schnittflächen von zwei parallel verlaufenden 5 mm breiten Silberstreifen und einer 8 mm breiten PEDOT:PSS/AgNW-Elektrode definiert. Daraus ergeben sich pro Substrat zwei aktive Flächen von jeweils 40 mm².

Probenpräparation

Die Herstellung der Solarzellen ist in Abbildung 9.1 schematisch dargestellt. Zunächst wurden die PET-Substrate mit einer Schere auf ein Maß von 75 × 25 mm² zugeschnitten und in einem dreistufigen Reinigungsprozess im Ultraschallbecken für jeweils 15 Minuten mit Aceton, 2-Propanol und Methanol gereinigt. Um die Kontamination der PET-Substrate mit Staubpartikeln zu minimieren, wurde die Silberelektrode unmittelbar nach der Reinigung mit dem in Abschnitt 5.1 beschriebenen Prozess appliziert. Anschließend wurde die MOD-Silberschicht in einem photolithographischen Prozess mit einer wässrigen Eisen(III)-nitrat-Lösung strukturiert. Zur weiteren Prozessierung wurden die Substrate in

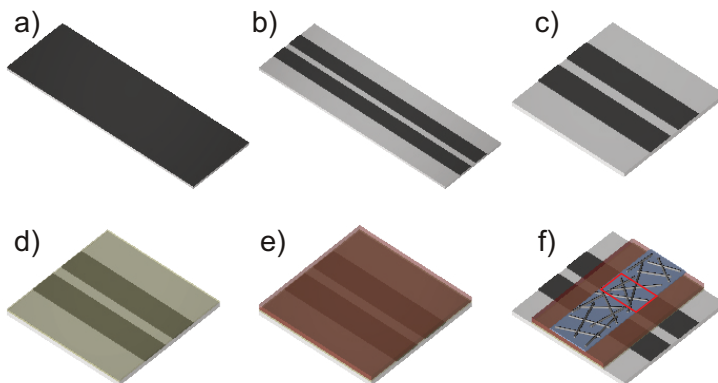


Abbildung 9.1: Herstellung einer flüssigprozessierten Solarzelle: (a) Ein $75 \times 25 \text{ mm}^2$ großes PET-Substrat wird mit Silbertinte beschichtet und die Silberschicht versintert, (b) die Silberschicht wird in einem photolithographischen Prozess strukturiert, (c) das Substrat wird in drei $25 \times 25 \text{ mm}^2$ große Stücke zerteilt, (d) ZnO-Nanopartikel werden aufgeschleudert, (e) die Absorberschicht wird abgeschieden, (f) die PEDOT:PSS/AgNW-Elektrode wird appliziert und die Silberelektrode freigelegt. Auf einem Substrat befinden sich zwei Solarzellen mit einer aktiven Fläche (rot markiert) von jeweils 40 mm^2 .

Donatormaterial	U_{OC} (mV)	j_{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
PTB7 (80 °C)	711	15,4	58,7	6,4
PTB7 (110 °C)	721	15,0	57,9	6,2
PBDTT-FTTE (80 °C)	789	17,5	55,2	7,6
PBDTT-FTTE (110 °C)	797	16,9	55,2	7,4

Tabelle 9.1: Einfluss der thermischen Nachbehandlung auf die photovoltaischen Kenngrößen von Solarzellen aus PTB7:PC₇₁BM oder PBDTT-FTTE:PC₇₁BM.

eine Handschuhbox eingeschleust. Um die Austrittsarbeit der Silberelektrode an das LUMO von PC₇₁BM anzupassen, wurde eine 35 nm dicke Schicht aus Zinkoxid-Nanopartikeln (Firma Nanograde, Dispersionsmedium 2-Propanol) bei 4000 rpm aufgeschleudert und bei 150 °C für 5 Minuten versintert. PTB7:PC₇₁BM wurde im Verhältnis 1:2 mit einer Feststoffkonzentration von 40 mg/ml in Chlorbenzol mit 5vol% 1,8-Diiodooktan (DIO, Firma Sigma Aldrich) gelöst. Eine 180 nm dicke Absorberschicht wurde bei 2000 rpm aufgeschleudert und für 15 Minuten bei 60 °C getrocknet. Die Zugabe des Additivs DIO führt dabei zu einer Verkleinerung der Materialdomänen. Dies erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass Exzitonen die Grenzfläche zwischen Polymer und Fulleren erreichen und dort dissoziieren [40, 133]. Die Solarzellen mit PBDTT-FTTE:PC₇₁BM wurden mit identischen Prozessparametern prozessiert. Um die *Top*-Elektrode definiert abscheiden zu können, wurde vor dem Aufschleudern der PEDOT:PSS-Schicht eine strukturierte Klebefolie auf das Substrat aufgebracht. PH1000 wurde mit 5vol% DMSO und 8vol% B20 versetzt und eine 200 nm dicke Schicht bei 1000 rpm aufgeschleudert. Die Trocknung der PEDOT:PSS-Schicht erfolgte für 5 Minuten bei 60 °C. Anschließend wurde die Formulierung AgNW-115 aus einer Dispersion in 2-Propanol auf das Substrat pipettiert und bei Raumtemperatur getrocknet. Um die thermische Belastung für die Absorberschicht möglichst gering zu halten, wurden die Silbernanodrähte lediglich bei 110 °C für 5 Minuten versintert. Als Referenzsystem diente eine Solarzelle auf ITO-beschichtetem PET mit einer aufgedampften Molybdänoxid (MoO₃)/Al-Elektrode.

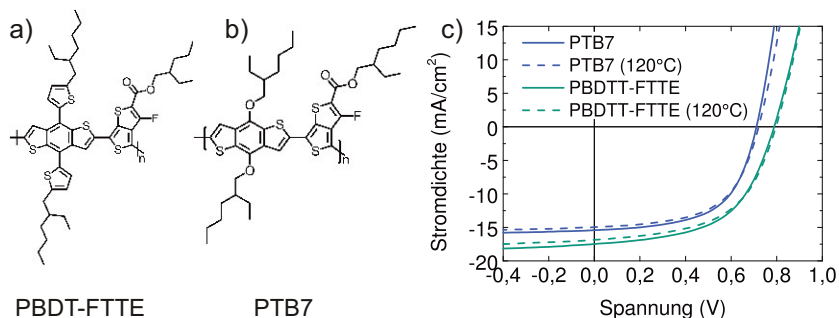


Abbildung 9.2: Molekülstruktur von (a) PBDTT-FTTE und (b) PTB7. (c) Einfluss einer thermischen Nachbehandlung (110 °C, 5 Minuten) auf die jU-Kennlinien invertierter PTB7:PC₇₁BM- und PBDTT-FTTE:PC₇₁BM-Solarzellen.

Ergebnisse und Diskussion

Wie in Abschnitt 7.2 beschrieben, kann die Leitfähigkeit der Silber-Nanodraht-Elektroden durch einen nachfolgenden Sinterprozess verbessert werden. Um zu verhindern, dass im Bauteil verbleibendes Wasser zu einer frühzeitigen Degradation führt, müssen die hygroskopischen PEDOT:PSS-Elektroden ebenfalls bei Temperaturen von über 100 °C getrocknet werden [134]. Dies macht sowohl bei der Verwendung einer Komposit-Elektrode als auch bei reinen Polymer-Elektroden eine thermische Nachbehandlung der Solarzellen erforderlich. Zunächst wurde daher der Einfluss der thermischen Belastung auf die Eigenschaften der Solarzellen untersucht. Dazu wurden Solarzellen in der Architektur ITO/ZnO/PTB7:PC₇₁BM/MoO₃/Al und ITO/ZnO/PBDTT-FTTE:PC₇₁BM/MoO₃/Al im Standard-Layout (siehe Abbildung 3.2) hergestellt und bei 80 °C und 110 °C für 5 Minuten auf einer Heizplatte erwärmt. Abbildung 9.2 zeigt die Auswirkungen der thermischen Belastung auf die j-U-Kennlinien der Solarzellen. Die entsprechenden photovoltaischen Kenngrößen sind in Tabelle 9.1 zusammengefasst. Durch die Temperatureinwirkung kommt es bei beiden Materialien zu einer leichten Reduktion der Kurzschlussstromdichte von 15,4 auf 15,0 mA/cm² bei PTB7:PC₇₁BM bzw. 17,5 auf 16,9 mA/cm² bei PBDTT-FTTE:PC₇₁BM. Für das Materialsystem PTB7:PC₇₁BM ist bekannt, dass es bei hohen

Temperaturen zu einer Entmischung von Donator und Akzeptor kommen kann. Die daraus resultierende Vergrößerung der Materialdomänen reduziert wiederum die Anzahl der dissoziierten Exzitonen und damit den von der Solarzelle gelieferten Strom. Somit könnte eine leichte Veränderung der Morphologie für den Rückgang der Stromdichte verantwortlich sein. Der leichte Anstieg der Leerlaufspannung von 711 auf 721 mV bei PTB7:PC₇₁BM bzw. von 789 auf 797 mV bei PBDTT-FTTE:PC₇₁BM kann als weiteres Indiz für eine Vergrößerung der Materialdomänen gewertet werden [135]. Der Füllfaktor bleibt im Rahmen der Messgenauigkeit weitgehend unverändert. Daraus resultiert eine geringfügige Reduktion des Wirkungsgrades von 6,4% auf 6,2% bei PTB7:PC₇₁BM bzw. 7,6% auf 7,4% bei PBDTT-FTTE:PC₇₁BM.

