



Jan Mescher

Modellierung und Simulation semi-transparenter organischer Solarzellen

# Modellierung und Simulation semi-transparenter organischer Solarzellen

von Jan Mescher



Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, 2015

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Juni 2015 Referenten: Prof. Dr. rer. nat. Uli Lemmer, Prof. Dr. rer. nat. Klaus Lips

Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT) KIT Scientific Publishing Straße am Forum 2 D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark of Karlsruhe Institute of Technology. Reprint using the book cover is not allowed.

www.ksp.kit.edu



This document – excluding the cover, pictures and graphs – is licensed under the Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 DE License (CC BY-SA 3.0 DE): http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/



The cover page is licensed under the Creative Commons Attribution-No Derivatives 3.0 DE License (CC BY-ND 3.0 DE): http://creativecommons.org/licenses/by-nd/3.0/de/

Print on Demand 2015

ISBN 978-3-7315-0415-3 DOI 10.5445/KSP/1000048185

# Modellierung und Simulation semi-transparenter organischer Solarzellen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

### DOKTOR-INGENIEURS

von der Fakultät für

Elektrotechnik und Informationstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

### Dissertation

von Dipl.-Phys. Jan Mescher geb. in Bremen

Tag der mündlichen Prüfung: 11.06.2015

Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. Uli Lemmer Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Klaus Lips

# Publikationsliste

#### Publikationen in referierten Zeitschriften

- J. Mescher, A. Mertens, A. Egel, S. W. Kettlitz, U. Lemmer, A. Colsmann, *Influence of the active layer thickness on the photocurrent generation in organic solar cells under angle-dependent illumination*, Eingereicht
- A. Mertens, J. Mescher, D. Bahro, M. Koppitz, A. Colsmann, Angle-dependent light absorption in organic homo-tandem solar cells, Eingereicht
- J. Mescher, S. W. Kettlitz, N. Christ, M. F. G. Klein, A. Pütz, A. Mertens, A. Colsmann, U. Lemmer, *Design rules for semi-transparent organic tandem solar cells for window integration*, Organic Electronics 15, 1476 1480 (2014)
- J. Mescher, S. W. Kettlitz, A. Egel, C. Moosmann, N. S. Christ, S. Valouch, U. Lemmer, *RC-Constant in Organic Photodiodes Comprising Electrodes With a Significant Sheet Resistance*, Photonics Technology Letters, IEEE 26, 579-582 (2014)
- N. Christ, S. W. Kettlitz, **J. Mescher**, U. Lemmer, *Extracting the charge carrier mobility from the nanosecond photocurrent response of organic solar cells and photodiodes*, Applied Physics Letters 104, 053302 (2014)
- N. Christ, S. W. Kettlitz, J. Mescher, S. Valouch, U. Lemmer, Dispersive transport in the temperature dependent transient photoresponse of organic photodiodes and solar cells, Journal of Applied Physics 113, 234503 (2013)

- S. W. Kettlitz, J. Mescher, N. Christ, M. Nintz, S. Valouch, A. Colsmann, U. Lemmer, *Eliminating RC-effects in transient photo-current measurements on organic photodiodes*, Photonics Technology Letters, IEEE 25, 682 (2013)
- N. Christ, S. W. Kettlitz, S. Valouch, J. Mescher, M. Nintz, U. Lemmer, *Intensity dependent but temperature independent charge carrier generation in organic photodiodes and solar cells*, Organic Electronics 14, 973-978 (2013)
- A. Pütz, F. Steiner, J. Mescher, M. Reinhard, N. Christ, D. Kutsarov, H. Kalt, U. Lemmer, A. Colsmann, Solution processable, precursor based zinc oxide buffer layers for 4.5% efficient organic tandem solar cells, Organic Electronics 13, 2696 - 2701 (2012)
- J. Mescher, N. Christ, S. W. Kettlitz, A. Colsmann, U. Lemmer, Influence of the spatial photocarrier generation profile on the performance of organic solar cells, Applied Physics Letters 101, 073301 (2012)

### Konferenzbeiträge

- J. Mescher, S. W. Kettlitz, N. Christ, M. F. G. Klein, A. Pütz, A. Mertens, A. Colsmann, U. Lemmer, Simulation of semi-transparent organic tandem solar cells for solar shading, 14th International Conference on Numerical Simulation of Optoelectronic Devices (NUSOD), 165-166 (2014)
- S. W. Kettlitz, **J. Mescher**, U. Lemmer, Compensation for RCeffects in organic photodiodes with large sheet resistances, 14th Internation Conference on Numerical Simulation of Optoelectronic Devices, NUSOD 6935414, 177-178(2014)

#### Vorträge auf internationalen Konferenzen

• J. Mescher, S. W. Kettlitz, N. Christ, M. F. G. Klein, A. Pütz, A. Mertens, A. Colsmann, U. Lemmer, *Simulation of semi-transparent organic tandem solar cells for solar shading*, 14th International Conference on Numerical Simulation of Optoelectronic Devices (NUSOD) (2014)

- J. Mescher, N. Christ, S. W. Kettlitz, S. Valouch, A. Colsmann, U. Lemmer, *Optoelectronic simulations and modelling of organic solar cells*, 2nd Japanese-German Workshop on Energy Materials Science (2012)
- J. Mescher, N. Christ, S. W. Kettlitz, A. Colsmann, U. Lemmer, Impact of the spatial generation profile on the IV-curves of organic solar cells, International Conference on Simulation of Organic Electronics and Photovoltaics (SimOEP12) (2012)

### Poster

- J. Mescher, S. Kettlitz, N. Christ, M. Klein, A. Pütz, A. Mertens, S. Kettlitz, A. Colsmann, U. Lemmer, *Simulation of semi-transparent organic solar cells for solar shading*, Karlsruhe School of Optics & Photonics Summer School, Bad Herrenalb (2014)
- J. Mescher, N. Christ, S. W. Kettlitz, A. Colsmann, U. Lemmer, Impact of the spatial absorption profile on the efficiency of organic solar cells, Karlsruhe Days of Optics & Photonics, Karlsruhe (2013)
- J. Mescher, N. Christ, S. Valouch, S. W. Kettlitz, A. Colsmann, U. Lemmer, *Influence of the Multiple-Trapping model on transient photoresponse and IV-characteristics of organic photodiodes and solar cells*, International Workshop on Modeling of Thin-Film Silicon Solar Cells, Oldenburg (2012)

#### Buchkapitel

• K. Glaser, A. Pütz, **J. Mescher**, D. Bahro, A. Colsmann, *Organic Tandem Solar Cells*, Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies, 445-464 (2014)

#### Betreute studentische Arbeiten

- A. Rösch, "Optische Simulation semitransparenter organischer Solarzellen", Bachelorarbeit, Elektrotechnik und Informationstechnik (2014)
- A. Leguy, "Optoelectronic simulations for organic solar cells", Diplomarbeit, Physik (2013)

# Inhaltsverzeichnis

Pu	Publikationsliste				
1.	1. Einleitung 2. Grundlagen				
2.					
	2.1.	Organische Halbleiter	5		
	2.2.	Organische Solarzellen	8		
		2.2.1. Bulk-Heterojunction	9		
		2.2.1.1. Verwendete Absorbermaterialien	11		
		2.2.2. Organische Mehrfach-Solarzellen	15		
		2.2.3. Kenngrößen einer Solarzelle	18		
	2.3.	Farbeigenschaften von semi-transparenten Solarzellen	19		
		2.3.1. Sichtbare Transmission	20		
		2.3.2. Farbort	20		
		2.3.3. Farbtemperatur $\ldots$	21		
		2.3.4. Farbwiedergabe-Index	22		
	2.4.	Zusammenfassung	25		
3.	Simu	ulationsmodelle	27		
	3.1.	Optisches Simulationsmodell	28		
		3.1.1. Transfer-Matrix-Methode	29		
		3.1.2. Absorptionsprofil	32		
		3.1.3. Einfluss einer dicken Substratschicht	34		
	3.2.	Elektrisches Simulationsmodell	36		
		3.2.1. Ladungsträger-Generation	36		
		3.2.2. Ladungsträger-Rekombination	38		
		3.2.3. Ladungsträger-Transport	39		
		3.2.4. Ladungsträger-Injektion	41		
		3.2.5. Multiple-Trapping Modell	43		
	3.3.	Zusammenfassung	45		

4.	Trar	isiente	Stromantworten	47		
	4.1.	ierung von RC-Effekten in transienten				
		Strom	antworten	49		
		4.1.1.	Rekonstruktion des Leitungsstroms aus simulierten			
			Stromantworten	51		
		4.1.2.	Parameterbestimmung aus gemessenen transienten	Eſ		
	4.9	DCV	Stromantworten	04 55		
	4.2.	4.9.1	Analytizaka Uarlaitung dan DC Vanatanta	50		
		4.2.1. 4.2.2.	Vergleich der exakten RC-Konstante mit der	96		
			geometrischen Näherung	60		
	4.3.	Zusam	menfassung	61		
5.	Einf	luss de	s räumlichen Absorptionsprofils auf die Leistung			
	von	organis	schen Solarzellen	63		
	5.1.	Simuli	erte Absorptionsprofile	64		
	5.2.	Künst	lich erzeugte Absorptionsprofile	66		
		5.2.1.	Variables Absorptionsprofil	72		
		5.2.2.	Variables Absorptionsprofil mit asymmetrischen			
			Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern	75		
	5.3.	Zusammenfassung				
6.	Org	anische	Mehrfach-Solarzellen	79		
	6.1.	Tande	m-Solarzellen	81		
		6.1.1.	Tandem-Solarzellen mit zwei gleichen			
			Absorbermaterialien	81		
		6.1.2.	Tandem-Solarzelle mit komplementären			
			Absorbermaterialien	86		
		6.1.3.	Schichtdickenabhängige interne Quanteneffizienz .	90		
	6.2.	Tripel	-Solarzellen	96		
		6.2.1.	Tripel-Solarzelle mit drei gleichen			
			Absorbermaterialien	96		
		6.2.2.	Tripel-Solarzelle mit komplementären			
			Absorbermaterialien	100		
	6.3.	Zusam	nmenfassung	103		
7.	Sem	i-trans	parente Solarzellen	105		
	7.1.	Erweit	erung des Simulationsmodells	106		

		7.1.1.	Substratschicht auf der der Lichtquelle abgewandten	105				
		719	Seite	107				
		(.1.2.	Solarzollon	110				
		713	Test der Modellerweiterung	110				
		7.1.0.	SpectrAsis	114				
	7.2.	Semi-t	ransparente Einfach-Solarzellen	114				
	1.2.	7.2.1.	Vergleich von Simulation und Experiment	116				
	7.3.	Einste	llen von Transmission und Absorption durch	110				
		Interferenzfilter						
		7.3.1.	Solarzelle mit Silberelektrode	122				
		7.3.2.	Flüssig prozessierbare Solarzellen	126				
		7.3.3.	Einfluss auf die Farbeigenschaften der Solarzelle .	129				
	7.4.	Semi-t	ransparente, parallel verschaltete					
		Tande	m-Solarzellen	131				
		7.4.1.	Absorption und Wirkungsgrad	136				
	7.5.	Zusam	nmenfassung	140				
8.	Org	anische	Solarzellen unter schrägem Lichteinfall	143				
	8.1.	Erweit	erung des Simulationsmodells	144				
		8.1.1.	Räumliches Absorptionsprofil	144				
	8.2.	Einfac	h-Solarzellen unter schrägem Lichteinfall	147				
	8.3.	Tande	m-Solarzellen unter schrägem Lichteinfall	153				
	8.4.	Semi-t	ransparente Solarzellen unter schrägem Lichteinfall	160				
		8.4.1.	Einfach-Solarzelle	160				
		8.4.2.	Tandem-Solarzelle	163				
	8.5.	Zusam	umenfassung	166				
9.	Zusa	ammen	fassung und Ausblick	167				
Α.	Spe	ctrAsis		173				
Ab	Abbildungsverzeichnis							
Та	belle	nverzei	chnis	189				
1 :•	iteretur erzeieknie							
LIT	literaturverzeichnis							
Da	Janksagung 2							

# 1. Einleitung

Die nachhaltige Bereitstellung von Energie ist eine der wichtigsten globalen Herausforderungen dieser Zeit. Aktuell erfolgt ein Großteil der weltweiten Energieproduktion aus fossilen Brennstoffen [1]. Diese Art der Energiebereitstellung ist grundsätzlich nicht zukunftsfähig. Zum einen sind die Ressourcen der fossilen Brennstoffe endlich und stehen folglich nicht unbegrenzt zur Verfügung. Zum anderen führt die Verbrennung von Öl, Gas und Kohle zur Freisetzung des Treibhausgas  $CO_2$  und einem stetigen Anstieg der  $CO_2$ -Konzentration in der Atmosphäre [2]. Dies hat eine Beschleunigung des Klimawandels mit dramatischen Folgen für Natur und Menschheit zur Folge. Auch die Gewinnung elektrischer Energie durch Kernenergie stellt aufgrund der unkalkulierbaren Sicherheitsrisiken keine sinnvolle Alternative dar. Berücksichtigt man zudem den Anstieg des weltweiten Energieverbrauchs um knapp 30 % in den vergangenen zehn Jahren [3], wird deutlich, wie essentiell die Entwicklung von Technologien zur effizienten nachhaltigen Energiegewinnung ist.

Vor diesem Hintergrund zielt die Bundesregierung laut dem Erneuerbare-Energien-Gesetz auf eine Erhöhung des Anteils der erneuerbaren Energien am Bruttostromverbrauch in Deutschland auf 40 - 45% im Jahr 2025 und 55 - 60% im Jahr 2035 [4]. Abbildung 1.1 zeigt die Bruttostromerzeugung in Deutschland im Jahr 2014 aufgeteilt nach Energieträgern. Insgesamt lag der Wert der Bruttostromerzeugung bei 610,4 Mrd. kWh [5]. Es ist zu sehen, dass bereits über ein Viertel dieses Werts durch erneuerbare Energien erzeugt wurde. Der Hauptanteil wurde hierbei mit Hilfe von Windkraft und Biomasse generiert. Der Anteil der Photovoltaik an der Bruttostromerzeugung lag bei lediglich 5,8%. Neben Kohle und Gas wurde ein Großteil des Stroms aus Kernenergie erzeugt. In der globalen Stromproduktion zeigt sich ein ähnliches Bild. Der Anteil erneuerbarer Energien an der weltweiten Stromproduktion liegt bei 21%, wobei hiervon zwei Drittel



**Abbildung 1.1.:** Struktur der Bruttostromerzeugung in Deutschland im Jahr 2014 [5].

durch Wasserkraft erzeugt werden [1]. Insgesamt wird deutlich, dass der Anteil der regenerativen Energiegewinnung gesteigert werden muss.

Eine vielversprechende Möglichkeit hierfür ist der Ausbau der Photovoltaiktechnologie. So entspricht allein die jährlich auf die Sahara eingestrahlte Energiemenge der Sonne ungefähr dem 200fachen des globalen jährlichen Energieverbrauchs [6]. Aktuell kommerziell erhältliche Solarzellen bestehen größtenteils aus mono- und multikristallinem Silizium und werden mit Hilfe von kosten- und energieintensiven Methoden hergestellt. Das führt, neben relativ hohen Modulkosten, in Deutschland zu Energierücklaufzeiten von deutlich über drei Jahren für Module aus kristallinem Silizium und knapp über 2 Jahren für multikristalline Silizium-Solarzellen [7].

Eine Alternative zu dieser Technologie stellen Solarzellen mit einem organischen Absorber dar. Diese organischen Solarzellen besitzen gegenüber den anorganischen Bauteilen einige wesentliche Vorteile. Eine organische Solarzelle ist ein Dünnschichtbauteil bestehend aus Materialschichten mit Dicken von einigen Nanometern bis ungefähr 100 nm. Diese Materialien können potenziell aus der Flüssigphase gedruckt und somit in einem kostengünstigen und zeitsparenden Rolle-zu-Rolle-Prozess appliziert werden [8, 9]. Da hierbei auch ein mechanisch flexibles Substrat verwendet werden kann, ermöglicht diese Herstellungsmethode prinzipiell den Bau von flexiblen Solarzellen [10–13]. Zudem können aufgrund der sehr dünnen Schichten auch semi-transparente Bauteile realisiert werden [14–17]. Diese Eigenschaften vergrößern den möglichen Anwendungsbereich organischer Solarzellen im Vergleich zu konventionellen Solarzellen enorm. So können die Bauteile flexibel in Oberflächen wie Gebäudefassaden oder Kleidung integriert werden. Semi-transparente Bauteile eignen sich außerdem z.B. für die Anwendung in Fenstern in Gebäuden und Autos [18, 19].