Hierauf aufbauend wurden vollständig flüssigprozessierte Solarzellen mit einer Absorberschicht aus PTB7:PC₇₁BM und PBDTT-FTTE:PC₇₁BM hergestellt. In Abbildung 9.3 sind die jU -Kennlinien der Solarzellen dargestellt. Die charakteristischen Kenngrößen sind in Tabelle 9.2 zusammengefasst. Vollständig flüssigprozessierte PTB7:PC₇₁BM-Solarzellen zeigen mit 727 mV (± 7 mV) eine Leerlaufspannung, die vergleichbar mit der Leerlaufspannung der Referenzzellen ist ($U_{OC} = 737$ mV ± 11 mV). Dies weist auf eine gut funktionierende energetische Anpassung der flüssigprozessierten Elektroden an das LUMO von PC₇₁BM bzw. das HOMO von PTB7 hin. Der Füllfaktor $FF = 53\% \pm 1\%$ und die Kurzschlussstromdichte $j_{SC} = 10,7$ mA $\pm 0,7$ mA liegen leicht unter den Werten der Referenzzellen ($FF = 56\% \pm 1\%$, $j_{SC} = 11,6$ mA $\pm 0,2$ mA). Die Gründe hierfür finden sich zum einen in der inerten Prozessierung der Silbernanodrähte und einer damit einhergehenden reduzierten Leitfähigkeit. Zum anderen führt die prozesstechnisch erforderliche Strukturierung mit Klebefolie im Vergleich zu dem in Abschnitt 7.2.2 beschriebenen Rakelprozess zu einer deutlich inhomogeneren Verteilung der Silbernanodrähte. Die Wirkungsgrade der flüssigprozessierten Solarzellen liegen dennoch mit $4,1\% \pm 0,1\%$ (maximal 4,3%) nur knapp unter denen der Solarzellen mit vakuumprozessierten Elektroden. Um die Universalität dieses Konzeptes zu demonstrieren, wurde PTB7 durch das effizientere Donatorpolymer PBDTT-FTTE ersetzt. Dies ermöglichte die Herstellung vollständig flüssigprozessierter und mechanisch flexibler Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von bis zu 4,8%.

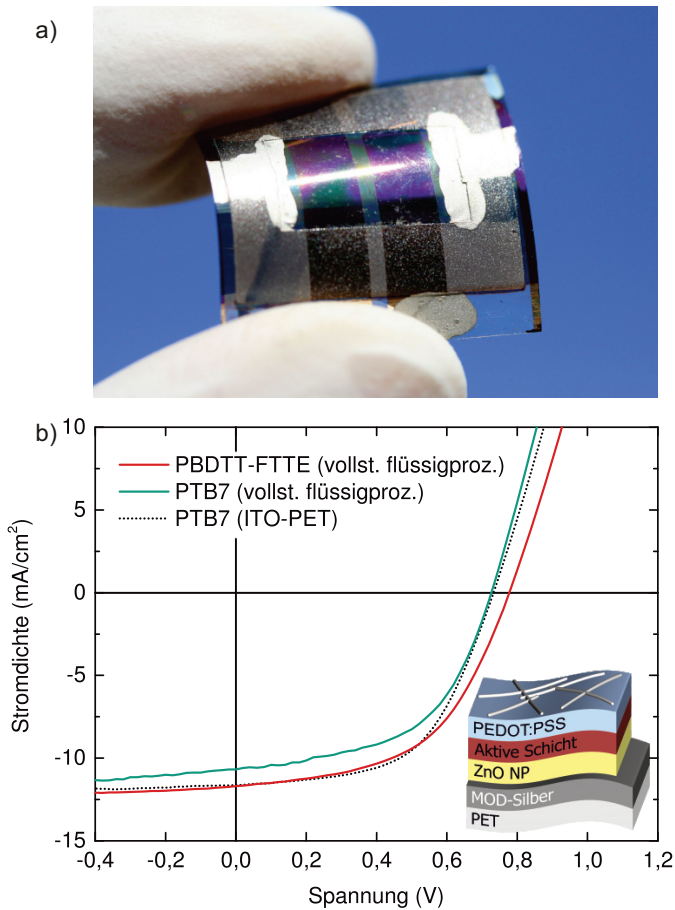


Abbildung 9.3: (a) Bild einer vollständig flüssigprozessierten organischen Solarzelle auf PET-Folie. (b) jU -Kennlinien flüssigprozessierter PTB7:PC₇₁BM- und PBDTT-FTTE:PC₇₁BM-Solarzellen sowie einer PTB7:PC₇₁BM-Referenzzelle mit vakuumprozessierten ITO- und MoO₃/Al-Elektroden.

Donator-Material	U_{OC} (mV)	j_{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
PTB7 (vollst. flüssigproz.)	727	10,7	53	4,1
PTB7 (ITO-PET)	737	11,6	56	4,7
PBDTT-FTTE (vollst. flüssigproz.)	780	11,4	52	4,6

Tabelle 9.2: Photovoltaische Kenngrößen vollständig flüssigprozessierter und mechanisch flexibler PTB7:PC₇₁BM- und PBDTT-FTTE:PC₇₁BM-Solarzellen sowie von Referenzzellen mit vakuumprozessierten ITO- und MoO₃/Al-Elektroden.

9.2 Betriebsverhalten unter Zugspannung

Die hohe mechanische Flexibilität organischer Solarzellen wird in zahlreichen Veröffentlichungen als einer der zentralen Vorteile dieser Technologie beschrieben. Dennoch ist über die Auswirkungen von mechanischer Belastung auf das Betriebsverhalten einer organischen Solarzelle bislang wenig bekannt. Die Zugfestigkeit kann bei einem auf Biegung beanspruchten Bauteil als versagensrelevanter Parameter gesehen werden [73]. Die Ursachen für eine hohe Zugbelastung im Betrieb sind vielfältig und reichen von kleinen Biegeradien bei einer Lamination auf stark gekrümmten Oberflächen bis hin zu Vorspannung und Windlast bei Solar-Sonnensegeln. In der vorliegenden Arbeit wurde daher der Einfluss von Zugspannung auf die Solarzellenparameter einer organischen Solarzelle im Betrieb gemessen und die Ursache der mechanischen Degradation einzelnen Komponenten zugeordnet. Bei der Versuchsplanung ist zu beachten, dass der Einfluss der Zugbelastung auf die laterale Leitfähigkeit einer Elektrode stark von der Richtung der Belastung abhängt [72]. Je nach Belastungsrichtung kann sich der Verlauf von Rissen quer oder längs zur Stromtransportrichtung ausbilden und somit den relevanten Widerstand entweder sehr stark oder nur geringfügig beeinträchtigen. Bei den Belastungstests in Abschnitt 5.2 und Abschnitt 7.2.3 konnte gezeigt werden, dass die Rissbildung in den Elektroden ausschließlich quer zur Richtung der Zugspannung erfolgt.

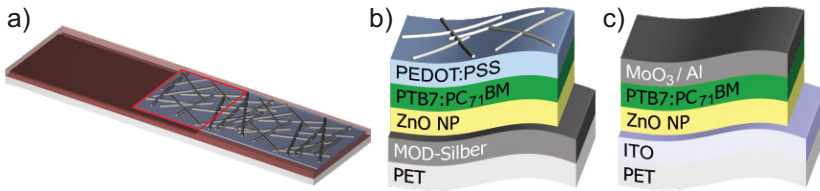


Abbildung 9.4: (a) Für den Zugversuch wurden die Solarzellen mit gegenüberliegenden Elektroden hergestellt (aktive Fläche rot markiert). Schematischer Aufbau (b) einer vollständig flüssigprozessierten Solarzelle und (c) einer Referenzzelle mit vakuumprozessierter ITO- und MoO_3/Al -Elektrode.

Um die Belastbarkeit einer organischen Solarzellen in diesem *Worst-Case*-Szenario zu testen, wurde die Zugspannung bei den folgenden Versuchen in Richtung der Stromführung angelegt.

Probenpräparation

Die aktive Fläche einer Solarzelle wurde bisher über die Schnittfläche zweier sich kreuzender Elektroden definiert. Bei einem Zugversuch würde dies jedoch zu einer unterschiedlichen Ausrichtung der Zugspannung in den Elektroden führen. Für diesen Versuch wurden die Solarzellen daher, wie in Abbildung 9.4a dargestellt, mit gegenüberliegenden Elektroden ausgeführt. Weil sich hierbei Fertigungstoleranzen direkt auf die Größe der aktiven Fläche auswirken, kann sie nur durch eine nachträgliche Vermessung mit einem kalibrierten Lichtmikroskop bestimmt werden. Dies ist jedoch nur bedingt möglich, da sich die Größe während des Zugversuchs aufgrund plastischer Verformung ändert. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, wurden zur Charakterisierung der Solarzellen der Kurzschlussstrom und die Ausgangsleistung verwendet. Abgesehen von der Strukturierung der Elektroden erfolgt die Applikation der einzelnen Schichten nach dem in Abschnitt 9.1 beschriebenen Herstellungsprozess und dem in Abbildung 9.4b dargestellten Aufbau. Für die Referenzsolarzelle wurde der in Abbildung 9.4c gezeigte Aufbau mit einer *Bottom*-Elektrode aus ITO ($R_S=60 \text{ } \Omega/\text{sq}$,

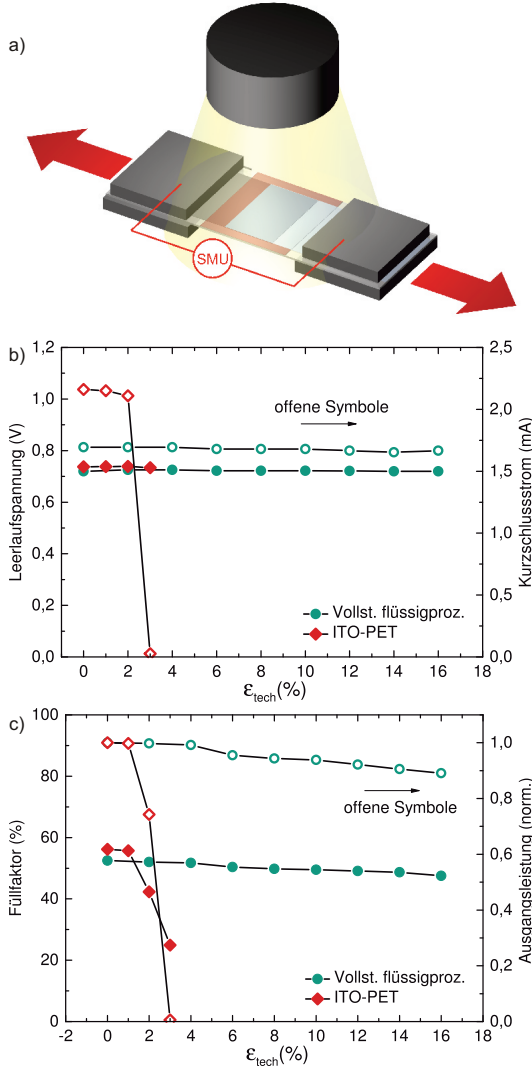


Abbildung 9.5: (a) Versuchsaufbau zur Bestimmung der Auswirkung von Zugspannung auf die Eigenschaften einer organischen Solarzelle. Auswirkungen der Dehnung auf (b) Leerlaufspannung und Kurzschlussstrom sowie (c) Füllfaktor und Ausgangsleistung.

$T_{400-700}=80\%$, Firma Sigma-Aldrich) und einer thermisch sublimierten MoO_3/Al Top-Elektrode gewählt.

Ergebnisse und Diskussion

Um die Auswirkung von Zugspannung auf die Leistungsabgabe (P_{out}) organischer Solarzellen zu untersuchen, wurden diese zunächst in einer Zugmaschine fixiert und während der Dehnungsphase fortlaufend unter einem Solarsimulator elektrisch charakterisiert (siehe Abbildung 9.5a). Die technische Dehnung wurde während des Zugversuchs sukzessiv von 0% auf 16% erhöht und dabei Messungen der IU-Kennlinie durchgeführt. Da die Ergebnisse aus den Zugversuchen in Abschnitt 7.2.3 ergaben, dass bei ITO-Elektroden bereits ab 1% Dehnung Schädigung auftritt, wurde die Schrittweite bei der Referenzsolarzelle von 2% auf 1% reduziert. Zur genaueren Analyse ist in Abbildung 9.5b-c der Verlauf der Solarzellen-Kenngrößen über der Dehnung aufgetragen. Sowohl der Kurzschlussstrom als auch die Leerlaufspannung der flüssigprozessierten Solarzelle bleiben im Rahmen der Messgenauigkeit (± 2 mV bzw. $\pm 0,1$ mA) über den gesamten Dehnungsbereich unverändert. Der Füllfaktor sinkt von 53% im ungedehnten Zustand auf 48% bei einer Dehnung von 16% ab. Die Verringerung des Füllfaktors pro 2% Dehnung beträgt im Durchschnitt 0,5%. Wird die Dehnung von 4% auf 6% erhöht, sinkt der Füllfaktor überdurchschnittlich stark von 51,7% auf 50,4%. Dieses Verhalten lässt sich auf das in Abschnitt 7.2.3 beobachtete Brechen der Silbernanodrähte zurückführen und ist somit der PEDOT:PSS/AgNW-Elektrode zuzuordnen. Die von der Solarzelle abgegebene Leistung reduziert sich in Folge des sinkenden Füllfaktors von 0,64 mW bei 0% Dehnung auf 0,57 mW bei 16% Dehnung. Somit liefert die Solarzelle auch bei einer Dehnung von 16% noch immer 89% der anfänglichen Leistung. Betrachtet man hingegen die Referenzsolarzelle, so bleibt auch bei dieser die Leerlaufspannung über den gesamten Messbereich konstant. Der Kurzschlussstrom reduziert sich bei 2% Dehnung von 2,16 mA auf 2,11 mA. Wird die Dehnung der Solarzelle auf 3% erhöht, fällt der Strom auf unter 0,1 mA ab und der Füllfaktor verringert sich auf 25%. Demzufolge sinkt die Ausgangsleistung der Referenzsolarzelle drastisch von anfänglich 0,88 mW auf 0,05 mW ab.

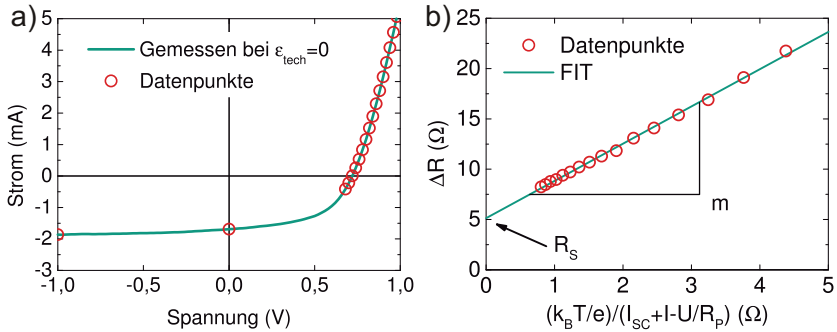


Abbildung 9.6: (a) IU-Kennlinie bei $\epsilon_{\text{tech}} = 0$ mit den für die Abschätzung des Serienwiderstands verwendeten Datenpunkten, (b) berechneter Verlauf von dU/dI in Durchlassrichtung; bei $(k_B T/e)/(I_{\text{sc}} + I - U/R_p) = 0$ entspricht dU/dI dem Serienwiderstand R_s der Solarzelle.

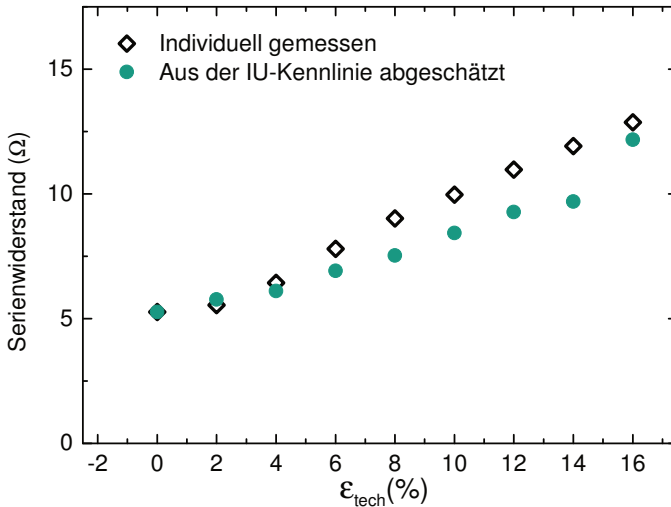


Abbildung 9.7: Aus der IU-Kennlinie abgeschätzter Serienwiderstand der vollständig flüssigprozessierten Solarzelle und Widerstand der individuell gemessenen Elektroden bei unterschiedlicher Dehnung.

Grundsätzlich kommen als Ursache für eine mechanische Degradation einer organischen Solarzelle sowohl die Delamination einzelner Schichten als auch die mechanische Zersetzung der Elektroden in Frage [71,136]. Eine optische Überprüfung der gedehnten Solarzellen mithilfe eines Lichtmikroskops lieferte jedoch keine Anzeichen für eine Delamination einzelner Schichten. Da auch der Kurzschlussstrom während des Dehnvorgangs nicht absinkt, kann Delamination als Ursache für die mechanische Degradation nur eine untergeordnete Rolle spielen. Die mechanische Zersetzung der Elektroden wirkt sich hingegen in erster Linie auf den lateralen Stromtransport und somit auf den Serienwiderstand einer Solarzelle aus. Um den Einfluss der Dehnung auf den Serienwiderstand der Solarzelle genauer zu untersuchen, wurde dieser mit

$$\frac{dU}{dI} \approx m \cdot \frac{k_B T / e}{I_{SC} + I - \frac{U}{R_P}} + R_S$$

aus den gemessenen IU-Kennlinien abgeschätzt [137]. Im Sperrbereich entspricht dU/dI in guter Näherung R_P und kann aus der Steigung der IU-Kennlinie bestimmt werden. Da auch der Kurzschlussstrom I_{SC} bekannt ist, kann dU/dI in Durchlassrichtung über $(k_B T / e) / (I_{SC} + I - U / R_P)$ aufgetragen und aus dem Schnittpunkt bestimmt werden. Dies ist in Abbildung 9.6 am Beispiel für $\varepsilon_{tech} = 0$ dargestellt. Der Serienwiderstand ergibt sich dabei aus dem Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der dU/dI -Achse. Somit kann aus den gemessenen IU-Kennlinien zu jeder Dehnung der entsprechende Serienwiderstand ermittelt werden. Um den Einfluss der Elektroden auf den Serienwiderstand zu analysieren, wurden zunächst die relative Widerstandsveränderungen der MOD-Silberschicht (aus Abschnitt 5.2) und der PEDOT:PSS/AgNW-Elektrode (aus Abschnitt 7.2.3) zu einer gemeinsamen relativen Widerstandsänderung aufsummiert. Um absolute Werte für den Widerstand der Elektroden zu erhalten, wurde $R_0 = R_S$ bei $\varepsilon_{tech} = 0$ angenommen. In Abbildung 9.7 sind die aus den IU-Kennlinien abgeschätzten Serienwiderstände und die aus der relativen Widerstandsänderung ermittelten Elektrodenwiderstände über der Dehnung aufgetragen. Es zeigt sich, dass der Serienwiderstand durch die relative Widerstandsänderung der Elektroden dominiert wird. Die Serienwiderstände der Solarzelle liegen dabei sogar leicht unter den individuell

ermittelten Elektrodenwiderständen. Dieses Verhalten demonstriert die gute Haftung der Schichten aufeinander [74].

9.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden vollständig flüssigprozessierte organische Solarzellen mit MOD-Silber- und PEDOT:PSS/AgNW-Elektroden auf einem flexiblen PET-Substrat entwickelt. Thermische Belastungstests bei 110 °C für 5 Minuten führten zu einer Reduktion von Strom und Spannung bei Solarzellen aus PTB7:PC₇₁BM und PBDTT-FTTE:PC₇₁BM. Mit PTB7:PC₇₁BM konnten Wirkungsgrade von bis zu 4,3%, mit PBDTT-FTTE:PC₇₁BM von bis zu 4,8% erreicht werden. Damit liegen die Wirkungsgrade der vollständig flüssigprozessierten Solarzellen nur leicht unter denen der Solarzellen mit vakuumprozessierten Elektroden. Die Auswirkungen mechanischer Belastung auf das Betriebsverhalten wurden durch *in-situ*-Aufnahmen der IU-Kennlinien unter Zugspannung analysiert. Flüssigprozessierte Solarzellen widerstehen einer Dehnung von bis zu 14%, während die Referenzzellen mit vakuumprozessierten Elektroden bereits ab einer Dehnung von 2% versagen.