Ein entscheidender Nachteil von organischen Solarzellen ist jedoch der relativ geringe Wirkungsgrad. Die Rekord-Wirkungsgrade konnten inzwischen zwar auf über 10 % gesteigert werden [20–22], für die ökonomische Wettbewerbsfähigkeit ist eine weitere Verbesserung trotzdem unabdingbar. Da bei der Anwendung auf flexiblen Oberflächen die Solarzellen typischerweise nicht auf die Sonne ausgerichtet werden, muss bei dieser Technologie zudem der Einfluss des Einfallswinkels des Sonnenlichts auf den Wirkungsgrad gezielt untersucht werden. Eine weitere Herausforderung ergibt sich aus der möglichen Semi-Transparenz der Bauteile. Hierbei muss speziell auf die Eigenschaften des transmittierten Lichts bezüglich der Wahrnehmung mit dem menschlichen Auge geachtet werden.

### Gliederung der Arbeit

Zunächst werden in Kapitel 2 die für diese Arbeit notwendigen Grundlagen vermittelt. Hierbei wird besonders auf das Prinzip einer organischen Bulk-Heterojunction-Solarzelle eingegangen und es werden wichtige Parameter für die Bewertung des Farbeindrucks des von einer semi-transparenten Solarzelle transmittierten Lichts eingeführt. In Kapitel 3 wird das in dieser Arbeit verwendete optoelektronische Simulationsmodell vorgestellt. Die optische Simulation basiert auf der Transfer-Matrix-Methode und die elektrische Simulation baut auf einem Drift-Diffusions-Modell auf.

In Kapitel 4 wird beschrieben, wie mit Hilfe von transienten Messungen Materialparameter für die elektrische Simulation bestimmt werden können. Das Kapitel beschäftigt sich dabei hauptsächlich mit dem Einfluss von *RC*-Effekten auf die Messung und die Handhabung dieser Effekte. Im darauf folgenden Kapitel 5 wird der Einfluss des räumlichen Absorptionsprofils innerhalb der aktiven Schicht einer organischen Solarzelle auf die elektrischen Eigenschaften des Bauteils untersucht. Es wird gezeigt, wie durch eine geeignete ortsabhängige Absorption der Wirkungsgrad der Solarzelle optimiert werden kann.

In Kapitel 6 wird die simulative Optimierung von organischen Mehrfach-Solarzellen vorgestellt. Es wird gezeigt, dass simulierte und experimentell bestimmte Wirkungsgrade sehr gut übereinstimmen und mit Hilfe der Ergebnisse des Optimierungsprozesses Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von über 9% realisiert werden konnten. Des Weiteren werden potenzielle Wirkungsgrade von organischen Tandem- und Tripel-Solarzellen bestimmt. Es folgt eine Untersuchung von semi-transparenten organischen Solarzellen in Kapitel 7. Es werden Bauteilarchitekturen gezeigt, welche ausgezeichnete Farbeigenschaften aufweisen und deren sichtbare Transmission gleichzeitig gezielt an die Anforderungen in verschiedenen Anwendungen angepasst werden kann. Daran anschließend wird in Kapitel 8 die winkelabhängige Simulation von organischen Einfach- und Mehrfach-Solarzellen vorgestellt. Hierbei wird der Einfluss der Schichtdickenkonfiguration der Solarzelle auf den winkelabhängigen Photostrom detailliert untersucht und es werden Bauteilarchitekturen vorgestellt, welche eine relativ winkelunabhängige Stromerzeugung aufweisen.

Im letzten Kapitel 9 werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und es wird ein Ausblick auf zukünftige Anwendungsmöglichkeiten dieser Ergebnisse gegeben.

# 2. Grundlagen

Ziel dieses Kapitels ist die Vermittlung der für diese Arbeit relevanten physikalischen Grundlagen. Zunächst wird die Existenz einer elektrischen Leitfähigkeit und von Halbleiter-Eigenschaften in organischen Materialien anhand der Elektronenkonfiguration von Kohlenstoffatomen und deren Verbindungen erklärt. Im darauf folgenden Abschnitt wird das Konzept einer organischen Solarzelle erläutert, wobei besonders auf das Prinzip einer Bulk-Heterojunction eingegangen wird. Des Weiteren werden die untersuchten Absorbermaterialien vorgestellt. Anschließend wird die Funktionsweise von organischen Mehrfach-Solarzellen erklärt und es werden die in dieser Arbeit verwendeten Kenngrößen einer Solarzelle eingeführt. Der letzte Abschnitt beschäftigt sich mit den Farbeigenschaften des transmittierten Lichts von semi-transparenten organischen Solarzellen. Hierbei werden alle wichtigen Parameter wie die sichtbare Transmission, der Farbort, die Farbtemperatur und der Farbwiedergabe-Index eingeführt und die Bestimmung dieser Parameter detailliert erläutert.

### 2.1. Organische Halbleiter

Organische Verbindungen basieren auf Kohlenstoffatomen [23]. Die Elektronen des Kohlenstoffatoms im Grundzustand haben eine 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>-Konfiguration. Das bedeutet, dass die beiden ersten s-Orbitale (1s und 2s) voll besetzt sind und sich zwei ungepaarte Elektronen in zwei der drei 2p-Orbitale befinden. Geht das Kohlenstoff eine Verbindung mit einem anderen Atom ein, ist es energetisch günstiger, wenn außer den beiden 2p-Elektronen auch 2s-Elektronen an der Bindung beteiligt sind. Das ist der Fall, da die benötigte Energie, um ein Elektron aus dem 2s-Orbital in ein energetisch höheres Orbital zu heben, kleiner ist als die durch die



**Abbildung 2.1.:** Schematische Darstellung der Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen. Die Bindung besteht aus einer stark gebundenen  $\sigma$ -Bindung und einer schwach gebundenen  $\pi$ -Bindung [25].

Bindung der Atome gewonnene Energie. Die auf diese Weise entstehenden Hybridorbitale werden durch eine Linearkombination der ursprünglichen s- und p-Orbitale gebildet [24].

Je nachdem, wie viele der drei 2p-Orbitale beteiligt sind, spricht man von sp-, sp<sup>2</sup>- und sp<sup>3</sup>-Hybridisierung und es entstehen hierbei zwei bis vier Hybridorbitale. Bei der sp<sup>2</sup>-Hybridisierung entstehen drei Hybridorbitale, welche in einer Ebene liegen und jeweils um einen Winkel von 120° zueinander gedreht sind. Von ursprünglich drei 2p-Orbitalen bleibt bei dieser Hybridisierung nur eines übrig, welches senkrecht zu der Ebene der Hybridorbitale steht. Mit dieser Hybridisierung kann das Kohlenstoffatom mit drei Atomen eine Bindung eingehen. Dazu bilden die drei sp<sup>2</sup>-Hybridorbitale jeweils eine stark gebundene  $\sigma$ -Bindung. Das übrig gebliebene 2p-Orbital geht eine sogenannte  $\pi$ -Bindung ein und führt auf diese Weise in Kombination mit einer der  $\sigma$ -Bindungen zu einer Doppelbindung (siehe Abbildung 2.1). Eine Kette von Kohlenstoffatomen bildet alternierend eine Einfachbindung ( $\sigma$ -Bindung) und eine Doppelbindung ( $\sigma$ und  $\pi$ -Bindung) aus. Man spricht hierbei von einem konjugierten Molekül.

Aufgrund der räumlichen Überlappung der p-Orbitale sind die  $\pi$ -Elektronen im konjugierten Molekül delokalisiert. Dies kann zu einer ähnlich hohen Beweglichkeit der Ladungsträger innerhalb des Moleküls wie in Metallen führen [26]. Liegen Fehlstellen in der Konjugation vor, so erfolgt der Ladungsträgertransport durch einen thermisch angeregten Hüpfprozess. Auf die gleiche Weise können sich die Ladungsträger zwischen einzelnen Molekülen fortbewegen. Insgesamt weist das organische Material somit eine makroskopische elektrische Leitfähigkeit auf. Allerdings ist die makroskopische Beweglichkeit der Ladungsträger im Material im Vergleich zu der Beweglichkeit innerhalb eines Moleküls aufgrund des limitierenden intermolekularen Hüpfprozesses deutlich geringer [27].

Die beiden 2p-Orbitale benachbarter Kohlenstoffatome bilden ein bindendes  $\pi$ -Orbital und ein antibindendes  $\pi^*$ -Orbital aus. Das  $\pi$ -Orbital ist der energetisch höchste besetzte Zustand des Moleküls und wird HOMO (englisch: highest occupied molecular orbital) genannt. Hingegen ist das  $\pi^*$ -Orbital der niedrigste unbesetzte Zustand und wird als LUMO (englisch: lowest unoccupied molecular orbital) bezeichnet. Der Abstand zwischen diesen beiden Zuständen liegt üblicherweise im Bereich von 1,5 eV bis 2 eV [28]. Durch die Überlappung von vielen Orbitalen spalten sich die HOMOund LUMO-Niveaus, analog zu anorganischen Halbleitern, in Zustandssammlungen auf. Diese Zustandssammlungen können ähnlich wie Valenzund Leitungsbänder in anorganischen Materialien beschrieben werden und führen zu Halbleiter-Eigenschaften des organischen Halbleitern durch die molekulare Unordnung des Materials stark beeinflusst und kann nicht mit einem reinen Bandtransport beschrieben werden (siehe Abschnitt 3.2.5).

Mit der Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO können die Eigenschaften der Photoabsorption in organischen Halbleitern erklärt werden. Durch die Absorption eines Photons wird ein Elektron aus dem HOMO-Niveau in das LUMO-Niveau gehoben. Dadurch entsteht ein Elektron-Loch-Paar, welches im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern jedoch sehr stark gebunden ist. Somit können sich die erzeugten Ladungsträger nicht frei bewegen, sondern bilden ein Exziton. Die Bindungsenergie dieses Exzitons berechnet sich zu [29]

$$E_{\rm B} = \frac{1}{2} \frac{\mu^* q^4}{(4\pi\epsilon_0 \epsilon_{\rm r} \hbar)^2}.$$
 (2.1)

Hierbei ist  $\mu^*$  die effektive Masse der Ladungsträger, q die Elementarladung,  $\epsilon_o$  die elektrische Feldkonstante,  $\epsilon_r$  die Dielektrizitätskonstante des Materials und  $\hbar$  das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum. Diese Bindungsenergie hat in organischen Halbleitern üblicherweise einen Wert größer als 0,3 eV und ist somit deutlich höher als die thermische Aktivierungsenergie bei Raumtemperatur von 26 meV [30]. Die im Vergleich zu anorganischen Halbleitern deutlich höhere Bindungsenergie lässt sich mit Gleichung 2.1 erklären. Die Dielektrizitätskonstante von beispielsweise Silizium liegt bei 12, während sie in organischen Materialien einen Wert von  $\epsilon_{\rm r} \approx 3-4$  besitzt und somit zu deutlich höheren Bindungsenergien der Exzitonen führt.

## 2.2. Organische Solarzellen

Im vorangegangen Abschnitt wurden die Leitfähigkeit und die Halbleiter-Eigenschaften von organischen Materialien erklärt. In diesem Abschnitt soll nun beschrieben werden, wie aus diesen organischen Halbleitern Solarzellen gebaut werden. Eine der größten Herausforderungen für das Design von effizienten organischen Solarzellen ist die bereits erwähnte hohe Bindungsenergie der photogenerierten Exzitonen. Diese hat zur Folge, dass die in dem organischen Halbleiter erzeugten Exzitonen nicht allein durch thermische Energie in freie Ladungsträger umgewandelt werden können und somit auch kein Photostrom erzeugt werden kann.

Um die stark gebundenen Exzitonen in frei bewegliche Elektronen und Löcher trennen zu können, wird ein zweiter organischer Halbleiter benötigt. Die beiden Materialien werden so gewählt, dass der Energieunterschied zwischen den LUMOs bzw. den HOMOs der Materialien groß genug ist, um die stark gebundenen photoinduzierten Exzitonen zu trennen. Dementsprechend wird das Material mit den höher liegenden Energieniveaus Elektronen-Donator und das andere Material Elektronen-Akzeptor genannt. Die Trennung eines im Donator erzeugten Exzitons an einer Grenzfläche zwischen Donator und Akzeptor ist in Abbildung 2.2a veranschaulicht. Sobald das Exziton in die Nähe der Grenzfläche diffundiert ist, geht das Elektron auf den energetisch günstigeren LUMO-Zustand im Akzeptor über [31]. Analog dazu geht das Loch eines im Akzeptor erzeugten Exzitons auf den energetisch höher liegenden HOMO-Zustand im Donator über. Auf diese Weise werden die stark gebunden Exzitonen an dieser Grenzflächen in schwach gebundene CT-Zustände (englisch: chargetransfer-state) getrennt, welche dann in freie Ladungsträger dissoziiert werden können (siehe Abschnitt 3.2.1).



**Abbildung 2.2.:** Schematische Darstellung der (a) Exzitonen-Dissoziation an der Grenzfläche zwischen Donator und Akzeptor und der (b) Bulk-Heterojunction-Solarzelle.

Eine Möglichkeit, eine solche Grenzfläche zu erzeugen, besteht darin, zwei unterschiedliche organische Materialien mit den entsprechenden Eigenschaften aufeinander, und somit zu einer Zweischicht-Struktur (englisch: *bilayer*), zu applizieren [32]. Tang präsentierte 1986 eine auf diesem Ansatz beruhende organische Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von ungefähr 1 % [33]. Bei dieser Zweischicht-Struktur ist die Grenzfläche jedoch relativ klein und die Exzitonen, die in einem zu großem Abstand zu dieser Grenzfläche generiert werden, rekombinieren, bevor sie in freie Ladungsträger getrennt werden können. Aus diesem Grund wird für eine effiziente Ladungsträgertrennung in der organischen Solarzelle eine Bulk-Heterojunction verwendet.

### 2.2.1. Bulk-Heterojunction

Um die Akzeptor-Donator-Grenzfläche zu vergrößern und somit eine effiziente Exzitonentrennung zu erreichen, werden in einer Bulk-Heterojunction-Solarzelle die beiden Materialien miteinander vermischt [34, 35]. Wie in Abbildung 2.2b schematisch dargestellt ist, entstehen dadurch im Idealfall räumlich voneinander getrennte Akzeptor- und Donator-Domänen. Für die Effizienz der Trennung der Exzitonen ist die Morphologie dieser Domänen entscheidend. Zum einen sollten sie möglichst klein sein, damit jedes Exziton zu einer Grenzfläche diffundieren kann, bevor es rekombiniert. Zum anderen sollten alle Akzeptor-Domänen Kontakt zu der Kathode



**Abbildung 2.3.**: Schematische Darstellung des Banddiagramms einer organischen Solarzelle im Kurzschlussfall. Durch ein absorbiertes Photon wird ein Exziton erzeugt, welches an einer Grenzfläche zwischen Donator und Akzeptor einen CT-Zustand bildet. Der CT-Zustand wird in ein freies Elektron und Loch getrennt, welche im Built-in-Feld zu den Elektroden driften, dort extrahiert werden und somit einen Strom erzeugen.

und alle Donator-Domänen Kontakt zur Anode besitzen. Somit wird gewährleistet, dass alle an einer Grenzfläche dissoziierten Ladungsträger zu der entsprechenden Elektrode transportiert werden und zu der Erzeugung des Photostroms beitragen können.

Das Absorbergemisch aus Donator und Akzeptor wird zwischen zwei Elektroden mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten verbaut. Mindestens eine der beiden Elektroden ist hierbei transparent, um eine Beleuchtung des Absorbers zu ermöglichen. Das Banddiagramm einer organischen Solarzelle im Kurzschlussfall ist in Abbildung 2.3 schematisch abgebildet. Durch die Absorption eines Photons wird ein Exziton erzeugt, welches an einer Grenzfläche zwischen Akzeptor und Donator in einen CT-Zustand übergeht und in freie Ladungsträger getrennt wird. Der Unterschied in der Austrittsarbeit der Elektroden führt zu einer Diffusion von Ladungsträgern und folglich zu einem elektrischen Feld. In diesem eingebauten Feld (englisch: *built-in-field*) driften die erzeugten freien Elektronen und Löcher zu der Kathode bzw. Anode und generieren dabei den Leitungsstrom.

Um die Built-in- und somit die Leerlaufspannung (siehe Abschnitt 2.2.3) der organischen Solarzelle zu optimieren, müssen die Austrittsarbeiten der Elektroden an die Energieniveaus im Absorber angepasst werden [36]. Dabei sollte die Austrittsarbeit der Anode der Energie des HOMOs im Donator entsprechen oder leicht darüber liegen. Somit wird eine ungehinderte Extraktion der Löcher an der Grenzfläche zwischen Absorber und Anode gewährleistet und gleichzeitig die Built-in-Spannung maximiert. Aus den gleichen Überlegungen für die Elektronen heraus sollte die Austrittsarbeit der Kathode gleich groß bzw. etwas kleiner als die Energie des LUMOs des Akzeptors sein [37, 38]. Für diese energetische Anpassung werden in organischen Solarzellen zwischen dem Absorber und den Elektroden üblicherweise zusätzliche Ladungsträger-Transportschichten verwendet [39]. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Bauteile werden auf der Kathodenseite teilweise Elektronen-Transportschichten aus Zinkoxid (ZnO) verwendet. Zwischen Anode und aktiver Schicht werden Loch-Transportschichten aus Molvbdänoxid (MoO<sub>3</sub>) oder Poly(3,4-ethylendioxythiophen):polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS) benutzt. Die Elektroden der untersuchten Bauteile bestehen üblicherweise aus Indiumzinnoxid (ITO), Silber (Ag) oder Aluminium (Al).

#### 2.2.1.1. Verwendete Absorbermaterialien

Für die in dieser Arbeit untersuchten organischen Solarzellen werden verschiedene Absorbermaterialien verwendet. Das ist zum einen dadurch begründet, dass die simulierten Ergebnisse mit gemessenen Daten verglichen werden sollen und folglich die Bauteilarchitektur durch das Experiment bestimmt wird. Zum anderen ist im Fall von organischen Mehrfach-Solarzellen die genaue Kombination von bestimmten Absorbermaterialien entscheidend. Trotzdem sind die gezeigten Ergebnisse im Allgemeinen nicht auf ein spezifisches Material begrenzt, sondern können auf andere Materialsysteme angewendet werden.

Organische Halbleiter können im Wesentlichen in die Klasse der Polymere und der kleinen Moleküle unterteilt werden. Polymere bestehen aus langen Ketten, welche aus sich wiederholenden Monomereinheiten aufgebaut sind. Kleine Moleküle hingegen weisen deutlich weniger Kohlenstoffatome auf



**Abbildung 2.4.:** Chemische Strukturformeln der Akzeptor-Materialien (a)  $PC_{61}BM$  und (b)  $PC_{71}BM$ .

und haben somit eine geringere Molekülmasse. In beiden Fällen führen die konjugierten Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen zu der molekularen Leitfähigkeit. In organischen Solarzellen werden kleine Moleküle üblicherweise als Elektronen-Akzeptoren eingesetzt, während Polymere als Donator-Materialien dienen. In dieser Arbeit werden die Fullerene [6,6]-Phenyl-C<sub>61</sub>-buttersäuremethylester (PC<sub>61</sub>BM) und [6,6]-Phenyl-C<sub>71</sub>-buttersäuremethylester (PC<sub>71</sub>BM) als Elektronen-Akzeptoren verwendet. Die chemischen Strukturformeln dieser beiden organischen Verbindungen sind in Abbildung 2.4 zu sehen.

Diese Fullerene werden mit verschiedenen Polymeren gemischt, um eine für einen Solarzellen-Absorber geeignete Mischung aus Akzeptor und Donator zu erzielen. In dieser Arbeit werden aktive Schichten aus folgenden Materialmischungen untersucht:

• **P3HT:**PC<sub>61</sub>**BM:** Das Polymer Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) ist in Abbildung 2.5a abgebildet. Zusammen mit PC<sub>61</sub>BM ergibt sich ein in der Literatur umfassend untersuchtes Materialsystem. Es weist lediglich für relativ kleine Wellenlängen < 650 nm gute Absorptions-



**Abbildung 2.5.:** Chemische Strukturformeln der Donator-Materialien (a) P3HT, (b) PCDTBT und (c) PTB7-Th.

eigenschaften auf (siehe Abbildung 7.15b). In dieser Arbeit wird es als aktive Schicht in organischen Photodioden (siehe Kapitel 4) und als Absorber in semi-transparenten Tandem-Solarzellen verwendet (siehe Kapitel 7).

- **PCDTBT:PC**<sub>71</sub>**BM:** Die Strukturformel von Poly[N-9'-hepta -decanyl-2,7-carbazol-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazol)] (PCDTBT) ist in Abbildung 2.5b abgebildet. In Kombination mit PC<sub>71</sub>BM wird es in dieser Arbeit sowohl für die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von organischen Solarzellen eingesetzt (siehe Kapitel 5) als auch in semi-transparenten Bauteilen verwendet (siehe Kapitel 7).
- **PTB7-Th:PC**<sub>71</sub>**BM:** Das Polymer Poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)-thiophen-2-yl)benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethyl-



**Abbildung 2.6.:** Chemische Strukturformeln der Donator-Materialien (a) PDTP-DFBT, (b) PSBTBT und (c) PTB7.

hexyl)-3-fluorothieno[3,4-b]thiophen)-2-carboxylat-2,6-diyl] (PTB7-Th) ist in Abbildung 2.5c abgebildet. Zusammen mit  $PC_{71}BM$  ergibt sich ein für organische Halbleiter relativ breitbandiger Absorber (siehe Abbildung 6.1b), welcher sich für die Verwendung in Einfachund Mehrfachsolarzellen eignet (siehe Kapitel 6, 7 und 8).

• **PDTP-DFBT:PC**<sub>71</sub>**BM:** Die Strukturformel von Poly[2,7-(5,5-bis-(3,7-dimethyloctyl)-5H-dithieno[3,2-b:2´,-3´-d]pyran)-alt4,7-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazol)] (PDTP-DFBT) wird in Abbildung 2.6a gezeigt. Die Mischung aus diesem Polymer und  $PC_{71}BM$  absorbiert bis zu einer Wellenlänge von knapp 950 nm (siehe Abbildung 6.5). Sie eignet sich daher vor allem für den Einsatz in Mehrfach-Solarzellen (siehe Kapitel 6).

- **PSBTBT:**PC<sub>71</sub>**BM:** Das Polymer Poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)-dithieno[3,2-b:2',3'-d]silol)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazol)-4,7-diyl] (PSBTBT) ist in Abbildung 2.6b abgebildet. Es besitzt in Kombination mit PC<sub>71</sub>BM ebenfalls bis zu relativ großen Wellenlängen gute Absorptionseigenschaften (siehe Abbildung 7.15b) und wird auch in Tandem-Solarzellen verwendet (siehe Abschnitt 7.4).
- **PTB7:PC**<sub>71</sub>**BM:** Das Polymer Poly[(4,8-bis-(2-ethylhexyloxy)benzo(1,2-b:4,5-b')dithiophen)-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexyl)-3fluorothieno[3,4-b]thiophen)-2-carboxylat-2-6-diyl] (PTB7) ähnelt von der Struktur sehr stark PTB7-Th (siehe Abbildung 2.6c). Es wird in dieser Arbeit gemischt mit PC<sub>71</sub>BM in Tandem-Solarzellen eingesetzt (siehe Abschnitt 8.3).

### 2.2.2. Organische Mehrfach-Solarzellen

Mehrfach-Solarzellen sind ein weit verbreitetes Konzept zur Steigerung der Wirkungsgrade von Solarzellen. In einer Mehrfach-Solarzelle werden mehrere Absorberschichten kombiniert, um einen größeren Spektralbereich des Sonnenspektrums zu absorbieren und Thermalisierungsverluste zu minimieren [40, 41]. Im Folgenden soll das Konzept der organischen Mehrfach-Solarzelle anhand einer Tandem-Solarzelle erklärt werden.

Üblicherweise werden Tandem-Solarzellen seriell verschaltet. Im Vergleich zu einer parallelen Kontaktierung hat das den Vorteil einer einfacheren monolithischen Verschaltung und kleineren ohmschen Verlusten. Abbildung 2.7 zeigt die schematische Darstellung des Banddiagramms einer seriell verschalteten organischen Tandem-Solarzelle mit geschlossenen Kontakten, also unter Kurzschlussbedingungen. Durch die Absorption von Photonen werden in beiden Absorbern, wie in einer Einfach-Solarzelle, freie Ladungsträger erzeugt. Während die Löcher in Absorber 1 (linke Seite) und



**Abbildung 2.7.**: Schematische Darstellung des Banddiagramms einer idealisierten seriell verschalteten organischen Tandem-Solarzelle im Kurzschlussfall. Durch Lichtabsorption werden in beiden Absorbern freie Ladungsträger erzeugt. Während die Löcher in Absorber 1 und die Elektronen in Absorber 2 im Built-in-Feld zu den Elektroden driften, driften die übrigen Ladungsträger in die Mitte des Bauteils zu der Rekombinationszone, wo sie ohne Energieverlust rekombinieren.

die Elektronen in Absorber 2 (rechte Seite) im Built-in-Feld zu den Elektroden driften, driften die übrigen Ladungsträger in die Mitte des Bauteils zu der Rekombinationszone. Diese Rekombinationszone ist idealerweise so ausgelegt, dass Elektronen und Löcher ohne Energieverlust rekombinieren können. Dies wird üblicherweise durch einen Tunnelübergang gewährleistet. Dieser Übergang besteht aus einer stark n- und einer stark p-dotierten Halbleiterschicht und kann z.B. durch im Hochvakuum thermisch verdampfte, dotierte organische Schichten realisiert werden [42, 43]. Die Rekombinationszonen der in dieser Arbeit untersuchten Tandem-Solarzellen bestehen aus PEDOT:PSS und ZnO. Sie sind flüssig prozessierbar und ermöglichen gleichzeitig den Bau von hocheffizienten Mehrfach-Solarzellen [21, 44].

In Abbildung 2.8 sind schematisch die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (J-U-Kennlinien) der einzelnen Absorber und der zugehörigen seriell verschalteten Tandem-Solarzelle unter Beleuchtung zu sehen. Durch die serielle Verschaltung fließt in beiden Subzellen die gleiche Stromdichte. Folglich



**Abbildung 2.8.:** Schematische Darstellung der *J-U*-Kennlinien der einzelnen Absorber einer beleuchteten Tandem-Solarzelle und die Kennlinien des gesamten Bauteils mit serieller bzw. paralleler Verschaltung. Während sich bei serieller Verschaltung die Spannung der einzelnen Subzellen addiert, erhöht sich bei paralleler Verschaltung die Stromdichte.

kann durch die Addition der Spannungswerte der einzelnen Subzellen bei einem bestimmten Stromdichtewert die Kennlinie der Tandem-Zelle mit einer ideal funktionierenden Rekombinationszone bestimmt werden. Ein entscheidender Nachteil einer seriell verschalteten Tandem-Solarzelle ist die Limitierung des Photostroms des Bauteils durch die schwächere der beiden Subzellen. Somit können die Schichtdicken der Absorber nicht unabhängig voneinander gewählt werden (siehe Kapitel 6).

Eine Möglichkeit, diese Einschränkung zu umgehen, ist das parallele Verschalten der Subzellen. Dabei werden die Elektroden einer der beiden Subzellen vertauscht und es entsteht so z.B. eine gemeinsame Kathode der beiden Subzellen, welche sich zwischen den beiden Absorberschichten befindet. Das Banddiagramm einer parallel verschalteten organischen Tandem-Solarzelle unter Kurzschlussbedingungen ist in Abbildung 2.9 schematisch dargestellt. Die in den beiden Absorbern durch Lichtabsorption generierten Löcher driften im Built-in-Feld zu den beiden äußeren Anoden, während die Elektronen in beiden aktiven Schichten zu der gemeinsamen Kathode in der Mitte des Bauteils driften. Diese Verschaltung führt zu einer



**Abbildung 2.9.:** Schematische Darstellung des Banddiagramms einer idealisierten parallel verschalteten organischen Tandem-Solarzelle im Kurzschlussfall. Durch Lichtabsorption werden in beiden Absorbern freie Ladungsträger erzeugt. Die photogenerierten Löcher driften zu den beiden äußeren Elektroden, während die Elektronen zu der mittleren gemeinsamen Kathode driften.

Erhöhung der Photostromdichte bei einer gleichen Spannung an den beiden Subzellen. Die entsprechende J-U-Kennlinie einer beleuchteten parallel verschalteten Tandem-Solarzelle ist ebenfalls in Abbildung 2.8 zu sehen.

### 2.2.3. Kenngrößen einer Solarzelle

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Kenngrößen einer Solarzelle erläutert. Überbrückt man die äußeren Kontakte einer beleuchteten Solarzelle, fließt die Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$  (englisch: *short-circuit current density*). Bei offenen Kontakten des Bauteils kann die Leerlaufspannung  $U_{OC}$  (englisch: *open-circuit voltage*) abgegriffen werden. Die elektrische Leistungsdichte der Solarzelle berechnet sich aus dem Produkt aus Stromdichte und Spannung ( $P = J \cdot U$ ). Der Punkt, an dem dieser Wert maximal ist, ist der optimale Arbeitspunkt MPP (englisch: *maximum power point*) der Solarzelle mit den zugehörigen Werten der
Stromdichte und der Spannung ( $J_{\text{MPP}}$  und  $U_{\text{MPP}}$ ). Aus dem Verhältnis von dieser maximalen Leistungsdichte und der Leistungsdichte, welche mit der Kurzschlussstromdichte und der Leerlaufspannung erreicht würde, lässt sich der Füllfaktor der Kennlinie zu

$$FF = \frac{J_{MPP} \cdot U_{MPP}}{J_{SC} \cdot U_{OC}}$$
(2.2)

berechnen. Der Wirkungsgrad der Solarzelle kann dann mit

$$\eta = \frac{\text{FF} \cdot J_{\text{SC}} \cdot U_{\text{OC}}}{P_{\text{Sonne}}}$$
(2.3)

bestimmt werden. Hierbei ist  $P_{\text{Sonne}}$  die Leistungsdichte der Sonne auf der Erdoberfläche und liegt bei einer Luftmasse von AM = 1,5 bei ungefähr 1 kW/m<sup>2</sup>. Der Wirkungsgrad beschreibt, welcher Anteil der eingestrahlten Sonnenleistung von der Solarzelle in elektrische Leistung umgewandelt wird, und ist somit die wichtigste Kenngröße einer Solarzelle.

# 2.3. Farbeigenschaften von semi-transparenten Solarzellen

Es ist möglich, organische Solarzellen herzustellen, die einen Teil des eingestrahlten Sonnenlichts transmittieren. Diese Bauteile eignen sich potenziell für die Integration in Fenster in Gebäudefassaden oder Automobilen. Dazu müssen für beide Elektroden des Bauteils transparente Materialien verwendet werden. Bei diesen semi-transparenten Solarzellen spielen neben den elektrischen Eigenschaften die optischen Eigenschaften eine entscheidende Rolle. Es ist nicht nur von Interesse, wie groß der Wirkungsgrad der Solarzelle ist, sondern auch, wie viel sichtbares Licht von diesem Bauteil transmittiert wird und welche Farbeigenschaften dieses Licht besitzt. Aus diesem Grund muss das Transmissionsspektrum der Solarzellen näher untersucht und ausgewertet werden. Im Folgenden wird beschrieben, wie aus diesem Spektrum die sichtbare Transmission, der Farbort, die Farbtemperatur und der Farbwiedergabe-Index bestimmt werden.

#### 2.3.1. Sichtbare Transmission

Die für das menschliche Auge sichtbare Transmission  $T_{\rm vis}$  einer organischen Solarzelle mit dem Transmissionsspektrums  $T(\lambda)$  berechnet sich aus dem Verhältnis des transmittierten Lichtstroms  $\Phi_{\rm trans}$  und des eingestrahlten Lichtstroms der Sonne  $\Phi_{\rm Sonne}$ :

$$T_{\rm vis} = \frac{\Phi_{\rm trans}}{\Phi_{\rm Sonne}} = \frac{\int T(\lambda)S(\lambda)V(\lambda)d\lambda}{\int S(\lambda)V(\lambda)d\lambda}$$
(2.4)

Hierbei ist  $S(\lambda)$  das Sonnenspektrum (siehe Abbildung 3.3) und  $V(\lambda)$  die V-Lambda-Kurve. Letztere beschreibt die spektrale Empfindlichkeit des menschlichen Auges bei Tageslicht [45].