10 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden Elektrodensysteme für flexible organische Solarzellen entwickelt und optoelektronisch untersucht. Der Fokus lag dabei auf einer Applikation aller funktionalen Schichten aus der Flüssigphase. Dies ermöglicht eine kosteneffektive Herstellung der Solarzellen mit großflächigen Druck- und Beschichtungsverfahren. Zudem wurde die mechanische Stabilität der Elektrodensysteme sowie der gesamten Solarzelle in Zugversuchen bestimmt.

Zur Substitution der im Vakuum aufgedampften Metallelektroden wurde eine flüssigprozessierte Silberschicht aus komplexbasierter Silbertinte entwickelt. Diese besitzt eine Rautiefe von nur 40 nm und bildet somit eine ideale Basis für die Applikation weiterer dünner Schichten. Der Flächenwiderstand der flüssigprozessierten 220 nm dicken Silberelektrode beträgt $0,3 \Omega/\text{sq}$. Durch Untersuchungen von FIB-Schnittkanten konnte eine mesoporöse Struktur an der Grenzfläche zum Substrat nachgewiesen werden. Während sich das Verhalten von flüssigprozessierten und vakuumprozessierten Silberschichten bei Zugversuchen nur unwesentlich unterscheidet, führt die mesoporöse Struktur bei zyklischen Biegeermüdungsversuchen zu einer Reduktion der strukturellen Steifigkeit und damit zu einer deutlichen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften.

Durch die Verwendung von NaCl konnten effiziente P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen mit Aluminium-Elektroden hergestellt werden. Die Funktionsweise der Kathode wurde mithilfe von REM-Aufnahmen und KPFM-Messungen analysiert. Dabei konnte eine energetische Anpassung der Kathode an das LUMO des Akzeptors durch die Entstehung einer Natrium-Aluminium-Legierung nachgewiesen werden.

Des Weiteren wurden transparente Elektroden aus lasergesinterten Silbergittern und Silbernanodrähten hergestellt. Ein effizienter Stromtransport aus den Maschenzwischenräumen in das Silbergitter konnte durch optimierte PEDOT:PSS-Formulierungen gewährleistet werden. Mit Elektroden aus lasergesinterten Silbergittern konnte eine Transmission $T_{400-700} = 84\%$ bei einem Flächenwiderstand von $20 \Omega/\text{sq}$ erreicht werden. Hybridelektroden aus Silbernanodrähten und hochleitfähigem PEDOT:PSS erreichten eine Transmission $T_{400-700} = 86\%$ bei einem Flächenwiderstand von $10,2 \Omega/\text{sq}$. Damit besitzen die flüssigprozessierten Elektroden eine höhere Transmission und einen niedrigeren Flächenwiderstand als eine vakuumprozessierte ITO-Elektrode auf PET-Folie. In Zugversuchen konnte zudem eine hohe mechanische Stabilität nachgewiesen werden.

Es wurde ein material- und zeiteffizientes Verfahren entwickelt, mit dem die Absorberschichtdicke anhand keilförmiger Schichten optimiert werden kann. Messungen ergaben effiziente Absorber-Schichtdicken für PCDTBT:PC₇₁BM-Solarzellen bei 70 nm und für P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen bei 100 nm und 220 nm. Das Verfahren konnte darüber hinaus erfolgreich für die Charakterisierung von PEDOT:PSS-Schichtdicken eingesetzt werden.

Die Integration der entwickelten Elektrodensysteme ermöglichte schließlich die Herstellung flexibler organischer Solarzellen komplett aus Lösung. Diese weisen Wirkungsgrade von bis 4,8% auf. In Zugversuchen wurde gezeigt, dass flüssigprozessierte Solarzellen selbst bei einer Dehnung von 16% noch 89% ihrer anfänglichen Leistung erreichen. Bei Solarzellen mit vakuumprozessierten Elektroden konnte hingegen bereits ab einer Dehnung von 3% keine nennenswerte Leistung mehr gemessen werden.

Die in dieser Arbeit entwickelte Bauteilarchitektur bietet eine ideale Plattform zur Herstellung vollständig flüssigprozessierter Solarzellen mit beliebigen Absorbermaterialien. Sowohl die *Bottom*-Elektrode aus MOD-Silber als auch die *Top*-Elektrode aus Silbernanodrähten und PEDOT:PSS bieten die Möglichkeit, unter ambienten Bedingungen mit großflächigen Druck- und Beschichtungsverfahren abgeschieden zu werden. Für eine großtechnische Produktion sind jedoch noch Entwicklungsarbeiten im Bereich der organischen Absorbermaterialien notwendig, um deren Wirkungsgrad und Stabilität weiter zu erhöhen.

Abbildungsverzeichnis

2.1	(a) Die sp_2 -Hybridorbitale des Ethenmoleküls (C_2H_4) spannen mit den Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen eine Ebene auf. Die dazu senkrecht stehenden $2p_z$ -Orbitale gehen eine π -Bindung ein. (b) Im Fall des 1,3-Butadien ist die π -Bindung nicht zwischen zwei Atomen lokalisiert und man spricht von einem π -System, das sich über das gesamte konjugierte Molekül erstreckt. (c) Energieniveaus der Molekülorbitale im Grundzustand und angeregten Zustand. Wechselwirken im Feststoff viele Orbitale miteinander, so bilden sich bandähnlich Zustandssammlungen (HOMO, LUMO) sowie eine Bandlücke (E_g) aus.	12
2.2	Spektrum eines Solarsimulators und Solare Spektren nach ASTM AM1.5 bei einem Lichteinfall unter einem Azimutwinkel von 37° . Der Zusatz <i>direct</i> steht dabei für direkte Sonnenstrahlung ohne Streuung in der Atmosphäre, während <i>global</i> sowohl Streulicht als auch den diffusen Lichteinfall berücksichtigt.	15
2.3	Das Ein-Dioden-Ersatzschaltbild beschreibt das elektrische Verhalten einer Solarzelle, wobei I_{ph} den Photostrom, D den Dunkelstrom, R_P den Parallelwiderstand und R_S den Serienwiderstand repräsentieren.	15
2.4	IU-Kennlinie einer Solarzelle mit allen relevanten Kenngrößen.	16
2.5	Typische Absorptionsspektren photoaktiver organischer Halbleiter (gemessen mit dem UV-VIS Spektrometer, auf 1 normiert).	18

- 2.6 (a) *Bulk-Heterojunction* und (b) Banddiagramm einer organischen Solarzelle. (1) Ein Photon wird im Donator absorbiert und dabei ein Elektron vom HOMO in das LUMO angeregt. (2) Die Ladungsträger sind in einem Exziton gebunden und diffundieren an die Grenzfläche zum Akzeptor. (3) Das Elektron geht auf das energetisch tiefer liegende LUMO des Akzeptors über und das Exziton wird über CT- und CS-States dissoziiert. (4) Die Ladungsträger diffundieren zu den entsprechenden Elektroden. Rekombination findet statt, wenn (5) kein Perkolationspfad von einer Domäne zur entsprechenden Elektrode existiert, (6) die Domänen zu groß sind und die Donator-Akzeptor-Grenzfläche nicht innerhalb von 10 nm erreicht wird oder (7) die Ladungsträger die falsche Elektrode erreichen. 19
- 2.7 Monolithisch verschaltetes Modul aus vier in Serie geschalteten organischen Solarzellen. 23
- 3.1 (a) Mit einem Glasschneider wird das Substrat auf eine Größe von $16 \times 16 \text{ mm}^2$ zurechtgeschnitten. (b) Die ITO-Elektrode wird in einem photolithographischen Prozess strukturiert. (c) Eine 25 nm dicke PEDOT:PSS-Schicht wird aufgeschleudert. (d) Die aktive Schicht wird appliziert. (e) Die aktive Schicht wird zur Kontaktierung der ITO-Elektrode mechanisch entfernt. (e) Der metallische Rückkontakt aus 20 nm Kalzium und 200 nm Aluminium wird durch eine Schattenmaske aufgedampft. Auf einem Substrat befinden sich 4 Solarzellen mit einer aktiven Fläche von jeweils $10,5 \text{ mm}^2$. Die aktive Fläche wird dabei durch den in (f) rot markierten Überlapp der Metall- und ITO-Elektroden definiert. 26
- 3.2 Schematische Darstellung der Meniskusbeschichtung. Zwischen Applikatorstab und Substrat formt sich ein Meniskus aus der zu beschichtenden Lösung. Durch die Bewegung des Applikators über das Substrat wird die Oberfläche beschichtet. 28

5.1	Zur Bestimmung der Haftung der Silberschicht auf flexibler PET-Folie wurden Biegetestes (a) mit und (b) ohne Haftvermittler durchgeführt. Dabei kann die Haftung durch den Einsatz von HDMS, TI PRIME und Acrylhaftvermittlern deutlich verbessert werden. (c) Die Verwendung von HDMS und TI PRIME führt jedoch auch zu Inhomogenitäten in der Silberschicht.	41
5.2	Flächenwiderstand und Leitfähigkeit von MOD-Silber in Abhängigkeit der Schichtdicke.	42
5.3	FIB-Schnittkante einer (a) 110 nm und (b) 220 nm dicken MOD-Silberschicht.	42
5.4	Topographische Konfokalmikroskop-Aufnahme der MOD-Silberelektrode.	44
5.5	Relative Widerstandsänderung von MOD-Silber in Abhängigkeit der Substrat-Dehnung. Aufgedampftes Silber und MOD-Silber zeigen einen ähnlichen Verlauf. Ab einer technischen Dehnung von etwa 8% kommt es zu einer Abweichung vom idealen Verlauf (gestrichelt). NP-Silber weist eine deutlich niedrigere Zugfestigkeit auf und zeigt bereits ab einer technischen Dehnung von etwa 4% einen starken Anstieg der relativen Widerstandsänderung.	45
5.6	REM-Aufnahmen der MOD-Silberschicht während des Zugversuchs.	46
5.7	Rissbildung in (a) MOD-Silber, (b) aufgedampftem Silber und (c) NP-Silber bei einer Dehnung von 20%.	48
5.8	Relative Widerstandsänderung von MOD-Silber, NP-Silber und aufgedampftem Silber über 150.000 Biegezyklen. . .	51
6.1	(a) Schematischer Aufbau und (b) jU-Kennlinien organischer Solarzellen bei Verwendung unterschiedlicher NaCl-Feststoffkonzentration.	54
6.2	a) Unter einem Winkel von 55° aufgenommenes REM-Bild einer 10 nm dicken Aluminiumschicht auf NaCl und b) unter einem Winkel von 0° aufgenommenes REM-Bild einer 10 nm dicken Aluminiumschicht auf P3HT:PC ₆₁ BM.	56