#### 2.3.2. Farbort

Geht man von einer semi-transparenten Solarzelle mit einem Transmissionsspektrum  $T(\lambda)$  aus, welche von der Sonne bestrahlt wird, so lässt sich dem transmittierten Licht ein Farbort in einem Farbraum zuordnen. Damit kann beschrieben werden, welche Farbe dieses Licht für das menschliche Auge besitzt. Es gibt verschiedene Farbräume, die im Laufe der Zeit weiterentwickelt wurden. In dieser Arbeit wird im Wesentlichen der CIE 1960 UCS Farbraum benutzt (siehe Abbildung 2.10), da in diesem Farbraum die Farbtemperatur des transmittierten Lichts bestimmt werden kann. Um die Farbkoordinaten in den verschiedenen Farbräumen bestimmen zu können, benötigt man die Normspektralwertfunktionen des Normbeobachters [46]. Diese sind von der CIE (Internationale Beleuchtungskommission) genormt und werden üblicherweise mit  $\overline{x}(\lambda)$ ,  $\overline{y}(\lambda)$  und  $\overline{z}(\lambda)$  bezeichnet [47].  $\overline{y}(\lambda)$ entspricht hierbei der V-Lambda-Kurve. Mit Hilfe dieser Empfindlichkeitskurven lassen sich die Tristimuluswerte (X, Y und Z) bestimmen:

$$X = \int T(\lambda)S(\lambda)\overline{x}(\lambda)d\lambda$$
  

$$Y = \int T(\lambda)S(\lambda)\overline{y}(\lambda)d\lambda$$
(2.5)  

$$Z = \int T(\lambda)S(\lambda)\overline{z}(\lambda)d\lambda$$



**Abbildung 2.10.:** CIE 1960 UCS Farbraum mit Schwarzkörperkurve und Weißpunkt.

Mit diesen Tristimuluswerten können die Farbkoordinaten xund ydes CIE 1931 Farbraums zu

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \tag{2.6}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \tag{2.7}$$

berechnet werden. Die Farbkoordinaten (u,v) des CIE 1960 UCS Farbraum bestimmen sich damit zu:

$$u = \frac{4x}{-2x + 12y + 3} \tag{2.8}$$

$$v = \frac{6x}{-2x + 12y + 3} \tag{2.9}$$

Der CIE 1960 UCS Farbraum mit Weißpunkt und Schwarzkörperkurve ist in Abbildung 2.10 dargestellt.

#### 2.3.3. Farbtemperatur

Die ähnlichste Farbtemperatur CCT (engl. *correlated color temperature*) beschreibt den Farbeindruck einer Lichtquelle. Die Farbtemperatur einer

Lichtquelle entspricht der Temperatur des Schwarzkörpers, dessen Farbort im CIE 1960 UCS Farbraum den kleinsten Abstand zu dem Farbort der Lichtquelle besitzt. Als neutrales Weiß wird eine Farbe mit einer Farbtemperatur von 3300 K < CCT < 5000 K bezeichnet [48]. Diese Farbtemperatur eignet sich gut für die Beleuchtung von Arbeitsplätzen. Höhere Farbtemperaturen führen zu einem kalten Farbeindruck, während niedrigere Farbtemperaturen zu einem warmen Farbeindruck führen.

#### 2.3.4. Farbwiedergabe-Index

Der Farbwiedergabe-Index CRI (engl. *color rendering index*) einer Lichtquelle beschreibt die Qualität der Wiedergabe von Farben, die mit dieser Lichtquelle beleuchtet werden. Ein CRI von 100 impliziert perfekte Farbwiedergabe. Jeder Schwarzkörper besitzt diese perfekten Farbwiedergabeeigenschaften.

Für die Bestimmung des CRI wird die Wiedergabe von acht verschiedenen Testfarben unter Beleuchtung der zu untersuchenden Lichtquelle und unter Beleuchtung eines Referenzspektrums verglichen. Laut CIE-Norm darf der CRI einer Lichtquelle nur bestimmt werden, wenn der Abstand zwischen Farbort der Lichtquelle und Schwarzkörperkurve im CIE 1960 UCS Farbraum kleiner als  $\Delta=5,4\cdot10^{-3}$  ist [49]. Ist das der Fall, kann für die zu testende Lichtquelle ein Referenzspektrum bestimmt werden. Für Lichtquellen mit einer CCT kleiner als 5000 K entspricht das Referenzspektrums liegenden Schwarzkörpers. Für Lichtquellen mit einer höheren CCT wird als Referenzspektrum das natürliche Tageslichtspektrum D mit der entsprechenden Temperatur gewählt [50].

Daraufhin werden die Farbörter der Testfarben unter Beleuchtung mit dem Testspektrum und dem Referenzspektrum bestimmt. Für die Tristimuluswerte der Testfarben unter Beleuchtung mit dem Testspektrum ergibt sich:

$$X_{t,i} = \int T(\lambda)S(\lambda)F_i(\lambda)\overline{x}(\lambda)d\lambda$$
  

$$Y_{t,i} = \int T(\lambda)S(\lambda)F_i(\lambda)\overline{y}(\lambda)d\lambda$$

$$Z_{t,i} = \int T(\lambda)S(\lambda)F_i(\lambda)\overline{z}(\lambda)d\lambda$$
(2.10)

Im Fall von semi-transparenten Solarzellen setzt sich das Testspektrum aus dem Produkt aus Transmissionsspektrum der Solarzelle und Sonnenspektrum zusammen  $(T(\lambda) \cdot S(\lambda))$ .  $F_i(\lambda)$  ist der Remissionsgrad der *i*-ten Testfarbe und ist durch die Norm fest definiert [51]. Analog ergibt sich für Beleuchtung mit dem Referenzspektrum  $R(\lambda)$ :

$$X_{\mathbf{r},i} = \int R(\lambda)F_i(\lambda)\overline{x}(\lambda)d\lambda$$
  

$$Y_{\mathbf{r},i} = \int R(\lambda)F_i(\lambda)\overline{y}(\lambda)d\lambda$$
  

$$Z_{\mathbf{r},i} = \int R(\lambda)F_i(\lambda)\overline{z}(\lambda)d\lambda$$
  
(2.11)

Aus den bestimmten Tristimuluswerten lassen sich, wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben, die Koordinaten u und v der Farbörter im CIE 1960 UCS Farbraum bestimmen.

Da die Farbörter des Testspektrums und des Referenzspektrums nicht identisch sind, ist der Farbeindruck der Testfarben unter Test- und Referenzbeleuchtung unterschiedlich. Um diese Farbwandlung zu berücksichtigen, müssen die Farbörter der Testfarben unter Beleuchtung mit dem Testspektrum angepasst werden [51]:

$$u'_{t,i} = \frac{10,872 + 0,404\frac{c_{t,i}}{c_t}c_r - 4\frac{d_{t,i}}{d_t}d_r}{16,518 + 1,481\frac{c_{t,i}}{c_t}c_r - \frac{d_{t,i}}{d_t}d_r}$$
(2.12)

$$v'_{t,i} = \frac{5,520}{16,518 + 1,481\frac{c_{t,i}}{c_t}c_r - \frac{d_{t,i}}{d_t}d_r}$$
(2.13)

Herbei berechnen sich c und d zu

$$c = \frac{1}{v} \left( 4 - u - 10v \right) \tag{2.14}$$

$$d = \frac{1}{v} \left( 1,708v + 0,404 - 1,481u \right)$$
 (2.15)

und müssen für alle Testfarben unter Beleuchtung mit dem Testspektrum  $(c_{t,i} \text{ und } d_{t,i})$ , für das Testspektrum  $(c_t \text{ und } d_t)$  und für das Referenzspektrum  $(c_r \text{ und } d_r)$  bestimmt werden.

Anschließend werden die Farbörter in den CIE 1964 Farbraum transformiert. Für die Testfarben unter Referenzbeleuchtung ergibt sich

$$W_{\mathbf{r},i}^{*} = 25 (Y_{\mathbf{r},i})^{\frac{1}{3}} - 17$$

$$U_{\mathbf{r},i}^{*} = 13W_{\mathbf{r},i}^{*} (u_{\mathbf{r},i}' - u_{\mathbf{r}}')$$

$$V_{\mathbf{r},i}^{*} = 13W_{\mathbf{r},i}^{*} (v_{\mathbf{r},i}' - v_{\mathbf{r}}')$$
(2.16)

und unter Testbeleuchtung analog:

$$W_{t,i}^{*} = 25 (Y_{t,i})^{\frac{1}{3}} - 17$$
  

$$U_{t,i}^{*} = 13W_{t,i}^{*} (u_{t,i}' - u_{t}')$$
  

$$V_{t,i}^{*} = 13W_{t,i}^{*} (v_{t,i}' - v_{t}')$$
  
(2.17)

Hierbei sind  $u'_t = u_r$  und  $v'_t = v_r$  die Koordinaten der Farbörter der zu testenden Lichtquelle unter Berücksichtigung der Farbwandlung.

Der Abstand der Farbörter einer Testfarbe unter Beleuchtung mit dem Test- und dem Referenzspektrum

$$\Delta E_{i} = \left[ \left( U_{\mathrm{t},i}^{*} - U_{\mathrm{r},i}^{*} \right)^{2} + \left( V_{\mathrm{t},i}^{*} - V_{\mathrm{r},i}^{*} \right)^{2} + \left( W_{\mathrm{t},i}^{*} - W_{\mathrm{r},i}^{*} \right)^{2} \right]^{\frac{1}{2}}$$
(2.18)

wird als Farbverschiebung bezeichnet. Mit dieser Farbverschiebung lässt sich der spezielle Farbwiedergabe-Index einer Testfarbe zu

$$R_i = 100 - 4.6\Delta E_i \tag{2.19}$$

berechnen. Der allgemeine CRI bestimmt sich dann aus dem arithmetischen Mittel der acht speziellen Indizes zu

$$CRI = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^{8} R_i.$$
 (2.20)

Die Sonne und eine Glühlampe haben als annähernd ideale schwarze Strahler einen CRI von fast 100. Mit (organischen) Leuchtdioden können üblicherweise Werte von ungefähr 80 erzielt werden [52, 53]. Eine Natrium-Dampflampe besitzt hingegen im Allgemeinen lediglich einen Farbwiedergabe-Index von 30 bis 60 [54].

### 2.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde ein Überblick über die Grundlagen von organischen Solarzellen gegeben. Zunächst wurde auf die optoelektronischen Eigenschaften von organischen Halbleitern eingegangen und erklärt, wie sich aufgrund der Zustände der Elektronen in Kohlenstoffverbindungen eine makroskopische Ladungsträgerbeweglichkeit ausbildet. Des Weiteren wurden die Halbleiter-Eigenschaften von organischen Materialien erläutert. Danach wurde das Funktionsprinzip von organischen Einfachund Mehrfach-Solarzellen erklärt, wobei besonders auf des Konzept der Bulk-Heterojunction-Solarzelle eingegangen wurde. Zudem wurden die wichtigsten Kenngrößen einer Solarzelle eingeführt.

Der letzte Teil dieses Kapitels beschäftigte sich mit den Farbeigenschaften von semi-transparenten Solarzellen. Hierbei wurden die für das menschliche Auge wahrnehmbare Transmission, der Farbort, die Farbtemperatur und der Farbwiedergabe-Index erläutert. Außerdem wurden die Berechnungsmethoden dieser Parameter detailliert beschrieben.

# 3. Simulationsmodelle

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten optoelektronischen Simulationsmodelle vorgestellt. Im ersten Abschnitt wird das optische Modell präsentiert. Es basiert auf der Transfer-Matrix-Methode und ist in der Lage, die in organischen Dünnschicht-Solarzellen auftretenden Interferenzeffekte zu beschreiben. Des Weiteren können mit dem Modell die dicken Substratschichten der Bauteile gesondert behandelt werden. Die elektrische Modellierung beruht auf einem Drift-Diffusions-Ansatz. Durch die Implementierung verschiedener physikalischer Modelle für die Ladungsträger-Generation, -Rekombination und -Injektion können die elektrischen Eigenschaften von organischen Solarzellen beschrieben werden. Eine wichtige Erweiterung hierfür ist das Multiple-Trapping-Modell, welches es ermöglicht, die spezifischen Transportphänomene von Ladungsträgern in organischen Halbleitern zu modellieren.

Das verwendete Simulationsmodell lässt sich in ein optisches und ein elektrisches Modell unterteilen (siehe Abbildung 3.1). Als Eingangsparameter für die optische Simulation werden die Bauteilarchitektur und die komplexen Brechungsindizes der verwendeten Materialien benötigt. Mit dem optischen Modell können alle spektralen Eigenschaften, wie beispielsweise die Reflexion, berechnet werden. Es kann zudem die räumliche Verteilung der Absorption innerhalb des Bauteils bestimmt werden. Letztere ist ein entscheidender Eingangsparameter für die elektrische Simulation. Außerdem werden für die elektrische Simulation die Materialparameter der verwendeten aktiven Schicht benötigt. Mit diesem Modell kann der Transport der Ladungsträger innerhalb des organischen Halbleiters modelliert und so z.B. die *J-U*-Kennlinie der Solarzelle berechnet werden.



Abbildung 3.1.: Verwendetes Simulationsmodell.

## 3.1. Optisches Simulationsmodell

Im Folgenden wird das auf der Transfer-Matrix-Methode basierende verwendete optische Simulationsmodell vorgestellt. Die Transfer-Matrix-Methode beruht auf einem eindimensionalen Ansatz. Mit ihrer Hilfe können die Interferenzeffekte in Dünnschicht-Bauelementen, wie den in dieser Arbeit untersuchten organischen Solarzellen, berücksichtigt und die elektromagnetische Feldverteilung modelliert werden [55–57]. Des Weiteren werden zwei wesentliche Erweiterungen der Transfer-Matrix-Methode erläutert. Es wird darauf eingegangen, auf welche Weise dicke Substratschichten in dem Modell berücksichtigt werden können und es wird erklärt, wie das ortsabhängige Absorptionsprofil bestimmt wird [58, 59].



**Abbildung 3.2.:** Schematische Darstellung des beleuchteten Dünnschicht-Bauteils in dem verwendeten Koordinatensystem. Für die Modellierung des Bauteils müssen der komplexe Brechungsindex  $n_i$  und die Dicke  $d_i$  von jeder Schicht bekannt sein.

#### 3.1.1. Transfer-Matrix-Methode

Aus den Maxwell-Gleichungen ergibt sich für den Zusammenhang zwischen der elektrischen Feldstärke E(r) und der magnetischen Feldstärke H(r) einer elektromagnetischen Welle

$$H(r) = \frac{n(r)}{\sqrt{\mu_0/\epsilon_0}} E(r), \qquad (3.1)$$

mit dem komplexen Brechungsindex n(r) = n'(r) - ik'(r), der magnetischen Feldkonstante  $\mu_0$  und der elektrischen Feldkonstante  $\epsilon_0$  [60]. Aufgrund dieses Zusammenhangs reicht es aus, die folgenden Berechnungen ausschließlich für die elektrische Feldstärke durchzuführen.

Im Folgenden wird ein Dünnschicht-Bauteil unter senkrechter Lichteinstrahlung betrachtet. Das Koordinatensystem wird so gewählt, dass die Grenzflächen des Bauteils in der xy-Ebene liegen und das Licht entlang der z-Achse propagiert (Abbildung 3.2). Durch die Mehrfachreflexion an den Grenzflächen wird an jedem Ort in dem Bauteil ein vorwärts und ein rückwärts laufendes elektrisches Feld erzeugt  $(E^+(z) \text{ und } E^-(z))$ . Um die Feldverteilung innerhalb des Bauteils bestimmen zu können, müssen der komplexe Brechungsinde<br/>x $n_{\rm i}$ und die Schichtdicke  $d_{\rm i}$ der einzelnen Schichten gegeben sein.