6.3	(a) Topographie der NaCl/Al-Elektrodenoberfläche. (b) Die auf der Aluminiumoberfläche gemessene Kontaktpotentialdifferenz; die hellen Bereiche weisen auf eine reduzierte Austrittsarbeit hin. (c) Linienprofile aus den Graphen a (durchgezogen) und b (gestrichelt).	58
7.1	Versuchsaufbau für selektives Lasersintern.	63
7.2	Mikroskopaufnahme von lasergesinterten Testlinien mit schrittweise erhöhter Laserleistung von 0,3 mW bis 2,1 mW. Mit jeder Laserleistung wurden sieben Linien geschrieben. Linie 1 wurde dabei mit nur einem Durchgang geschrieben. Um eine eventuelle Verkippung auszugleichen wurden die Linien 2-7 entsprechend der Liniennummer zwei bis siebenmal um jeweils 0,5 μm in z-Richtung versetzt übereinander geschrieben.	65
7.3	Mikroskopaufnahme eines 2D-Gitters aus lasergesinteter komplexbasierter Silbertinte. Die horizontalen Gitterlinien wurden mit einem in Schreibrichtung polarisierten Laserstrahl und die vertikalen Gitterlinien mit einer um 90° zur Schreibrichtung gedrehten Polarisation gesintert.	66
7.4	Mikroskopaufnahme eines 10 x 10 mm ² großen lasergesinterten 1D-Gitters mit einem Widerstand von 20 Ω (in Richtung der Linien) und einer Transmission $T_{400-700} = 95\%$	67
7.5	Spektrale Transmission von FCE (300nm), FCE:LUDOX (300 nm), 1D-Gitter, 1D-Gitter/FCE, FHC (300 nm) und ITO.	69
7.6	(a) Foto einer keilförmigen PEDEOT:PSS-Schicht auf einem flächig mit P3HT:PC ₆₁ BM beschichteten Glassubstrat. (b) Am Keil gemessene Transmission (400–700 nm) und Flächenwiderstand verschiedener PEDOT:PSS-Formulierungen als Funktion der Schichtdicke.	71
7.7	Leitfähigkeit der PEDOT:PSS-Formulierungen bei unterschiedlichen Schichtdicken.	72
7.8	Einfluss von Durchmesser (D) und Länge der Silbernanodrähte (L) auf die Transmission (400–700 nm) und den Flächenwiderstand der Elektrode.	74

7.9	(a) REM-Aufnahme versinterter Silbernanodrähte. (b) Leitfähigkeitssteigerung eines Silbernetzwerks aus AgNW-115 bei unterschiedlichen Sintertemperaturen und -zeiten.	74
7.10	Transparente PEDOT:PSS/AgNW-Elektrode auf flexiblem PET-Substrat.	75
7.11	Verlauf der relativen Widerstandsänderung einer AgNW/PEDOT:PSS-Hybridelektrode und einer ITO-Elektrode über der technischen Dehnung. Die Bruchstellen der Silber-Nanodrähte sind durch die rote Kreise markiert.	77
7.12	REM-Aufnahmen einer AgNW/PEDOT:PSS-Hybridelektrode bei unterschiedlicher technischer Dehnung.	78
8.1	Berechnetes und gemessenes Schichtdickenprofil bei konstant beschleunigter Beschichtungsgeschwindigkeit.	83
8.2	Berechnetes und gemessenes Schichtdickenprofil bei exponentieller Applikator-Beschleunigung.	85
8.3	(a) Solarzelle im Keil-Layout in der Draufsicht. Die aktiven Flächen sind mit schwarzen Rahmen markiert. Die rot markierten Bereiche werden bei der Charakterisierung durch eine Schlitzblende beleuchtet. Die Veränderung der Farbe des Absorbers kann auf Dünnschichtinterferenzen im Bauteil zurückgeführt werden. Solarzellenherstellung im Keil-Layout: (b) Die ITO-Elektrode wird in einem photolithographischen Prozess strukturiert, (c) eine PEDOT:PSS-Schicht wird aufgeschleudert, (d) die keilförmige Absorberschicht wird mittels Meniskusbeschichtung appliziert, (e) die Metallelektrode wird im Vakuum aufgedampft.	86
8.4	Messhalter zur orts aufgelösten Photostrommessung von Solarzellen mit keilförmiger Absorberschicht.	88
8.5	Absorbanz von P3HT:PC ₆₁ BM-Schichten verschiedener Dicken: (a) vor und (b) nach einer thermischen Behandlung für 6 Minuten bei 160 °C.	89

8.6	(a) Ortsaufgelöst gemessene jU-Kennlinien einer Solarzelle mit keilförmiger P3HT:PC ₆₁ BM-Schicht. Die nachträgliche Messung des Schichtdickenprofils ermöglicht die Zuordnung der jeweiligen Schichtdicke. (b) jU-Kennlinie einer maskierten und unmaskierten Solarzelle mit keilförmiger P3HT:PC ₆₁ BM-Schicht. Durch die Multiplikation des Dunkelstroms mit 22 (Verhältnis zwischen beleuchteter und gesamter aktiver Fläche) kann der Grund für die geringere Leerlaufspannung veranschaulicht werden.	90
8.7	Schichtdickenabhängige Kurzschlussstromdichten (gefüllte Kreise) einer Solarzelle mit keilförmiger P3HT:PC ₆₁ BM-Schicht und berechnete Rate der in der aktiven Schicht absorbierten Photonen (offene Kreise). Als Referenz sind die Kurzschlussstromdichten von Einzel-Solarzellen im Standard-Layout mit unterschiedlichen Absorberschichtdicken aufgetragen (Sterne).	91
8.8	Externe Quanteneffizienz einer P3HT:PC ₆₁ BM-Solarzelle in Abhängigkeit der Absorberschichtdicke.	93
8.9	Verlauf der Kurzschlussstromdichten (gefüllte Kreise) einer Solarzelle mit keilförmiger PCDTBT:PC ₇₁ BM-Schicht und der berechneten Rate der absorbierten Photonen über der Absorberschichtdicke.	95
9.1	Herstellung einer flüssigprozessierten Solarzelle: (a) Ein 75 × 25 mm ² großes PET-Substrat wird mit Silbertinte beschichtet und die Silberschicht versintert, (b) die Silberschicht wird in einem photolithographischen Prozess strukturiert, (c) das Substrat wird in drei 25 × 25 mm ² große Stücke zerteilt, (d) ZnO-Nanopartikel werden aufgeschleudert, (e) die Absorberschicht wird abgeschieden, (f) die PEDOT:PSS/AgNW-Elektrode wird appliziert und die Silberelektrode freigelegt. Auf einem Substrat befinden sich zwei Solarzellen mit einer aktiven Fläche (rot markiert) von jeweils 40 mm ²	99
9.2	Molekülstruktur von (a) PBDTT-FTTE und (b) PTB7. (c) Einfluss einer thermischen Nachbehandlung (110 °C, 5 Minuten) auf die jU-Kennlinien invertierter PTB7:PC ₇₁ BM- und PBDTT-FTTE:PC ₇₁ BM-Solarzellen.	101

9.3	(a) Bild einer vollständig flüssigprozessierten organischen Solarzelle auf PET-Folie. (b) jU-Kennlinien flüssigprozessierter PTB7:PC ₇₁ BM- und PBDTT-FTTE:PC ₇₁ BM-Solarzellen sowie einer PTB7:PC ₇₁ BM-Referenzzelle mit vakuumprozessierten ITO- und MoO ₃ /Al-Elektroden.	103
9.4	(a) Für den Zugversuch wurden die Solarzellen mit gegenüberliegenden Elektroden hergestellt (aktive Fläche rot markiert). Schematischer Aufbau (b) einer vollständig flüssigprozessierten Solarzelle und (c) einer Referenzzelle mit vakuumprozessierter ITO- und MoO ₃ /Al-Elektrode.	105
9.5	(a) Versuchsaufbau zur Bestimmung der Auswirkung von Zugspannung auf die Eigenschaften einer organischen Solarzelle. Auswirkungen der Dehnung auf (b) Leerlaufspannung und Kurzschlussstrom sowie (c) Füllfaktor und Ausgangsleistung.	106
9.6	(a) IU-Kennlinie bei $\varepsilon_{\text{tech}} = 0$ mit den für die Abschätzung des Serienwiderstands verwendeten Datenpunkten, (b) berechneter Verlauf von dU/dI in Durchlassrichtung; bei $(k_B T/e)/(I_{\text{SC}} + I - U/R_P) = 0$ entspricht dU/dI dem Serienwiderstand R_S der Solarzelle.	108
9.7	Aus der IU-Kennlinie abgeschätzter Serienwiderstand der vollständig flüssigprozessierten Solarzelle und Widerstand der individuell gemessenen Elektroden bei unterschiedlicher Dehnung.	108

Tabellenverzeichnis

6.1	Einfluss der NaCl-Feststoffkonzentration auf die Kenngrößen organischer Solarzellen in der Architektur ITO/PEDOT:PSS/-P3HT:PCB ₆₁ M/NaCl/Al. Bei den Referenzsolarzellen wurde die NaCl/Al-Elektrode durch eine Al-Elektrode und eine Ca/Al-Elektrode ersetzt.	54
7.1	Mittelwerte und Standardabweichung der über der Schichtdicke gemittelten Leitfähigkeiten $\bar{\sigma}$ von PH1000:B20, PH1000:-Zonyl und FHC Solar.	72
9.1	Einfluss der thermischen Nachbehandlung auf die photovoltaischen Kenngrößen von Solarzellen aus PTB7:PC ₇₁ BM oder PBDTT-FTTE:PC ₇₁ BM.	100
9.2	Photovoltaische Kenngrößen vollständig flüssigprozessierter und mechanisch flexibler PTB7:PC ₇₁ BM- und PBDTT-FTTE:PC ₇₁ BM-Solarzellen sowie von Referenzzellen mit vakuumprozessierten ITO- und MoO ₃ /Al-Elektroden. . .	104