Aus den Maxwell-Gleichungen ergibt sich, dass die zu einer Grenzfläche parallelen Komponenten des elektrischen und des magnetischen Felds  $(E_{||} \text{ und } H_{||})$  bei einem Übergang über diese Grenzfläche konstant sind. Es gilt deshalb:

$$E^{+}_{||,i,\mathbf{R}} + E^{-}_{||,i,\mathbf{R}} = E^{+}_{||,i+1,\mathbf{L}} + E^{-}_{||,i+1,\mathbf{L}}$$
(3.2)

$$-H^{+}_{||,i,\mathbf{R}} + H^{-}_{||,i,\mathbf{R}} = -H^{+}_{||,i+1,\mathbf{L}} + H^{-}_{||,i+1,\mathbf{L}}$$
(3.3)

Hierbei bezieht sich der Index "R" auf das Feld an dem rechten Rand einer Schicht und der Index "L" auf das Feld an dem linken Rand einer Schicht. Die Reflexion und Transmission an diesen Grenzflächen lassen sich mit dem Fresnelschen Reflexionskoeffizienten  $r_{i,i+1}$  und Transmissionskoeffizienten  $t_{i,i+1}$  wie folgt beschreiben:

$$r(\theta)_{i,i+1}^{\text{TE}} = \frac{E_{||,i,\text{R}}^{-}}{E_{||,i,\text{R}}^{+}} = \frac{n_{i}\cos(\theta_{i}) - n_{i+1}\cos(\theta_{i+1})}{n_{i}\cos(\theta_{i}) + n_{i+1}\cos(\theta_{i+1})}$$
(3.4)

$$r(\theta)_{i,i+1}^{\rm TM} = \frac{E_{||,i,R}^-}{E_{||,i,R}^+} = \frac{n_i \cos(\theta_{i+1}) - n_{i+1} \cos(\theta_i)}{n_i \cos(\theta_{i+1}) + n_{i+1} \cos(\theta_i)}$$
(3.5)

$$t(\theta)_{i,i+1}^{TE} = \frac{E_{||,i+1,L}^{+}}{E_{||,i,R}^{+}} = \frac{2n_i \cos{(\theta_i)}}{n_i \cos{(\theta_i)} + n_{i+1} \cos{(\theta_{i+1})}}$$
(3.6)

$$t(\theta)_{i,i+1}^{\text{TM}} = \frac{E_{||,i+1,L}^+}{E_{||,i,R}^+} = \frac{2n_i \cos(\theta_{i+1})}{n_i \cos(\theta_{i+1}) + n_{i+1} \cos(\theta_i)}$$
(3.7)

Hierbei ist  $\theta$  der Einfallswinkel des eingestrahlten Lichts. Für schräge Einstrahlung muss an dieser Stelle prinzipiell zwischen TE- und TMpolarisiertem Licht unterschieden werden (siehe Abschnitt 8.1). Für senkrechten Lichteinfall ( $\theta = 0$ ) vereinfachen sich die Formeln zu:

\_\_\_\_

$$r_{\mathbf{i},\mathbf{i}+1} = \frac{E_{||,\mathbf{i},\mathbf{R}}^{-}}{E_{||,\mathbf{i},\mathbf{R}}^{+}} = \frac{n_{\mathbf{i}} - n_{\mathbf{i}+1}}{n_{\mathbf{i}} + n_{\mathbf{i}+1}}$$
(3.8)

$$t_{i,i+1} = \frac{E_{||,i+1,L}^+}{E_{||,i,R}^+} = \frac{2n_i}{n_i + n_{i+1}}$$
(3.9)

Aus Gleichung 3.2 und 3.3 lassen sich mit Hilfe von Gleichung 3.1, 3.8 und 3.9 das vorwärts und das rückwärts laufende elektrische Feld an dem rechten Rand einer Schicht bestimmen:

$$E_{||,i,R}^{+} = \frac{1}{t_{i,i+1}} E_{||,i+1,L}^{+} + \frac{r_{i,i+1}}{t_{i,i+1}} E_{||,i+1,L}^{-}$$
(3.10)

$$E_{||,i,R}^{-} = \frac{r_{i,i+1}}{t_{i,i+1}} E_{||,i+1,L}^{+} + \frac{1}{t_{i,i+1}} E_{||,i+1,L}^{-}$$
(3.11)

Der Übergang eines elektrischen Felds an einer Grenzfläche zwischen zwei Materialien lässt sich nun mit einer  $2 \times 2$ -Matrix beschreiben. Es ergibt sich

$$\begin{pmatrix} E_{||,i,R}^{+} \\ E_{||,i,R}^{-} \end{pmatrix} = D_{i,i+1} \begin{pmatrix} E_{||,i+1,L}^{+} \\ E_{||,i+1,L}^{-} \end{pmatrix},$$
(3.12)

mit der Durchgangsmatrix

$$D_{i,i+1} = \frac{1}{t_{i,i+1}} \begin{pmatrix} 1 & r_{i,i+1} \\ r_{i,i+1} & 1 \end{pmatrix}.$$
 (3.13)

Die Propagation innerhalb einer Schicht lässt sich mit

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel,i,L}^+\\ E_{\parallel,i,L}^- \end{pmatrix} = P_i \begin{pmatrix} E_{\parallel,i,R}^+\\ E_{\parallel,i,R}^- \end{pmatrix}$$
(3.14)

beschreiben. Hierbei ist  $P_i$  die Propagationsmatrix. Sie ist definiert als

$$P_{\rm i} = \begin{pmatrix} \exp\left(i\sqrt{\left(\frac{2\pi}{\lambda}n_{\rm i}\right)^2 - k_{\rm x}^2}d_{\rm i}\right) & 0\\ 0 & \exp\left(-i\sqrt{\left(\frac{2\pi}{\lambda}n_{\rm i}\right)^2 - k_{\rm x}^2}d_{\rm i}\right) \end{pmatrix},$$
(3.15)

mit der Wellenlänge des einfallenden Lichts  $\lambda$  und der x-Komponente  $k_x$  des Wellenvektors  $\vec{k}$ . Für senkrechten Lichteinfall ist diese Komponente null, da der Wellenvektor in die Ausbreitungsrichtungen der elektromagnetischen Welle zeigt. Das gesamte Dünnschicht-Bauteil lässt sich durch die Multiplikation der einzelnen Durchgangs- und Propagationsmatrizen von rechts nach links beschreiben:

$$\begin{pmatrix} E_{||,0,R} \\ E_{||,0,R} \end{pmatrix} = \left(\prod_{i=1}^{N} D_{i-1,i} P_{i}\right) D_{N,N+1} \begin{pmatrix} E_{||,N+1,L} \\ E_{||,N+1,L} \end{pmatrix}$$
(3.16)

Geht man davon aus, dass das einfallende Licht ausschließlich von links auf das Dünnschicht-Bauteil trifft (Abbildung 3.2), existiert auf der rechten Seite hinter dem Bauteil kein rückwärts laufendes elektrisches Feld. Es lassen sich also folgende Randbedingungen annehmen:

$$E^+_{||,N+1,L} = 1$$
 und  $E^-_{||,N+1,L} = 0$  (3.17)

Damit lässt sich die räumliche Verteilung der Parallelkomponente des vorwärts und des rückwärts laufenden elektrischen Felds im gesamten Bauteil unter Verwendung von Gleichung 3.16 berechnen und somit die optischen Eigenschaften der Solarzelle bestimmen.

#### 3.1.2. Absorptionsprofil

Die Absorption einer elektromagnetischen Welle ist über die Divergenz des Poynting-Vektors definiert:

$$Q = -\nabla \langle \vec{S} \rangle \tag{3.18}$$

Aus den Maxwell-Gleichungen lässt sich für den zeitlich gemittelten Fall ein Bezug zwischen elektrischer Feldstärke und Absorption herleiten [61, 62]:

$$Q = -\nabla \langle \vec{S} \rangle = \frac{1}{2} \sigma |E|^2 = \frac{2\pi c \epsilon_0 k' n'}{\lambda} |E|^2.$$
(3.19)

Hierbei ist  $\sigma$  die elektrische Leitfähigkeit und c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Unter senkrechtem Lichteinfall erfolgt die Propagation der elektromagnetischen Welle entlang der z-Richtung. Aus diesem Grund sind das elektrische und das magnetische Feld parallel zu den Grenzflächen des Bauteils ausgerichtet und es gilt  $E = E_{||}$  und  $H = H_{||}$ . Somit lässt sich die absorbierte Leistung direkt aus den mit der Transfer-Matrix-Methode bestimmten Werten des elektrischen Felds und Gleichung 3.19 zu

$$Q(z,\lambda) = \frac{2\pi c\epsilon_0 k' n'}{\lambda} |E_{||}(z)|^2$$
(3.20)

bestimmen. Hierbei setzt sich das elektrische Feld aus der Summe von vorwärts und rückwärts laufendem Feld

$$E_{||}(z) = E_{||}^{+}(z) + E_{||}^{-}(z)$$
(3.21)

zusammen.



**Abbildung 3.3.:** Terrestrische spektrale Intensitätsverteilung der Sonneneinstrahlung (ASTM AM1,5 Global) [63].

Mit Hilfe der absorbierten Leistung lässt sich die Rate der absorbierten Photonen bestimmen. Dies ist eine entscheidende Größe, da sie direkt zu der Generationsrate freier Ladungsträger führt und somit ein essentieller Eingangsparameter für das in Abschnitt 3.2 vorgestellte elektrische Simulationsmodell ist. Die Absorptionsrate der Photonen berechnet sich zu

$$A(z,\lambda) = \frac{Q(z,\lambda)}{W_{\text{Photon}}(\lambda)} = \frac{\lambda}{hc}Q(z,\lambda), \qquad (3.22)$$

mit der Energie des Photons  $W_{Photon}(\lambda)$  und dem Planckschen Wirkungsquantum h. Im Fall einer polychromatischen Lichtquelle wie der Sonne muss die optische Simulation jeweils für jede Wellenlänge durchgeführt werden. Durch die Multiplikation von Gleichung 3.22 mit der wellenlängenabhängigen Intensität der Lichtquelle  $N_{\lambda}$  und die Integration über den spektralen Bereich lässt sich die Absorptionsrate für die Lichtquelle berechnen:

$$A(z) = \int N_{\lambda} A(z,\lambda) d\lambda \qquad (3.23)$$



Abbildung 3.4.: Schematische Darstellung einer organischen Solarzelle mit dicker Substratschicht auf der Einstrahlungsseite.

In Abbildung 3.3 ist die globale spektrale Intensitätsverteilung der Sonne auf der Erdoberfläche bei einer Luftmasse von AM = 1,5 nach dem ASTM-Standard dargestellt. Im Verlauf dieser Arbeit wird immer dieses Spektrum als Lichtquelle verwendet, wenn von Sonnenbeleuchtung die Rede ist.

#### 3.1.3. Einfluss einer dicken Substratschicht

Der Dünnschichtstapel einer organischen Solarzelle wird in der Regel auf einer Substratschicht (z.B. aus Glas) prozessiert, welche eine Schichtdicke in der Größenordnung von einem Millimeter besitzt (siehe Abbildung 3.4). Die inhomogene Schichtdicke dieses Substrats führt dazu, dass das Licht innerhalb dieser Schicht inkohärent ist [64]. Somit kommt es zu keinen Interferenzeffekten in dieser Schicht [56, 65, 66].

Während die Werte der Reflexion  $R_{\rm T}$  und der Transmission  $T_{\rm T}$  des Dünnschichtstapels unter Beachtung der entsprechenden Randmedien mit Hilfe der Transfer-Matrix-Methode berechnet werden, müssen die Reflexion  $R_{\rm F}$  und die Transmission  $T_{\rm F}$  an der Grenzfläche zwischen dem umgebenden Medium und der Substratschicht mit den Amplituden der Feldstärke des

einfallenden Lichts bestimmt werden und berechnen sich mit Gleichung 3.8 und 3.9 wie folgt:

$$R_{\rm F} = \left| \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \right|^2 \tag{3.24}$$

$$T_{\rm F} = \left| \frac{2n_0}{n_0 + n_1} \right|^2 \frac{n_1}{n_0} \tag{3.25}$$

Hierbei ist  $n_0$  der Brechungsindex des umgebenden Mediums, also in der Regel  $n_{\text{Luft}} = 1$  und  $n_1$  der Brechungsindex der Substratschicht. Bestehen die Substratschicht und das umgebende Medium aus nicht absorbierenden Materialien, sind die Werte für Reflexion und Transmission an der Grenzfläche zwischen Substratschicht und dem umgebendem Medium für beide Richtungen identisch und es folgt  $R_{\text{F}} = R_{\text{F}}^+ = R_{\text{F}}^-$  sowie  $T_{\text{F}} = T_{\text{F}}^+ = T_{\text{F}}^-$ .

Die Berücksichtigung der Mehrfachreflexion in der dicken Substratschicht führt zu folgendem Ausdruck für die Reflexion des gesamten Bauteils:

$$R = R_{\rm F} + T_{\rm F} R_{\rm T} T_{\rm F} \sum_{n=0}^{\infty} \left( R_{\rm F} R_{\rm T} \right)^n.$$
 (3.26)

Mit der geometrischen Reihe  $\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$  und  $T_{\rm F} = 1 - R_{\rm F}$  ergibt sich

$$R = \frac{R_{\rm F} + R_{\rm T} - 2R_{\rm F}R_{\rm T}}{1 - R_{\rm F}R_{\rm T}}$$
(3.27)

Für die Transmission des gesamten Bauteils folgt analog

$$T = T_{\rm F} T_{\rm T} \sum_{n=0}^{\infty} \left( R_{\rm F} R_{\rm T} \right)^n = \frac{T_{\rm F} T_{\rm T}}{1 - R_{\rm F} R_{\rm T}}.$$
 (3.28)

Mit Hilfe dieser Erweiterungen des optischen Modells lassen sich Dünnschichtbauteile auf einer dicken Substratschicht auf der Einstrahlungsseite simulieren.

## 3.2. Elektrisches Simulationsmodell

Das elektrische Simulationsmodell ermöglicht es, den Ladungsträgertransport innerhalb der aktiven Schicht der Solarzelle zu beschreiben. Es basiert im Wesentlichen auf einem Drift-Diffusions-Modell. Mit Hilfe von entsprechenden physikalischen Modellen können die Ladungsträger-Generation, -Rekombination und -Injektion simuliert werden. Des Weiteren ist das Modell mit Hilfe des Multiple-Trapping-Modells an den spezifischen Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern angepasst.

#### 3.2.1. Ladungsträger-Generation

In Abschnitt 3.1.2 wurde gezeigt, wie unter Verwendung des optischen Simulationsmodells die räumliche Absorption innerhalb der organischen Solarzelle bestimmt werden kann. Aufgrund der kleinen Dielektrizitätskonstante in organischen Materialien wird jedoch nicht direkt aus einem absorbierten Photon ein freies Ladungsträgerpaar erzeugt, sondern es werden zunächst stark gebundene Exzitonen generiert (siehe Abschnitt 2.2.1). Bei geeigneter Größe der Domänen des Akzeptor-Donator-Gemischs in der aktiven Schicht wird davon ausgegangen, dass alle Exzitonen zu einer Grenzfläche zwischen den beiden Materialien diffundieren und dort in CT-Zustände übergehen. Das ist damit begründet, dass dieser Diffusionsprozess im Femtosekundenbereich vonstatten geht und somit die Lebensdauer der Exzitonen länger als die Dauer dieses Prozesses ist [67].

Die Dissoziation dieser CT-Zustände in freie Elektronen und Löcher basiert auf einem von Onsager entwickelten und von Braun und Goliber et al. erweiterten Modell der paarweisen Rekombination [68–70]. Dieses ist schematisch in Abbildung 3.5 dargestellt. Es konkurrieren hierbei verschiedene Prozesse. Der Zustand kann mit der Rate  $k_{\rm f}$  in den Grundzustand zerfallen oder mit der Rate  $k_{\rm d}$  in freie Ladungsträger übergehen. Zusätzlich können die freien Ladungsträger mit der Rekombinationsrate  $k_{\rm r} = q(\mu_{\rm e} + \mu_{\rm h})/(\epsilon_0 \epsilon_{\rm r})$ wieder zu CT-Zuständen rekombinieren. Hierbei sind  $\mu_{\rm e}$  und  $\mu_{\rm h}$  die Beweglichkeiten der Elektronen bzw. der Löcher und q die Elementarladung.



**Abbildung 3.5.:** Schematische Darstellung des CT-Dissoziations-Prozesses. Der CT-Zustand kann mit der Rate  $k_{\rm f}$  in den Grundzustand zerfallen oder mit der Rate  $k_{\rm d}$  in freie Ladungsträger getrennt werden. Zusätzlich können die freien Ladungsträger mit  $k_{\rm r}$  wieder zu CT-Zuständen rekombinieren.