Literaturverzeichnis

- [1] WMO Greenhouse Gas Bulletin (GHG Bulletin) - No10: The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through 2013. Technical report, 2014.
- [2] M. Schlesinger, D. Lindenberger, and C. Lutz. Entwicklung der Energiemärkte-Energiereferenzprognose. Technical report, Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie, 2014.
- [3] Shell International BV. New Lens Scenarios - Scenarios. 2013.
- [4] V. Quaschnig. *Regenerative Energiesysteme: Technologie - Berechnung - Simulation*. 2013.
- [5] M. A. Green. Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2001.
- [6] O. Edenhofer, R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, K. Seyboth, S. Kadner, T. Zwickel, P. Eickemeier, G. Hansen, S. Schlömer, C. von Stechow, and P. Matschoss. *Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation: Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, volume 21. 2011.
- [7] Themen 2010 Forschung für das Zeitalter der erneuerbaren Energien. Technical report, 2010.
- [8] S. Unnewehr, B. Weller, C. Hemmerle, and S. Jakubetz. *Photovoltaik: Technik, Produkte, Details*. 2009.
- [9] S. E. Shaheen, D. S. Ginley, G. E. Jabbour, and G. Editors. Organic Based Photovoltaics Toward LowCost Power Generation. *MRS Bulletin*, 2005.

- [10] H. GmbH. Neuer Weltrekord für organische Solarzellen: Heliatek behauptet sich mit 12 % Zelleffizienz als Technologieführer. Technical report, Heliatek GmbH.
- [11] J. You, C.-C. Chen, Z. Hong, K. Yoshimura, K. Ohya, R. Xu, S. Ye, J. Gao, G. Li, and Y. Yang. 10.2% power conversion efficiency polymer tandem solar cells consisting of two identical sub-cells. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2013.
- [12] Bundesbericht Energieforschung 2014 Forschungsförderung für die Energiewende - Bundesbericht-Energieforschung-2014. Technical report, 2014.
- [13] N. Espinosa, M. Hösel, D. Angmo, and F. C. Krebs. Solar cells with one day energy payback for the factories of the future. *Energy & Environmental Science*, 2012.
- [14] N. Espinosa, R. García-Valverde, A. Urbina, and F. C. Krebs. A life cycle analysis of polymer solar cell modules prepared using roll-to-roll methods under ambient conditions. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011.
- [15] K. Alzoubi and M. Hamasha. Bending fatigue study of sputtered ITO on flexible substrate. *IEEE OSA Journal of Display Technology*, 2011.
- [16] S. K. Park, J. I. Han, D. G. Moon, and W. K. Kim. Mechanical Stability of Externally Deformed Indium Tin Oxide Films on Polymer Substrates. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2003.
- [17] C. W. Tang. Two layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, 1986.
- [18] C. W. Tang and S. VanSlyke. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 1987.
- [19] H. Kaufmann and A. Hädener. *Grundlagen Der Organischen Chemie*. 2006.
- [20] W. Brütting and C. Adachi. *Physics of Organic Semiconductors*. Brütting2012, 2012.

- [21] C. Brabec, V. Dyakonov, and U. Scherf. *Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies*. 2014.
- [22] R. Farchioni and G. Grosso. *Organic Electronic Materials: Conjugated Polymers and Low Molecular Weight Electronic Solids*. 2001.
- [23] J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, and S. Ogawa. Very high-mobility organic single-crystal transistors with in-crystal conduction channels. *Applied Physics Letters*, 2007.
- [24] P. Schilinsky, U. Asawapirom, U. Scherf, M. Biele, and C. J. Brabec. Influence of the Molecular Weight of Poly(3 hexylthiophene) on the Performance of Bulk Heterojunction Solar Cells. *Chemistry of Materials*, 2005.
- [25] J. A. Bartelt, J. D. Douglas, W. R. Mateker, A. E. Labban, C. J. Tassone, M. F. Toney, J. M. J. Fréchet, P. M. Beaujuge, and M. D. McGehee. Controlling Solution-Phase Polymer Aggregation with Molecular Weight and Solvent Additives to Optimize Polymer-Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 2014.
- [26] Y. Xia, K. Sun, and J. Ouyang. Solution-processed metallic conducting polymer films as transparent electrode of optoelectronic devices. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2012.
- [27] Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. Müller-Meskamp, and K. Leo. Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 2011.
- [28] J. Ouyang. Solution-processed PEDOT:PSS films with conductivities as indium tin oxide through a treatment with mild and weak organic acids. *ACS applied materials & interfaces*, 2013.
- [29] T. Muneer. *Solar Radiation and Daylight Models*. 2007.
- [30] P. Würfel. *Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts*. 2008.

- [31] S. Alvarado, P. F. Seidler, D. G. Lidzey, and D. D. C. Bradley. Direct Determination of the Exciton Binding Energy of Conjugated Polymers Using a Scanning Tunneling Microscope. *Physical Review Letters*, 1998.
- [32] M. Knupfer. Exciton binding energies in organic semiconductors. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2003.
- [33] V. D. Mihailetschi, J. A. Koster, J. C. Hummelen, and P. Blom. Photocurrent Generation in Polymer-Fullerene Bulk Heterojunctions. *Physical Review Letters*, 2004.
- [34] P. Peumans, A. Yakimov, and S. R. Forrest. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. *Journal of Applied Physics*, 2003.
- [35] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, 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*, 2009.
- [36] G. Yu, J. Gao, and J. Hummelen. Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, 1995.
- [37] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang. High efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by selforganization of polymer blends. *Nature Materials*, 2005.
- [38] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger. Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology. *Advanced Functional Materials*, 2005.
- [39] M. T. Rispens and A. Meetsma. Influence of the solvent on the crystal structure of PCBM and the efficiency of MDMO-PPV: PCBM 'plastic' solar cells. *Chemical Communication*, 2003.
- [40] M. F. G. Klein. *Entwicklung von Analysetechniken zur Optimierung der Morphologie organischer Solarzellen*. PhD thesis, 2013.

- [41] J.-L. Brédas, J. E. Norton, J. Cornil, and V. Coropceanu. Molecular understanding of organic solar cells: the challenges. *Accounts of chemical research*, 2009.
- [42] A. K. K. Kyaw, X. W. Sun, C. 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*, 2008.
- [43] M. C. Scharber, D. Muehlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, and C. J. Brabec. Design Rules for Donors in Bulk Heterojunction Solar Cells Towards 10% Energy Conversion Efficiency. *Advanced Materials*, 2006.
- [44] G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock, and C. Scott. Photovoltaic measurement of the built-in potential in organic light emitting diodes and photodiodes. *Journal of Applied Physics*, 1998.
- [45] V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, and M. T. Rispen. Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 2003.
- [46] H. Frohne, S. E. Shaheen, C. J. Brabec, D. C. Müller, N. S. Sariciftci, and K. Meerholz. Influence of the anodic work function on the performance of organic solar cells. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry*, 2002.
- [47] R. Steim, F. R. Kogler, and C. J. Brabec. Interface materials for organic solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 2010.
- [48] F. Nickel, A. Puetz, M. Reinhard, H. Do, C. Kayser, A. Colsmann, and U. Lemmer. Cathodes comprising highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) for semi-transparent polymer solar cells. *Organic Electronics: physics, materials, applications*, 2010.
- [49] V. K. Jain and A. P. Kulshreshtha. Indium-Tin-Oxide transparent conducting coatings on silicon solar cells and their figure of merit. *Solar Energy Materials*, 1981.

- [50] M. W. Rowell and M. D. McGehee. Transparent electrode requirements for thin film solar cell modules. *Energy and Environmental Science*, 2011.
- [51] D. B. Fraser and H. P. Cook. Highly Conductive , Transparent Films of Sputtered $\text{In}_2\text{x SnO}_3\text{y}$. 1972.
- [52] G. Haacke. New figure of merit for transparent conductors. *Journal of Applied Physics*, 1976.
- [53] F. C. Krebs. Fabrication and processing of polymer solar cells A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009.
- [54] P. Kubis, N. Li, T. Stubhan, F. Machui, G. J. Matt, M. M. Voigt, and C. J. Brabec. Patterning of organic photovoltaic modules by ultrafast laser. 2013.
- [55] B. Park and M.-Y. Han. Photovoltaic characteristics of polymer solar cells fabricated by premetered coating process. *Optics express*, 2009.
- [56] B. Park and M.-y. Han. Organic light-emitting devices fabricated using a premetered coating process. *Optics express*, 2009.
- [57] S. Klinkhammer, X. Liu, K. Huska, Y. Shen, S. Vanderheiden, S. Valouch, C. Vannahme, S. Bräse, T. Mappes, and U. Lemmer. Continuously tunable solution-processed organic semiconductor DFB lasers pumped by laser diode. *Optics Express*, 2012.
- [58] L. D. Landau and V. G. Levich. Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physicochimica*, 1942.
- [59] B. V. Derjaguin. On the Thickness of a Layer of Liquid Remaining on the Walls of Vessels after their Emptying, and the Theory of the Application of Photoemulsion after Coating on the Cine Film. 1942.
- [60] J. Haus. *Optische Mikroskopie: Funktionsweise und Kontrastierverfahren*. 2014.
- [61] B.-J. Kim, H.-A.-S. Shin, S.-Y. Jung, Y. Cho, O. Kraft, I.-S. Choi, and Y.-C. Joo. Crack nucleation during mechanical fatigue in thin metal films on flexible substrates. *Acta Materialia*, 2013.