Die Wahrscheinlichkeit für die Trennung der CT-Zustände in freie Ladungsträger berechnet sich zu

$$p(r,T,E) = \frac{k_{\rm d}(E)}{k_{\rm f} + k_{\rm d}(E)}.$$
(3.29)

Die Dissoziationsrate ist definiert als

$$k_{\rm d}(r,T,E) = k_{\rm r} \frac{3}{4\pi r^3} \exp\left(\frac{\Delta E}{k_{\rm b}T}\right) \frac{J_1 \left[2\sqrt{2}(-b)^{1/2}\right]}{\sqrt{2}(-b)^{1/2}},\tag{3.30}$$

mit der Bindungsenergie des CT-Zustands  $\Delta E = q^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_r r)$ , der Temperatur *T*, dem Abstand zwischen Elektron und Loch im CT-Zustand *r*,  $b = q^3 E / (8\pi\epsilon_0\epsilon_r k_b^2 T^2)$  und der Besselfunktion erster Ordnung  $J_1$ .

Die Dissoziationsrate hängt somit direkt von dem Abstand zwischen Elektron und Loch ab. Aufgrund der räumlichen Unordnung in organischen Halbleitern kann nicht davon ausgegangen werden, dass dieser für jeden CT-Zustand konstant ist. Aus diesem Grund wird der Abstand mit Hilfe einer Verteilungsfunktion beschrieben [70]. In dieser Arbeit wird dafür die gaußförmige Funktion

$$f(r) = \frac{4}{\sqrt{\pi}a^3}r^2 \exp\left(-\frac{r^2}{a}\right) \tag{3.31}$$

verwendet [71, 72]. Hierbei ist a der mittlere Abstand zwischen Elektron und Loch. Somit ergibt sich für die Gesamtwahrscheinlichkeit für die Erzeugung freier Ladungsträger

$$P(T,E) = \int_0^\infty p(r,T,E)f(r)\mathrm{d}r.$$
(3.32)

Durch die Multiplikation der Absorptionsrate aus Gleichung 3.23 mit dieser Wahrscheinlichkeit berechnet sich die ortsabhängige Generationsrate freier Elektronen und Löcher zu

$$G(z,T,E) = P(T,E)A(z).$$
 (3.33)

#### 3.2.2. Ladungsträger-Rekombination

Die Elektronen und Löcher innerhalb der aktiven Schicht können miteinander rekombinieren. Diese diffusions-limitierte, bimolekulare Rekombination von entgegengesetzt geladenen Ladungsträgern wird mit Hilfe der Langevin-Rekombination beschrieben [73, 74]. Diese Rekombinationsrate berechnet sich zu

$$r_{\rm L} = \gamma n_{\rm e} n_{\rm h} \tag{3.34}$$

und ist somit proportional zu dem Produkt der Ladungsträgerdichten von Elektronen  $n_{\rm e}$  und Löchern  $n_{\rm h}$ . Der Faktor  $\gamma$  ist als

$$\gamma = q \frac{\mu_{\rm e} + \mu_{\rm h}}{\epsilon_0 \epsilon_{\rm r}} \tag{3.35}$$

definiert und folglich proportional zu der Summe der Ladungsträgerbeweglichkeiten.

Wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, bestehen die Absorber von organischen Bulk-Heterojunction-Solarzellen aus einem Gemisch aus Akzeptor- und Donator-Material. Das bedeutet, dass Akzeptor und Donator in räumlich getrennten Phasen vorliegen und folglich auch der Elektronen- und Löchertransport räumlich getrennt voneinander stattfindet. Die bimolekulare Rekombination der beiden Ladungsträgertypen kann also nur an den Grenzflächen von Akzeptor und Donator stattfinden. Aus diesem Grund wird die Rekombination um den Faktor k zu

$$r'_{\rm L} = k \cdot q \frac{\mu_{\rm e} + \mu_{\rm h}}{\epsilon_0 \epsilon_{\rm r}} n_{\rm e} n_{\rm h}$$
(3.36)

reduziert, wobei für k ein Wert von  $1 \cdot 10^{-3}$  angenommen wird [75, 76].

Neben der bimolekularen Rekombination wird in der Nähe der Elektroden eine Oberflächenrekombination der Ladungsträger an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Absorber (englisch: *quenching*) berücksichtigt [77]. Dazu wird das optisch simulierte Absorptionsprofil im Grenzflächenbereich reduziert.

#### 3.2.3. Ladungsträger-Transport

Der Ladungsträger-Transport wird mit Hilfe eines eindimensionalen Drift-Diffusions-Modells beschrieben. Die aktive Schicht wird dazu in einzelne Gitterzellen unterteilt. In der Mitte dieser Zellen sind die Teilchendichten sowie die Rekombinations- und Generationsraten definiert, während an den Rändern der Zellen die Teilchenflüsse und die elektrischen Felder definiert sind [78]. Die im Folgenden gezeigten Formeln gelten sowohl für Elektronen als auch für Löcher. Die Ortskoordinate wird wie in Abschnitt 3.1 mit z bezeichnet.

Eine wesentliche Bedingung für die Modellierung des Transports von Ladungsträgern ist die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial n(z,t)}{\partial t} + \frac{\partial \Gamma(z,t)}{\partial z} = G(z,t) - R(z,t).$$
(3.37)

Sie besagt, dass eine Änderung der Ladungsträgerkonzentration n an einem Ort z nur durch den Zu- bzw. Abfluss der Ladungsträger oder durch die Generation G(z,t) und Rekombination R(z,t) der Ladungsträger hervorgerufen werden kann. Die Ladungsträger-Generation entspricht

im Wesentlichen der in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen photoinduzierten Generation, während die Rekombination der Ladungsträger durch die Langevin-Rekombination beschrieben wird (siehe Abschnitt 3.2.2).

Der Ladungsträgerfluss  $\Gamma(z,t)$  wird durch eine Drift und eine Diffusion der Ladungsträger erzeugt und kann mit der Drift-Diffusions-Gleichung

$$\Gamma(z,t) = \pm n(z,t)\mu E(z,t) - D\frac{\partial n(z,t)}{\partial z}$$
(3.38)

beschrieben werden. Der erste Term auf der rechten Seite beschreibt die zur Ladungsträgerdichte und zum elektrischen Feld proportionale Drift. Das Vorzeichen des Terms wird von der Ladung der Teilchen festgelegt. Für Elektronen ist es negativ und für Löcher positiv. Der zweite Term von Gleichung 3.38 entspricht der Diffusion. Sie wird durch einen Gradienten in der Ladungsträgerkonzentration erzeugt und ist proportional zu der Diffusionskonstante D. Letztere berechnet sich mit Hilfe der Einsteinrelation zu

$$D = \frac{\mu k_{\rm B} T}{q}.$$

Das elektrische Feld innerhalb des organischen Halbleiters kann unter Verwendung der Poisson-Gleichung

$$-\Delta\Phi(z) = \nabla E(z) = \frac{\rho(z)}{\epsilon}$$
(3.39)

aus der Raumladung  $\rho(z)$  bestimmt werden. Für das elektrische Feld gilt die Randbedingung

$$U = U_{\rm a} - U_{\rm bi} = \int_0^d E(z) dz.$$
 (3.40)

Das Integral des elektrischen Feldes über die Absorberschicht mit der Dicke d entspricht also der elektrischen Spannung U. Letztere wiederum berechnet sich aus der Differenz der an das Bauteil angelegten Spannung  $U_{\rm a}$  und der Built-in-Spannung  $U_{\rm bi}$ .

Mit Hilfe dieser Größen lässt sich die Stromdichte der organischen Solarzelle bestimmen. So können beispielsweise die *J-U*-Kennlinie modelliert und simulierte und experimentelle Daten miteinander verglichen werden. Die räumlich konstante Gesamtstromdichte  $j_{tot}(t)$  berechnet sich mit der elektrischen Flussdichte  $D(z,t) = \epsilon_0 \epsilon_r E(z,t)$  zu

$$j_{\text{tot}}(t) = j_{\text{cond}}(z,t) + \frac{\partial D(z,t)}{\partial t}.$$
(3.41)

Die Leitungstromdichte (englisch: conduction current density) ergibt sich unter Berücksichtigung von Elektronen und Löchern aus  $j_{\text{cond}}(z,t) = q (\Gamma_{\rm h}(z,t) - \Gamma_{\rm e}(z,t))$ . Der zweite Term auf der rechten Seite beschreibt die Verschiebungsstromdichte. Die Gesamtstromdichte kann durch die Integration von Gleichung 3.41 über die Schichtdicke *d* und dem Einsetzen von Gleichung 3.40 zu

$$j_{\text{tot}}(t) = \frac{1}{d} \left( \int_0^d j_{\text{cond}}(z,t) dz - \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial U}{\partial t} \right)$$
(3.42)

bestimmt werden [79, 80].

Dieses Drift-Diffusions-Modell wurde neben der Modellierung von organischen Solarzellen und Photodioden bereits erfolgreich für die Simulation von organischen optischen Verstärkern und Lasern sowie Leuchtdioden verwendet [79, 81–83]. Für die numerische Lösung der Differentialgleichungen in den Gleichungen 3.37, 3.38 und 3.39 werden diese zunächst wie oben beschrieben räumlich diskretisiert und in gewöhnliche Differentialgleichungen überführt. Anschließend können sie durch die zeitliche Diskretisierung in ein lineares Gleichungssystem überführt und gelöst werden [78].

#### 3.2.4. Ladungsträger-Injektion

Für die Berechnung der physikalischen Größen innerhalb der aktiven Schicht der Solarzelle müssen Randbedingungen an den Grenzflächen dieser Schicht definiert werden. Hierzu werden in dieser Arbeit die Ladungsträgerflüsse an den Rändern vorgegeben. Alternativ können auch die Ladungsträgerdichten festgelegt werden.

Die Ladungsträger-Injektion und -Extraktion in den bzw. aus dem Absorber wird mit Hilfe eines thermionischen Injektionsmodells beschrieben. Es basiert auf dem Modell für thermionische Emission von Elektronen aus Metallen von Richardson [84] und wurde von Scott und Malliaras für die Injektion und Extraktion von Ladungsträgern an Grenzflächen zwischen organischen Halbleitern und Metallen erweitert [85]. Da das Modell ursprünglich nur für positive elektrische Feldstärken ausgelegt war, ergänzten es Barker et al. und Lacic und Inganäs auch für die in Solarzellen auftretenden negativen Feldstärken [86, 87].

Das Modell geht von einer durch eine Energiebarriere gehinderten Injektion der Ladungsträger aus. Diese Barriere wird sowohl von dem angelegten elektrischen Feld als auch von der durch die Ladungsträger in die Elektrode induzierten Spiegelladung beeinflusst. Die Stromdichte an den Grenzflächen setzt sich aus der Injektion der Ladungsträger und der entgegengesetzten Ladungsträger-Extraktion zusammen. Für die Elektronen an der Anodenseite gilt

$$j_{e,A} = \begin{cases} B\mu_{e} \left( -N_{0}e^{-\frac{\Phi_{e,A}}{k_{b}T}}e^{\sqrt{f}} + n_{A}\left(\frac{1}{\Psi^{2}} - f\right)/4 \right), & E < 0\\ B\mu_{e} \left( -N_{0}e^{-\frac{\Phi_{e,A} + q|E|r_{c}/4}{k_{b}T}} + n_{A} \right), & E \ge 0. \end{cases}$$
(3.43)

Hierbei ist  $B = 16\pi\epsilon_0\epsilon_r(k_{\rm b}T)^2/q^2$ ,  $\Phi_{\rm e,A}$  die Injektionsbarriere für Elektronen und  $n_{\rm A}$  die Elektronendichte im organischen Halbleiter auf der Anodenseite. Des Weiteren gilt  $f = qEr_{\rm c}/(k_{\rm b}T)$  und  $\Psi = f^{-1} + f^{-1/2} - f^{-1}\sqrt{1+2\sqrt{f}}$ .  $r_{\rm c} = q^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon_{\rm r}k_{\rm b}T)$  ist der Coulomb-Radius, der Abstand ab dem ein Elektron-Loch-Paar rekombiniert.

Die Stromdichten auf der Seite der Kathode berechnen sich zu

$$j_{\rm e,K} = \begin{cases} B\mu_{\rm e} \left( N_0 e^{-\frac{\Phi_{\rm e,K} + q|E|r_{\rm c}/4}{k_{\rm b}T}} - n_{\rm K} \right), & E \le 0\\ B\mu_{\rm e} \left( N_0 e^{-\frac{\Phi_{\rm e,K}}{k_{\rm b}T}} e^{\sqrt{f}} - n_{\rm K} \left(\frac{1}{\Psi^2} - f\right)/4 \right), & E > 0, \end{cases}$$
(3.44)

mit der Injektionsbarriere für Elektronen  $\Phi_{e,K}$  und der Elektronendichte im organischen Halbleiter  $n_K$  auf der Kathodenseite. Die Stromdichten der Löcher an den Grenzflächen berechnen sich analog und können in Ref. [87] nachgelesen werden.

#### 3.2.5. Multiple-Trapping Modell

Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, handelt es sich bei dem Transport von Ladungsträgern innerhalb organischer Halbleiter nicht um einen Bandtransport, wie er aus anorganischen Halbleitern bekannt ist. Vielmehr besteht der Transport aus Hüpfprozessen zwischen einzelnen, energetisch dicht um das Transportniveau verteilten Zuständen. Der Transport über diese Zustände kann mit einer relativ hohen Beweglichkeit der Ladungsträger beschrieben werden und ähnelt dem Bandtransport. Allerdings existieren durch die unperiodische Struktur des organischen Materials auch Zustände, die einen relativ großen energetischen Abstand zum Transportniveau besitzen [88]. Energetisch tiefer liegende Zustände für Elektronen im Akzeptor und höher liegende Zustände für Löcher im Donator werden als Fallen (englisch: *Traps*) bezeichnet, da die Ladungsträger in diesen Zuständen keine Beweglichkeit besitzen [89, 90].

Der Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern wird somit durch die Elektronen und Löcher in diesen tieferen bzw. höheren Trapniveaus beeinflusst. Dies hat zur Folge, dass sich die Ladungsträger nicht mit einer definierten Geschwindigkeit im Material fortbewegen, sondern ein dispersiver Transport vorliegt [91]. Aus diesem Grund können die Transportphänomene in organischen Bauteilen nicht durch eine Modellierung des Transports mit einer einheitlichen konstanten Beweglichkeit für eine Ladungsträgersorte beschrieben werden, sondern es wird ein erweitertes Modell benötigt [92, 93].

Mit Hilfe des hier verwendeten Multiple-Trapping-Modells können die spezifischen Transportphänomene von Ladungsträgern in organischen Halbleitern sehr gut beschrieben werden [27, 64, 93, 94]. Im Folgenden wird das Modell anhand von Elektronen im Akzeptor vorgestellt. Es gilt analog für Löcher im Donator. Die Elektronen im Transportniveau besitzen in diesem Modell eine konstante Beweglichkeit  $\mu_e$ . Unterhalb des Transportniveaus befinden sich Trapzustände, in welchen die Elektronen keine Beweglichkeit besitzen. Das Modell ist in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt. Es hat sich gezeigt, dass mit einer exponentiell abnehmenden Dichte der Trapzustände der Ladungsträgertransport in organischen Solarzellen sehr gut beschrieben werden kann [95]. Folglich wird die Dichte der Trapzustände in dieser Arbeit entsprechend



**Abbildung 3.6.**: Schematische Darstellung des Multiple-Trapping-Modells für Elektronen. Im Transportniveau können sich die Elektronen mit einer konstanten Mobilität bewegen. Darunter befinden sich Trapzustände mit einer exponentiellen Dichteverteilung, welche in dem Modell mit diskretisierten Energieniveaus beschrieben werden. Elektronen können sowohl vom Transportniveau in die Trapzustände übergehen als auch thermisch angeregt wieder in das Transportniveau gelangen. Die Elektronen in diesen Trapzuständen weisen keine Beweglichkeit auf.

$$N_{\rm trap}(E) = N_{\rm trap,0} \cdot \exp\left(-\frac{E}{E_{\rm T}}\right) \tag{3.45}$$

verteilt. Hierbei ist  $N_{\rm trap,0}$  ein Normierungsfaktor für die Gesamtdichte der Trapzustände, E der energetische Abstand zum Transportniveau und  $E_{\rm T}$  die charakteristische Energie. Letztere beschreibt die Form der exponentiellen Trapverteilung. Diese Verteilung wird im Simulationsmodell aus numerischen Gründen mit neun äquidistant verteilten, diskreten Energieniveaus der Traps angenähert.