- [62] F. C. Krebs, T. Tromholt, and M. Jorgensen. Upscaling of polymer solar cell fabrication using full roll-to-roll processing. *Nanoscale*, 2010.
- [63] F. C. Krebs, M. Jorgensen, K. Norrman, O. Hagemann, J. Alstrup, T. D. Nielsen, J. Fyenbo, K. Larsen, and J. 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*, 2009.
- [64] F. C. Krebs, S. a. Gevorgyan, and J. Alstrup. A roll-to-roll process to flexible polymer solar cells: model studies, manufacture and operational stability studies. *Journal of Materials Chemistry*, 2009.
- [65] R. Sondergaard, M. Helgesen, M. Jorgensen, and F. C. Krebs. Fabrication of Polymer Solar Cells Using Aqueous Processing for All Layers Including the Metal Back Electrode. *Advanced Energy Materials*, 2011.
- [66] C. Girotto, B. P. Rand, S. Steudel, J. Genoe, and P. Heremans. Nanoparticle based, spray coated silver top contacts for efficient polymer solar cells. *Organic Electronics*, 2009.
- [67] P. L. In, H.-c. L. In, and S.-f. W. Å. Effects of Metallo-Organic Decomposition Agents on Thermal Decomposition and Electrical Conductivity of Low-Temperature-Curing Silver Paste. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2006.
- [68] K. Fuchs. The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1938.
- [69] E. H. Sondheimer. The mean free path of electrons in metals. *Advances in Physics*, 1952.
- [70] A. F. Mayadas. Electrical resistivity model for polycrystalline films: the case of specular reflection at external surfaces. *Applied Physics Letters*, 1969.
- [71] X. Chen and S. Liu. Mechanical testing and analysis of polymer based flexible solar cell and full cell packaging. *2011 12th International*

- Conference on Electronic Packaging Technology and High Density Packaging*, 2011.
- [72] T. J. Haas. *Mechanische Zuverlässigkeit von gedruckten und gasförmig abgeschiedenen Schichten auf flexiblem Substrat*. PhD thesis, 2014.
- [73] H. Gleskova, I.-C. Cheng, S. Wagner, J. C. Sturm, and Z. Suo. Mechanics of thin-film transistors and solar cells on flexible substrates. *Solar Energy*, 2006.
- [74] N. Lu, X. Wang, Z. Suo, and J. Vlassak. Metal films on polymer substrates stretched beyond 50%. *Applied Physics Letters*, 2007.
- [75] J. Lewis. Material challenge for flexible organic devices. *Materials today*, 2006.
- [76] F. Nickel, T. Haas, E. Wegner, D. Bahro, S. Salehin, O. Kraft, P. A. Gruber, and A. Colsmann. Mechanically robust, ITO-free, 4.8% efficient, all-solution processed organic solar cells on flexible PET foil. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014.
- [77] M. O. Reese, M. S. White, G. Rumbles, D. S. Ginley, and S. E. Shaheen. Optimal negative electrodes for poly(3-hexylthiophene): [6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester bulk heterojunction photovoltaic devices. *Applied Physics Letters*, 2008.
- [78] E. Ahlswede, J. Hanisch, and M. Powalla. Comparative study of the influence of LiF, NaF, and KF on the performance of polymer bulk heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters*, 2007.
- [79] G. Li, C.-W. Chu, V. Shrotriya, J. Huang, and Y. Yang. Efficient inverted polymer solar cells. *Applied Physics Letters*, 2006.
- [80] M. Reinhard, J. Hanisch, Z. Zhang, E. Ahlswede, A. Colsmann, and U. Lemmer. Inverted organic solar cells comprising a solution-processed cesium fluoride interlayer. *Applied Physics Letters*, 2011.
- [81] M. Reyes-Reyes, K. Kim, and D. L. Carroll. High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)C₆₁ blends. *Applied Physics Letters*, 2005.

- [82] S. K. Hau, H.-L. Yip, N. S. Baek, J. Zou, K. O'Malley, and A. K. Y. Jen. Air-stable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer. *Applied Physics Letters*, 2008.
- [83] G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, and C. A. Grimes. High efficiency double heterojunction polymer photovoltaic cells using highly ordered TiO₂ nanotube arrays. *Applied Physics Letters*, 2007.
- [84] 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*, 2006.
- [85] M. S. White, D. C. Olson, S. E. Shaheen, N. Kopidakis, and D. S. Ginley. Inverted bulk-heterojunction organic photovoltaic device using a solution-derived ZnO underlayer. *Applied Physics Letters*, 2006.
- [86] H. B. Michaelson. The work function of the elements and its periodicity. *Journal of Applied Physics*, 1977.
- [87] J. Huang, Z. Xu, and Y. Yang. Low-Work-Function Surface Formed by Solution-Processed and Thermally Deposited Nanoscale Layers of Cesium Carbonate. *Advanced Functional Materials*, 2007.
- [88] F. Nickel, M. Reinhard, Z. Zhang, A. Puetz, S. Kettlitz, U. Lemmer, and A. Colmann. Solution processed sodium chloride interlayers for efficient electron extraction from polymer solar cells. *Applied Physics Letters*, 2012.
- [89] M. Reinhard, R. Eckstein, A. Slobodskyy, U. Lemmer, and A. Colmann. Solution-processed polymer-silver nanowire top electrodes for inverted semi-transparent solar cells. *Organic Electronics*, 2013.
- [90] S. H. Ko, H. Pan, C. P. Grigoropoulos, C. K. Luscombe, J. M. J. Fréchet, and D. Poulikakos. All-inkjet-printed flexible electronics fabrication on a polymer substrate by low-temperature high-resolution selective laser sintering of metal nanoparticles. *Nanotechnology*, 2007.

- [91] M. Zenou, O. Ermak, A. Saar, and Z. Kotler. Laser sintering of copper nanoparticles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2014.
- [92] S. Hong, J. Yeo, G. Kim, D. Kim, H. Lee, J. Kwon, H. Lee, P. Lee, and S. H. Ko. Nonvacuum, maskless fabrication of a flexible metal grid transparent conductor by low-temperature selective laser sintering of nanoparticle ink. *ACS nano*, 2013.
- [93] J. Kruth, X. Wang, T. Laoui, and L. Froyen. *Lasers and materials in selective laser sintering*. 2003.
- [94] D. Bäuerle. *Laser Processing and Chemistry*. Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [95] Y. Son, J. Yeo, H. Moon, T. W. Lim, S. Hong, K. H. Nam, S. Yoo, C. P. Grigoropoulos, D.-Y. Yang, and S. H. Ko. Nanoscale electronics: digital fabrication by direct femtosecond laser processing of metal nanoparticles. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2011.
- [96] H. Hoppe, M. Seeland, and B. Muhsin. Optimal geometric design of monolithic thin-film solar modules: Architecture of polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012.
- [97] B. Riedel, Y. Shen, J. Hauss, M. Aichholz, X. Tang, U. Lemmer, and M. Gerken. Tailored highly transparent composite hole-injection layer consisting of PEDOT:PSS and SiO₂ nanoparticles for efficient polymer light-emitting diodes. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2011.
- [98] W. Gaynor, J.-Y. Lee, and P. Peumans. Fully solution-processed inverted polymer solar cells with laminated nanowire electrodes. *ACS nano*, 2010.
- [99] B. E. Hardin, W. Gaynor, I.-K. Ding, S.-B. Rim, P. Peumans, and M. D. McGehee. Laminating solution-processed silver nanowire mesh electrodes onto solid-state dye-sensitized solar cells. *Organic Electronics*, 2011.
- [100] D. Langley, G. Giusti, C. Mayousse, C. Celle, D. Bellet, and J.-P. Simonato. Flexible transparent conductive materials based on silver nanowire networks: a review. *Nanotechnology*, 2013.

- [101] J. K. Lee, W. L. Ma, C. J. Brabec, J. Yuen, J. S. Moon, J. Y. Kim, K. Lee, G. C. Bazan, and A. J. Heeger. Processing additives for improved efficiency from bulk heterojunction solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2008.
- [102] A. Bietsch and B. Michel. Size and grain-boundary effects of a gold nanowire measured by conducting atomic force microscopy. *Applied Physics Letters*, 2002.
- [103] K. Critchley, B. P. Khanal, M. L. Górzny, L. Vigderman, S. D. Evans, E. R. Zubarev, and N. A. Kotov. Near-bulk conductivity of gold nanowires as nanoscale interconnects and the role of atomically smooth interface. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2010.
- [104] J. H. Lee, P. Lee, D. Lee, S. S. Lee, and S. H. Ko. Large-Scale Synthesis and Characterization of Very Long Silver Nanowires via Successive Multistep Growth. *Crystal Growth & Design*, 2012.
- [105] S. De, T. M. Higgins, P. E. Lyons, E. M. Doherty, P. N. Nirmalraj, W. J. Blau, J. J. Boland, and J. N. Coleman. Silver Nanowire Networks as Flexible, Transparent, Conducting Films: Extremely High DC to Optical Conductivity Ratios. *ACS nano*, 2009.
- [106] H. Lee, K. Lee, J. T. Park, W. C. Kim, and H. Lee. Well-Ordered and High Density Coordination-Type Bonding to Strengthen Contact of Silver Nanowires on Highly Stretchable Polydimethylsiloxane. *Advanced Functional Materials*, 2014.
- [107] J.-W. Lim, D.-Y. Cho, K. Eun, S.-H. Choa, S.-I. Na, J. Kim, and H.-K. Kim. Mechanical integrity of flexible Ag nanowire network electrodes coated on colorless PI substrates for flexible organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012.
- [108] E. C. Garnett, W. Cai, J. J. Cha, F. Mahmood, S. T. Connor, M. Greyson Christoforo, Y. Cui, M. D. McGehee, and M. L. Brongersma. Self-limited plasmonic welding of silver nanowire junctions. *Nature materials*, 2012.
- [109] P. Beiss. *Pulvermetallurgische Fertigungstechnik*. 2013.
- [110] C. Wong, K.-S. Moon, and Y. G. Li. *Nano-Bio- Electronic, Photonic and MEMS Packaging*. 2009.

- [111] D. W. Sievers, V. Shrotriya, and Y. Yang. Modeling optical effects and thickness dependent current in polymer bulk-heterojunction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 2006.
- [112] S. Wakim, S. Beaupré, N. Blouin, B.-R. Aich, S. Rodman, R. Gaudiana, Y. Tao, and M. Leclerc. Highly efficient organic solar cells based on a poly(2,7-carbazole) derivative. *Journal of Materials Chemistry*, 2009.
- [113] C. Brabec, S. Shaheen, T. Fromherz, F. Padinger, J. Hummelen, A. Dhanabalan, R. Janssen, and N. Sariciftci. Organic photovoltaic devices produced from conjugated polymer / methanofullerene bulk heterojunctions. *Synthetic Metals*, 2001.
- [114] H. Hoppe, N. Arnold, N. Sariciftci, and D. Meissner. Modeling the optical absorption within conjugated polymer/fullerene-based bulk-heterojunction organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003.
- [115] A. J. Moule, J. B. Bonekamp, and K. Meerholz. The effect of active layer thickness and composition on the performance of bulk-heterojunction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 2006.
- [116] G. Dennler, M. C. Scharber, and C. J. Brabec. Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Advanced materials*, 2009.
- [117] V. Shrotriya, J. Ouyang, R. J. Tseng, G. Li, and Y. Yang. Absorption spectra modification in poly(3-hexylthiophene):methanofullerene blend thin films. *Chemical Physics Letters*, 2005.
- [118] T. M. Clarke, A. M. Ballantyne, J. Nelson, D. D. C. Bradley, and J. R. Durrant. Free Energy Control of Charge Photogeneration in Polythiophene/Fullerene Solar Cells: The Influence of Thermal Annealing on P3HT/PCBM Blends. *Advanced Functional Materials*, 2008.
- [119] D. Chen, A. Nakahara, D. Wei, D. Nordlund, and T. P. Russell. P3HT/PCBM bulk heterojunction organic photovoltaics: correlating efficiency and morphology. *Nano letters*, 2011.

- [120] Y. Min Nam, J. Huh, and W. Ho Jo. Optimization of thickness and morphology of active layer for high performance of bulk-heterojunction organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010.
- [121] G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao, and Y. Yang. Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene). *Journal of Applied Physics*, 2005.
- [122] Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha, and M. Ree. A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells. *Nature Materials*, 2006.
- [123] P. Peumans, S. Uchida, and S. R. Forrest. Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films. *Nature*, 2003.
- [124] J. H. Seo, A. Gutacker, Y. Sun, H. Wu, F. Huang, Y. Cao, U. Scherf, A. J. Heeger, and G. C. Bazan. Improved high-efficiency organic solar cells via incorporation of a conjugated polyelectrolyte interlayer. *Journal of the American Chemical Society*, 2011.
- [125] J. W. Kingsley, P. P. Marchisio, H. Yi, A. Iraqi, C. J. Kinane, S. Langridge, R. L. Thompson, A. J. Cadby, A. J. Pearson, D. G. Lidzey, R. A. L. Jones, and A. J. Parnell. Molecular weight dependent vertical composition profiles of PCDTBT:PCBM blends for organic photovoltaics. *Scientific reports*, 2014.
- [126] S. Cho, J. H. Seo, S. H. Park, S. Beaupré, M. Leclerc, and A. J. Heeger. A thermally stable semiconducting polymer. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2010.
- [127] T.-Y. Chu, S. Alem, P. G. Verly, S. Wakim, J. Lu, Y. Tao, S. Beaupre, M. Leclerc, F. Belanger, D. Desilets, S. Rodman, D. Waller, and R. Gaudiana. Highly efficient polycarbazole-based organic photovoltaic devices. *Applied Physics Letters*, 2009.
- [128] S. Hoeffle, T. Lutz, A. Egel, F. Nickel, S. W. Kettlitz, G. Gomard, U. Lemmer, and A. Colmann. The influence of the emission layer

- thickness on the optoelectronic properties of solution processed organic light-emitting diodes. 2014.
- [129] F. Nickel, C. Sprau, M. F. G. Klein, P. Kapetana, N. Christ, X. Liu, S. Klinkhammer, U. Lemmer, and A. Colmann. Spatial mapping of photocurrents in organic solar cells comprising wedge-shaped absorber layers for an efficient material screening. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012.
- [130] J. E. Carlé, M. Helgesen, M. V. Madsen, E. Bundgaard, and F. C. Krebs. Upscaling from single cells to modules-fabrication of vacuum- and ITO-free polymer solar cells on flexible substrates with long lifetime. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014.
- [131] D. Angmo, T. T. Larsen-Olsen, M. Jorgensen, R. R. Sondergaard, and F. C. Krebs. Roll-to-Roll Inkjet Printing and Photonic Sintering of Electrodes for ITO Free Polymer Solar Cell Modules and Facile Product Integration. *Advanced Energy Materials*, 2013.
- [132] J. E. Carlé, T. R. Andersen, M. Helgesen, E. Bundgaard, M. Jorgensen, and F. C. Krebs. A laboratory scale approach to polymer solar cells using one coating/printing machine, flexible substrates, no ITO, no vacuum and no spincoating. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2013.
- [133] B. A. Collins, Z. Li, J. R. Tumbleston, E. Gann, C. R. McNeill, and H. Ade. Absolute Measurement of Domain Composition and Nanoscale Size Distribution Explains Performance in PTB7:PC 71 BM Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 2013.
- [134] M. Jorgensen, K. Norrman, and F. C. Krebs. Stability/degradation of polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008.
- [135] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu. For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2010.
- [136] S. R. Dupont, M. Oliver, F. C. Krebs, and R. H. Dauskardt. Interlayer adhesion in roll-to-roll processed flexible inverted polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012.

-
- [137] C. Zhang, J. Zhang, Y. Hao, Z. Lin, and C. Zhu. A simple and efficient solar cell parameter extraction method from a single current-voltage curve. *Journal of Applied Physics*, 2011.

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand am Lichttechnischen Institut (LTI) des Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Im Folgenden möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich bei der Entstehung dieser Arbeit begleitet und unterstützt haben.

Ich danke Herrn Prof. Uli Lemmer für die vertrauensvolle Betreuung meiner Arbeit in diesem spannenden und vielseitigen Forschungsbereich. Seine Vorlesung Solarenergie hat bereits während des Studiums mein Interesse an der Photovoltaik geweckt und meinen Werdegang ganz entscheidend beeinflusst.

Herrn Prof. Oliver Kraft vom Institut für Angewandte Materialien (IAM) des Karlsruher Institut für Technologie (KIT) möchte ich für die Übernahme des Koreferats und den damit verbundenen Zeitaufwand danken.

Ein besonderer Dank geht an Dr. Alexander Colsmann für die fachliche Betreuung, die vielen Freiheiten und wertvollen Diskussionen. Er stand mir stets mit Rat und Tat zur Seite und gab mir wertvolle Tipps für die Präsentation wissenschaftlicher Ergebnisse.

Dr. Thomas Haas und seinem Betreuer Dr. Patric Gruber möchte ich ganz besonders für Hilfe bei den Zug- und Biegeversuchen danken. Sie ermöglichten mir einen Einblick in die spannende Welt der Werkstoffmechanik und halfen mir ganz entscheidend dabei, die mechanische Stabilität meiner Solarzellen zu untersuchen.

Ein großer Dank geht an die Kollegen des LTI für die großartige Zusammenarbeit in einer freundschaftlichen Arbeitsatmosphäre. Vielen Dank für die Diskussionen und Gespräche in den Meetings, vor der Kaffeemaschine und in den Gängen des LTI. Aber auch für diverse Freizeitaktivitäten wie Skifahren, Weinfeste, Wasn, Filmabende, Grillfeste und nicht zuletzt den „16.30“-Stammtisch.

Meinen Projektpartnern Ralph Eckstein, Felix Buss, Lennart Brütsch, Dr. Norman Mechau, Dr. Philip Scharfer und Prof. Claus Feldmann danke ich für die tolle und erfolgreiche Bearbeitung des Projekts DELICIOUS.

Vielen Dank auch an „meine“ Studenten, die durch ihren Einsatz zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ein großes Dankeschön daher

an Tobias Rickelhoff, Christian Sprau, Christian Schwinn, Sayedus Salehin, Eduard Wegner, Joshua A. Fragoso García und Lorenz Graf von Reventlow.

Dr. Manuel Reinhard danke ich für unzählige REM-Aufnahmen und eine unvergessliche Reise in die Whitsundays.

Ich danke Carsten Eschenbaum für die Einführung in die Grundlagen der Lasermaterialbearbeitung und die gemeinsame Arbeit an den lasergesinterten Silbergittern.

Bei der Karlsruhe School of Optics and Photonics bedanke ich mich für die zahlreichen Fortbildungen, Vorträge und die finanzielle Unterstützung.

Ich danke Christian Kayser und Thorsten Feldmann für den reibungslosen Betrieb des Reinraums und die Bestellung diverser Materialien.

Mario Sütsch, Kalus Ochs und Hans Vögele danke ich für die Anfertigung diverser Messhalter, Chucks und Aufdampfmasken.

Ich danke Astrid Henne und Claudia Holeisen für die freundliche Unterstützung rund um alle bürokratischen Belange.

Felix Geiselhöringer danke ich für unzählige Lötarbeiten und die Hilfe beim Auseinanderbauen der Klimaanlage.

Frau Prof. Ellen Ivers-Tiffée und Herrn Dr. Wolfgang Menesklou danke ich für die Bereitstellung des Impedanzspektroskopie-Messplatzes.

Für die Gastfreundschaft und freundliche Aufnahme in ihrer Arbeitsgruppe während meines Forschungsaufenthalts in Melbourne geht mein Dank an Prof. Andrew Holmes, Dr. David Jones, Dr. Wallace Wing Ho Wong und Prof. Tae-Hyuk Kwon.

Prof. Chan Im danke ich für die freundliche Einladung nach Seoul und die damit verbundenen unvergesslichen Eindrücke.

Der Baden-Württemberg-Stiftung danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projektes DELICIOUS.

Nicht zuletzt danke ich meiner Familie und Lisa für die liebevolle und immerwährende Unterstützung.