Freie Elektronen aus dem Transportniveau können mit der Rate

$$R_{\rm trap}^{i}(z) = r_{\rm e} \left( n_{\rm e}(z) \left( N_{\rm trap,a}^{i} - n_{\rm trap,a}^{i}(z) \right) \right)$$
(3.46)

in das *i*-te Trapniveau fallen. Hierbei ist  $r_{\rm e}$  der Ratenkoeffizient für die Elektronen,  $n_{\rm e}(z)$  die Dichte der freien Elektronen im Transportniveau,  $N_{\rm trap,a}^i$  die Zustandsdichte des *i*-ten Trapniveaus im Akzeptor und  $n_{\rm trap,a}^i(z)$  die Dichte der Elektronen in diesem Trapniveau. Die Trappingrate ist damit proportional zu den freien Zuständen innerhalb des Trapniveaus.

Die Rate für den Übergang eines Elektrons aus dem i-ten Trapniveau zurück in das Transportniveau berechnet sich zu

$$R_{\rm detrap}^{\rm i}(z) = r_{\rm e} \left( n_{\rm trap,a}^{i}(z) \left( N - n_{\rm e}(z) \right) \exp\left( -\frac{E_{i}}{k_{\rm b}T} \right) \right).$$
(3.47)

Hierbei ist N die Zustandsdichte im Transportniveau und  $E_i$  die Energie des *i*-ten Trapniveaus. Diese Detrappingrate ist also proportional zu den freien Zuständen im Transportniveau und zu dem Boltzmann-Faktor. Weil die Ladungsträger nur mithilfe von thermischer Energie ins Transportniveau gelangen können, ist die Rate temperaturabhängig.

Da die Elektronen in den Trapzuständen keine Beweglichkeit besitzen, berechnet sich die effektive Beweglichkeit aller Elektronen zu

$$\mu_{\rm e,eff} = \mu_{\rm e} \frac{n_{\rm e}(z)}{\sum_{i} n_{\rm trap,a}^{i}(z) + n_{\rm e}(z)}.$$
(3.48)

Sie ist somit proportional zu dem Besetzungsverhältnis von freien und getrappten Elektronen. Im Multiple-Trapping-Modell wird die effektive Mobilität von Elektronen und Löchern folglich von verschiedenen Parametern beeinflusst. Zum einen führt der Boltzmann-Faktor in der Detrappingrate zu einer Temperaturabhängigkeit (siehe Gleichung 3.47), zum anderen ist die Beweglichkeit direkt von der Ladungsträgerdichte und somit indirekt von dem elektrischen Feld und der angelegten Spannung abhängig.

## 3.3. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das in dieser Arbeit verwendete optoelektronische Simulationsmodell vorgestellt. Der erste Teil beschäftigte sich mit der optischen Simulation, welche auf der Transfer-Matrix-Methode basiert. Ein besonderes Augenmerk wurde hierbei auf die Modellierung der dicken Substratschicht organischer Solarzellen und das räumliche Absorptionsprofil innerhalb der Bauteile gelegt. Im zweiten Teil wurde das elektrische Modell vorgestellt. Hierbei wurde auf diverse physikalische Prozesse wie die Ladungsträger-Generation, -Rekombination und -Injektion eingegangen und das verwendete Drift-Diffusions-Modell beschrieben. Des Weiteren wurde das Multiple-Trapping-Modell vorgestellt, welches es ermöglicht, spezifische Transportphänomene von Ladungsträgern in organischen Halbleitern zu modellieren.

# 4. Transiente Stromantworten

Aus transienten Leitungsströmen kann die Bestimmung diverser Materialund somit Simulationsparameter der verwendeten organischen Halbleiter erfolgen. Allerdings können in den gemessenen transienten Photoströmen RC-Effekte den Leitungsstrom überlagern und daher eine Parameterextraktion erschweren bzw. unmöglich machen. Um diese Probleme zu beheben, wird eine numerische Methode zur Kompensation von RC-Effekten und der Bestimmung des Leitungsstroms aus dem gemessenen Gesamtstrom entwickelt. Diese Methode wird zunächst anhand simulierter Photostromtransienten angewendet und verifiziert. Im Anschluss wird mit dieser Methode der Leitungsstrom aus dem gemessenen Gesamtstrom von organischen Photodioden mit unterschiedlichen Dicken der aktiven Schicht rekonstruiert. Anhand des Leitungsstroms wird die energetische Verteilung der Fallenzustände im organischen Halbleiter bestimmt. Für die Eliminierung der RC-Effekte ist eine genaue Kenntnis der RC-Konstante entscheidend. Bei großflächigen organischen Photodioden mit Elektroden mit einem signifikanten Flächenwiderstand kann diese nicht direkt aus der Geometrie des Bauteils bestimmt werden. Deshalb wird eine analytische Lösung für die exakte RC-Konstante einer großflächigen rechteckigen Photodiode hergeleitet. Diese exakte Zeitkonstante ist im Vergleich zur geometrischen Näherung um bis zu 59% kleiner. Für die typischerweise verwendeten Elektrodenmaterialien in organischen Photodioden ist der Unterschied signifikant.<sup>1</sup>

Für die im vorangegangen Kapitel vorgestellte elektrische Simulation ist die Bestimmung der Simulationsparameter entscheidend. Diese sind abhängig von dem in der Solarzelle verwendeten Material. Eine Möglichkeit die Parameter zu bestimmen, ist die Anpassung von Simulationsergebnissen

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Teile der in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse sind in den Referenzen [96],[97] und [98] veröffentlicht.



**Abbildung 4.1.:** Schematische Darstellung der numerischen Methode. Mit diesem Ansatz können die RC-Effekte aus transienten Stromantworten eliminiert und somit der Leitungsstrom extrahiert werden.

an Messergebnisse. Dazu werden in dieser Arbeit gemessene und simulierte J-U-Kennlinien verwendet. Um noch detailliertere Informationen über beispielsweise die Trapverteilung im organischen Halbleiter zu bekommen, bietet es sich an, Simulation und Experiment auch anhand zeitabhängiger Versuche zu vergleichen. Am Lichttechnischen Institut (LTI) wurde dies in der Vergangenheit ausführlich für das Absorbergemisch  $P3HT:PC_{61}BM$ durchgeführt [27, 80, 93–95]. Hierzu wurden organische Photodioden mit einem Laserpuls kurzzeitig beleuchtet und die resultierende transiente Stromantwort gemessen. Damit sichergestellt werden kann, dass die gewonnenen Materialparameter auch für die Modellierung einer entsprechenden Solarzelle verwendet werden können, ist es wünschenswert, dass die Schichtdicke des Absorbers in der Photodiode der typischerweise in organischen Solarzellen verwendeten Schichtdicke entspricht. Die üblicherweise sehr kleinen, im Bereich von 100 nm liegenden Schichtdicken der organischen Absorber führen jedoch dazu, dass die resultierende Stromantwort von RC-Effekten überlagert wird [99]. Während Simulationsmodelle in der Lage sind, diese RC-Effekte zu berücksichtigen [80, 100], verhindert diese Einschränkung die direkte Parameterbestimmung aus den Messkurven [101]. Im Folgenden wird gezeigt, wie die RC-Effekte numerisch aus gemessenen Photostromantworten eliminiert werden können. Eine schematische Darstellung dieser Methode wird in Abbildung 4.1 gezeigt.



**Abbildung 4.2.:** (a) Foto eines Arrays von typischen organischen Photodioden [96]. (b) Schematische Darstellung des Schichtaufbaus der Photodioden mit einem P3HT:PC<sub>61</sub>BM-Absorber.

# 4.1. Eliminierung von RC-Effekten in transienten Stromantworten

Für die im Folgenden gezeigten zeitabhängigen Messungen werden die in Abbildung 4.2a dargestellten kreisförmigen organischen Photodioden mit einem Durchmesser von D = 1,6 mm verwendet. Sie besitzen eine aktive Schicht aus P3HT:PC<sub>61</sub>BM mit einer Schichtdicke von 65 nm bzw. 165 nm. Eine schematische Darstellung des Schichtaufbaus ist in Abbildung 4.2b zu sehen. Auf einem Glassubstrat werden nacheinander 125 nm ITO, 30 nm PEDOT:PSS, eine aktive Schicht aus P3HT:PC<sub>61</sub>BM und 100 nm Aluminium abgeschieden.

Die Photodioden werden mit einem Laserpuls mit einer zeitlichen Halbwertsbreite von 1,1 ns und einer Wellenlänge von 532 nm beleuchtet und die resultierenden zeitabhängigen Stromantworten gemessen bzw. simuliert. Der transiente Photostrom wird, wie im Ersatzschaltbild in Abbildung 4.3 gezeigt, über den Spannungsabfall an einem externen Lastwiderstand  $R_{\rm L}$ mit einem Oszilloskop gemessen. Dieser Strom wird zum einen durch den Ladungsträgertransport innerhalb des Bauteils und zum anderen durch die Ladung und Entladung des Kondensators erzeugt. Die Kapazität wird durch die flächigen Elektroden und den organischen Absorber als Dielektrikum gebildet. Somit berechnet sich der Gesamtstrom  $i_{\rm tot}$  als Differenz



**Abbildung 4.3.:** Ersatzschaltbild der Messung. Die photogenerierten Ladungsträger werden mit einer Stromquelle modelliert, während sich parallel dazu durch die Elektroden und das organische Absorbermaterial ein Kondensator bildet.  $R_{\rm S}$  ist der Serienwiderstand und  $R_{\rm L}$  der Lastwiderstand, an dem die abfallende Spannung  $u_{\rm L}$  gemessen wird.  $u_{\rm B}$  steht für die angelegte Spannung.  $i_{\rm tot}$ ,  $i_{\rm dis}$  und  $i_{\rm cond}$  sind der Gesamt-, der Verschiebungs- bzw. der Leitungsstrom.

des Leitungsstroms (englisch: conduction current  $i_{cond}$ ) und des Verschiebungsstroms (englisch: displacement current  $i_{dis}$ ) zu

$$i_{\rm tot} = i_{\rm cond} - i_{\rm dis}.\tag{4.1}$$

Um Aussagen über das Verhalten der Ladungsträger innerhalb des organischen Halbleiters machen zu können und somit Materialparameter zu extrahieren, muss der Leitungsstrom aus dem Gesamtstrom rekonstruiert werden. Dazu muss der Verschiebungsstrom aus dem Gesamtstrom heraus gerechnet werden [96]. Es ergibt sich hierfür

$$i_{\rm cond}(t) = i_{\rm tot}(t) + C_{\rm E} \left( (R_{\rm S} + R_{\rm L}) \, \dot{i}_{\rm tot}(t) + \dot{u}_{\rm B}(t) \right),$$
 (4.2)

mit der Kapazität des Kondensators  $C_{\rm E}$ , dem hauptsächlich durch die Kontaktierung verursachten Serienwiderstand  $R_{\rm S}$  und der zeitlichen Änderung der angelegten Spannung  $\dot{u}_{\rm B}(t)$  entsprechend dem Ersatzschaltbild in Abbildung 4.3. Die zeitliche Änderung des Gesamtstroms  $\dot{i}_{\rm tot}$  lässt sich mit

$$\dot{i}_{\text{tot}}(t_k) \approx \frac{i_{\text{tot}}(t_{k+1}) - i_{\text{tot}}(t_{k-1})}{t_{k+1} - t_{k-1}}$$
(4.3)

für ein zeitdiskretisiertes Mess<br/>signal annähern. Hierbei istkder Index des diskreten Zeitpunkt<br/>s $t_k.$ 

#### 4.1.1. Rekonstruktion des Leitungsstroms aus simulierten Stromantworten

Im Folgenden werden mit der vorgestellten Methode RC-Effekte aus simulierten Photostromtransienten eliminiert und somit die Anwendbarkeit der Methode demonstriert. In Abbildung 4.4 ist der unter Verwendung des in Abschnitt 3.2 vorgestellten elektrischen Modells simulierte Gesamt- und Leitungsstrom der untersuchten Photodiode mit einer aktiven Schichtdicke von d = 65 nm und einer angelegten Spannung von -5 V in halblogarithmischer Darstellung zu sehen. Für den Kontaktwiderstand wird ein Wert von  $R_{\rm S} = 15 \Omega$  angenommen, sodass sich zusammen mit dem Lastwiderstand des Oszilloskops ( $R_{\rm L} = 50 \Omega$ ) ein Widerstandswert von  $R = 65 \Omega$  ergibt. Unter Annahme dieses Werts ist das verwendete Simulationsmodell in der Lage, während der Laufzeit der Simulation den Einfluss des Verschiebungsstroms zu berücksichtigen und aus dem simulierten Leitungsstrom den Gesamtstrom zu bestimmen [64, 80]. Die verwendeten Simulationsparameter entsprechen im Wesentlichen den Parametern aus der Literatur [94].

Um mit Hilfe von Gleichung 4.2 und 4.3 aus dem simulierten Gesamtstrom den Leitungsstrom rekonstruieren zu können, muss die Kapazität des Kondensators bestimmt werden. Diese berechnet sich zu

$$C = \epsilon_{\rm r} \epsilon_0 \frac{A}{d} = \epsilon_{\rm r} \epsilon_0 \frac{\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2}{d} = 0.931 \,\mathrm{nF},\tag{4.4}$$

mit der elektrischen Feldkonstanten  $\epsilon_0$  und der relativen Permittivität  $\epsilon_r = 3,4$  [95]. Der aus dem Gesamtstrom rekonstruierte Leitungsstrom ist ebenfalls in Abbildung 4.4 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Anwendung von Gleichung 4.2 und 4.3 auf den *RC*-limitierten Gesamtstrom den tatsächlichen Leitungsstrom sehr gut nachbildet. Die integrierte Abbildung zeigt eine vergrößerte Ansicht der transienten Photoströme für die ersten 10 ns in linearer Skala. Auch in dieser Darstellung ist die Übereinstimmung zwischen dem rekonstruierten und dem tatsächlichen Leitungsstrom sehr genau. Somit konnte gezeigt werden, dass die Eliminierung der *RC*-Effekte aus transienten Photostromantworten von organischen Photodioden prinzipiell möglich ist.



**Abbildung 4.4.:** Simulierter transienter Gesamtstrom  $i_{tot}^{sim}$  und Leitungsstrom  $i_{cond}^{sim}$  der untersuchten Photodiode mit einer aktiven Schichtdicke von 65 nm und einer angelegten Spannung von -5 V in halblogarithmischer Darstellung. Zusätzlich ist der aus dem Gesamtstrom rekonstruierte Leitungsstrom zu sehen. Die integrierte Abbildung zeigt eine vergrößerte Ansicht der ersten 10 ns in linearer Darstellung.

# 4.1.2. Parameterbestimmung aus gemessenen transienten Stromantworten

Nachdem anhand von simulierten transienten Photostromantworten demonstriert wurde, dass die vorhandenen RC-Effekte erfolgreich eliminiert werden können, soll in diesem Abschnitt die Methode auf gemessene Stromantworten angewendet werden. In Abbildung 4.5 sind die gemessenen Stromantworten  $i_{tot}$  der untersuchten Photodiode mit einer aktiven Schichtdicke von (a) 65 nm und (b) 165 nm bei einer angelegten Spannung von 0 V in doppelt logarithmischer Darstellung zu sehen. Für beide Schichtdicken steigt der gemessene Gesamtstrom zunächst leicht an, bevor er für größere Zeiten abfällt. Für Zeiten größer als 1000 ns sinkt der Strom in den Bereich von  $1 \cdot 10^{-3}$  mA und das Messsignal ist deutlich verrauscht. Eine Anwendung von Gleichung 4.2 und 4.3 auf diese Messungen führt zu einer Verstärkung des Rauschens in dem rekonstruierten Leitungsstrom (nicht



**Abbildung 4.5.:** Gemessener transienter Gesamtstrom  $(i_{tot})$  der untersuchten Photodioden mit einer aktiven Schichtdicke von (a) 65 nm und (b) 165 nm bei einer angelegten Spannung von 0 V in doppelt logarithmischer Darstellung. Außerdem sind der aus dem gemessenen Gesamtstrom rekonstruierte Leitungsstrom  $(i_{cond})$  und jeweils zwei daran angepasste lineare Geraden zu sehen.<sup>2</sup>

gezeigt). Durch logarithmisches Mitteln kann das Rauschen des rekonstruierten Leitungsstroms deutlich verringert werden [96, 102]. Der aus dem Gesamtstrom rekonstruierte und auf diese Weise gemittelte Leitungsstrom  $i_{\rm cond}$  ist für die beiden Absorberschichtdicken ebenfalls in Abbildung 4.5 dargestellt. Der rekonstruierte Leitungsstrom sinkt für beide Schichtdicken

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Die Herstellung und optoelektronische Charakterisierung der Bauteile wurde von Mirco Nintz im Rahmen seiner HiWi-Tätigkeit am LTI vorgenommen und wird in Ref. [99] detailliert beschrieben.

monoton mit steigender Zeit. Der Unterschied zwischen Gesamt- und Leitungsstrom resultiert aus dem Aufladen und dem anschließenden Entladen des durch die aktive Schicht und die Elektroden gebildeten Kondensators.

Der Abfall des photoinduzierten transienten Leitungsstroms in Halbleitern mit dispersivem Ladungsträgertransport folgt zwei zeitlich getrennten Potenzgesetzen [91, 103]. Im ersten Zeitbereich sinkt er ungefähr proportional zu  $t^{-1+\alpha}$  und im zweiten Zeitbereich proportional zu  $t^{-1-\alpha}$ . Hierbei ist  $\alpha$  ein Parameter für die energetische Verteilung der Fallenzustände im Halbleiter. Geht man wie in Abschnitt 3.2.5 beschrieben von einer exponentiellen Verteilung der Fallenzustände aus, kann über

$$E_{\rm T} = \frac{k_{\rm B}T}{\alpha} \tag{4.5}$$

die charakteristische Energie der Verteilung der Fallenzustände aus Gleichung 3.45 bestimmt werden [103].

In doppelt logarithmischer Darstellung zeigt sich dieses Verhalten in zwei Geraden. Für beide Schichtdicken wird dieses erwartete Verhalten im rekonstruierten Leitungsstrom deutlich sichtbar. In Abbildung 4.5a und b werden jeweils zwei entsprechende Geraden gezeigt, welche mit Hilfe von linearer Regression an den Leitungsstrom angepasst wurden. Die somit bestimmten Exponenten des zeitlichen Verlaufs vor und nach dem Knick betragen -0.51 und -1.59 für eine Schichtdicke von 65 nm bzw. -0.34und -1.62 für 165 nm. Da davon ausgegangen wird, dass in dem verwendeten Materialgemisch  $P3HT:PC_{61}BM$  die Elektronen die schnelleren Ladungsträger sind [64], wird die Stromantwort hauptsächlich vom Transport der Elektronen dominiert und die extrahierten Parameter beziehen sich auf das Akzeptormaterial PC<sub>61</sub>BM. Aus den ermittelten Exponenten ergibt sich eine charakteristische Energie für die Verteilung der Elektronen-Fallenzustände von ungefähr 47,3 meV und 39,6 meV für eine Schichtdicke von 65 nm bzw. 165 nm. Die unterschiedlichen Werte können durch eine Schichtdickenabhängigkeit der Morphologie und die Abhängigkeit der energetischen Unordnung von der Morphologie erklärt werden [104]. Die extrahierten charakteristischen Energien liegen im Bereich der Werte, welche mit Hilfe von Simulationsmodellen für das gleiche Absorbergemisch bestimmt wurden [94, 105].

Bei Betrachtung des gemessenen Gesamtstroms in Abbildung 4.5 wird deutlich, dass die Bestimmung der Steigung und somit der charakteris-
tischen Energie anhand dieser Kurve nicht möglich ist. Somit ist die Rekonstruktion des Leitungsstroms ein wichtiges Instrument für die Extraktion von Materialparametern aus transienten Messungen. Durch die Anwendung dieser Methode können auch von RC-Effekten dominierte Messungen für die Parameterbestimmung verwendet werden, welche sonst dafür unbrauchbar wären [95].

# 4.2. RC-Konstante von großflächigen Photodioden

Im vorangegangenen Abschnitt wurde beschrieben, wie RC-Effekte aus der Messung von transienten Photostromantworten von organischen Photodioden eliminiert werden können. Im Fall von großflächigen Bauteilen mit Elektroden, welche eine geringe Leitfähigkeit aufweisen, sind weitere Untersuchungen nötig. Organische Photodioden besitzen in der Regel mindestens eine transparente Elektrode, welche einen signifikanten Flächenwiderstand aufweisen kann. So besitzen transparente Polymerelektroden (z.B. aus PEDOT:PSS) eine Flächenwiderstand von bis zu  $400 \,\Omega/\Box$  [106]. Für Photodioden mit relativ kleinen Flächen, wie es bei den in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellten Bauteilen der Fall ist, hat dies einen vernachlässigbaren Einfluss. In großflächigen Bauteilen beeinflusst der Abstand zwischen dem Ort der Ladungsträger-Generation und der externen Kontaktierung den Widerstand für die Ladungsträger. Dieser ortsabhängige Elektrodenwiderstand führt zu einem nicht trivialen dynamischen Verhalten der Bauteile, deren RC-Konstante im Folgenden detailliert hergeleitet wird.

#### 4.2.1. Analytische Herleitung der RC-Konstante

Im Folgenden wird von einer rechteckigen organischen Photodiode ausgegangen, wie sie in Abbildung 4.6a schematisch gezeigt wird. Das Bauteil wird an einer Seite kontaktiert (Abbildung 4.6b). Im beleuchteten Zustand werden in der aktiven Schicht Ladungsträger erzeugt. Der entsprechende Photostrom wird über die Elektroden zu den externen Kontaktierungen geführt. Der transiente Photostrom wird über den Spannungsabfall am



**Abbildung 4.6.:** Schematische (a) Draufsicht und (b) Seitenansicht einer rechteckigen organischen Photodiode. Die kontaktierte Seite bei x = l ist mit einer dicken Linie gekennzeichnet. In der Seitenansicht ist der angeschlossene Lastwiderstand  $R_{\rm L}$  dargestellt.

Lastwiderstand  $R_{\rm L}$  mit einem Oszilloskop gemessen. Es werden im Folgenden der Einfachheit halber keine Kontaktwiderstände angenommen. Der Flächenwiderstand  $R_{\rm E,\Box}$  der Elektrode und die Kapazität $C_{\rm E}$ sind durch die Materialparameter und die Bauteilgeometrie gegeben.

Abbildung 4.7 zeigt das Ersatzschaltbild für die räumlich diskretisierte Photodiode. Hierbei befindet sich in jedem Längenelement  $\Delta x$  ein Widerstandselement  $\Delta R_{\rm E}$  des Elektrodenwiderstands  $R_{\rm E}$  und ein Kondensatorelement  $\Delta C_{\rm E}$  der Bauteilkapazität  $C_{\rm E}$ . An einem Widerstandselement fällt die Spannung  $\Delta u$  ab. Das Ersatzschaltbild gilt für t > 0, wenn zum Zeitpunkt t = 0 die Kondensatorelemente durch Ladungsträgergeneration im organischen Halbleiter aufgeladen werden. Aus diesem Grund ist im Ersatzschaltbild keine Stromquelle eingezeichnet.

Dieses diskretisierte RC-Modell verdeutlicht, dass der Entladestrom des Elements am linken Rand durch das gesamte Bauteil fließen muss, bevor er  $R_{\rm L}$  erreicht. Im Gegensatz dazu ist das Element am rechten Rand direkt an  $R_{\rm L}$  angeschlossen. Das führt zu einer Abhängigkeit des Elektrodenwiderstands von der Position der Ladungsträgererzeugung. Es wird davon ausgegangen, dass eine räumliche Verteilung der Spannung existiert, bei welcher jedes Subelement in Abbildung 4.7 sich mit der selben Zeitkonstante  $\tilde{\tau}$  entlädt. Da die Zeitkonstante  $\Delta R_{\rm E} \Delta C_{\rm E}$  innerhalb des Bauteils kleiner als die externe Konstante  $R_{\rm L}C_{\rm E}$  ist, kann davon ausgegangen werden, dass diese Spannungsverteilung unabhängig von der ursprünglichen



**Abbildung 4.7.:** Diskretisiertes *RC*-Modell für die rechteckige organische Photodiode in Abbildung 4.6. Das Modell gilt für t > 0 (nach der Ladungsträgergeneration am Zeitpunkt t = 0). Es befinden sich in jedem Längenelement  $\Delta x$  ein Widerstandselement  $\Delta R_{\rm E}$  des Elektrodenwiderstands  $R_{\rm E}$  und ein Kondensatorelement  $\Delta C_{\rm E}$  der Bauteilkapazität  $C_{\rm E}$ .

Verteilung asymptotisch erreicht wird. Dies kann mit Hilfe von Simulationen gezeigt werden [97, 102]. Die *RC*-Konstante für dieses Bauteil ergibt sich demnach weder durch Vernachlässigung ( $\tau = R_{\rm L}C_{\rm E}$ ) noch durch die volle Berücksichtigung des Elektrodenwiderstands ( $\tau_{\rm full} = (R_{\rm L} + R_{\rm E})C_{\rm E}$ ). Ziel ist es, die exakte effektive Zeitkonstante  $\tilde{\tau}$  zu bestimmen, welche das *RC*-Verhalten der Photodiode korrekt beschreibt.

Für die in Abbildung 4.6 gezeigte Photodiode mit der Länge l, der Breite b und dem Flächenwiderstand  $R_{\rm E,\Box}$  lässt sich

$$R'_{\rm E} = \frac{R_{\rm E}}{l} = \frac{R_{\rm E,\square}}{b} \tag{4.6}$$

als Widerstand eines infinitesimal kleinen Längenelements definieren. Hierbei ist  $R_{\rm E} = R'_{\rm E}l$  der gesamte Elektrodenwiderstand. Gleichermaßen berechnet sich die Kapazität für ein Bauteil mit der relativen Permittivität  $\epsilon_{\rm r}$  und der Schichtdicke d zu

$$C'_{\rm E} = \frac{C_{\rm E}}{l} = \epsilon_{\rm r} \epsilon_0 \frac{b}{d}.$$
(4.7)

Um analytische Ausdrücke für den Strom i(x,t) und die Spannung u(x,t)für den dynamischen Gleichgewichtszustand zu bestimmen, in welchem die Spannung an jeder Position in dem Bauteil dem gleichen exponentiellen Abfall folgt, werden im Folgenden die Differentialgleichungen für diesen Fall gelöst.

Der horizontal durch die Elektrode fließende Strom berechnet sich zu

$$i(x,t) = -\frac{\mathrm{d}u(x,t)}{\mathrm{d}R_{\mathrm{E}}},\tag{4.8}$$

mit  $dR_E = R'_E dx$ . Somit ergibt sich für die ortsabhängige Stromänderung

$$\frac{\mathrm{d}i(x,t)}{\mathrm{d}x} = -\frac{1}{R'_{\mathrm{E}}} \frac{\mathrm{d}^2 u(x,t)}{\mathrm{d}x^2}.$$
(4.9)

Über die elementare Kondensatorgleichung  $Q = C \cdot U$  mit der Ladung Qund somit über  $I = C \cdot \frac{dU}{dt}$  bestimmt sich die Stromänderung durch die Entladung der in Gleichung 4.7 definierten Kapazität eines Längenelements zu

$$\frac{\mathrm{d}i(x,t)}{\mathrm{d}x} = -C'_{\mathrm{E}} \frac{\mathrm{d}u(x,t)}{\mathrm{d}t}.$$
(4.10)

Durch das Gleichsetzen von Gleichung 4.9 und 4.10 ergibt sich für die Spannung die Differentialgleichung

$$\frac{\mathrm{d}^2 u(x,t)}{\mathrm{d}x^2} = R'_{\mathrm{E}} C'_{\mathrm{E}} \frac{\mathrm{d}u(x,t)}{\mathrm{d}t}.$$
(4.11)

Es können zwei Randbedingungen angenommen werden. Zum einen fließt kein Strom an der nicht kontaktierten Seite in das Bauteil. Folglich ergibt sich für den Strom an dieser Stelle

$$i(0,t) = 0. (4.12)$$

Zum anderen fließt der gesamte Strom an der kontaktierten Seite durch den Lastwiderstand und es gilt

$$i(l,t) = \frac{u(l,t)}{R_{\rm L}}.$$
 (4.13)

Im dynamischen Gleichgewicht folgt die Spannung an jeder Position in der Elektrode einem exponentiellen Abfall

$$u(x,t) = u(x) \exp\left(-\frac{t}{\tilde{\tau}}\right).$$
(4.14)

Hierbei ist u(x) der jeweilige Startwert der exponentiellen Lösung der Spannung an dieser Position und  $\tilde{\tau}$  die gesuchte Zeitkonstante, die der effektiven *RC*-Konstante des Bauteils entspricht. Das Einsetzen von Gleichung 4.14 in Gleichung 4.11 führt zu

$$\frac{\mathrm{d}^2 u(x)}{\mathrm{d}x^2} = -\frac{R'_{\mathrm{E}}C'_{\mathrm{E}}}{\tilde{\tau}}u(x). \tag{4.15}$$

Diese Differentialgleichung wird durch

$$u(x) = U_0 \cos\left(\sqrt{\frac{R'_{\rm E}C'_{\rm E}}{\tilde{\tau}}}x\right) \tag{4.16}$$

gelöst. Hierbei ist  $U_0$  der Startwert der exponentiellen Lösung der Spannung an der nicht kontaktierten Seite des Bauteils (x = 0). Gleichung 4.16 beschreibt somit die räumliche Verteilung der Spannung für den dynamischen Gleichgewichtszustand. Das Argument der Kosinusfunktion ist auf Werte zwischen 0 und  $\pi/2$  begrenzt. Aus den Gleichungen 4.9, 4.14 und 4.16 und mit  $i(x,t) = i(x) \exp(-t/\tilde{\tau})$  ergibt sich für die räumliche Verteilung des Stroms

$$i(x) = \frac{1}{R'_{\rm E}} U_0 \sqrt{\frac{R'_{\rm E}C'_{\rm E}}{\tilde{\tau}}} \sin\left(\sqrt{\frac{R'_{\rm E}C'_{\rm E}}{\tilde{\tau}}}x\right). \tag{4.17}$$

Berücksichtigt man hierbei die Randbedingung aus Gleichung 4.13, erhält man

$$\frac{R_{\rm L}}{R_{\rm E}}\beta\tan\left(\beta\right) = 1\tag{4.18}$$

mit  $\beta = \sqrt{R'_{\rm E}C'_{\rm E}/\tilde{\tau}} \cdot l$ . Die Begrenzung der physikalischen Lösungen auf den Bereich 0 <  $\beta$  <  $\pi/2$  führt zu nur einem möglichen Wert für  $\beta$ . Gleichung 4.18 kann numerisch nach  $\beta$  aufgelöst werden und liefert die effektive *RC*-Konstante

$$\tilde{\tau} = \frac{R_{\rm E}C_{\rm E}}{\beta^2}.\tag{4.19}$$

Diese effektive RC-Konstante entspricht einer neuen Zeitkonstanten, welche den exponentiellen Abfall in der großflächigen Photodiode beschreibt.

# 4.2.2. Vergleich der exakten RC-Konstante mit der geometrischen Näherung

Um die exakte *RC*-Konstante mit Hilfe von Gleichung 4.19 bestimmen zu können, muss Gleichung 4.18 gelöst werden. Da diese Gleichung analytisch nicht lösbar ist, erfolgt dies numerisch. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Hierbei ist der Vergleich zwischen der exakten Zeitkonstante  $\tilde{\tau}$  und der auf die Bauteilgeometrie bezogenen Näherung  $\tau_{\rm full}$ , in welcher der volle Elektrodenwiderstand berücksichtigt wird, dargestellt. Dazu ist das Verhältnis der beiden Konstanten  $\tilde{\tau}/\tau_{\rm full}$  über dem Verhältnis zwischen dem Elektroden- und dem Lastwiderstand  $R_{\rm E}/R_{\rm L}$  aufgetragen.

Ist der Lastwiderstand im Vergleich zum Elektrodenwiderstand sehr groß, dann ist der Einfluss des Elektrodenwiderstands sehr gering und die exakte *RC*-Konstante entspricht  $\tau_{\text{full}}$ . Für steigende Elektrodenwiderstände wird der Einfluss auf die *RC*-Konstante größer. Schon bei einem Elektrodenwiderstand, welcher noch um eine Größenordnung kleiner als der Lastwiderstand ist, ist ein deutlicher Unterschied zwischen  $\tilde{\tau}$  und  $\tau_{\text{full}}$  zu erkennen. Für höhere Elektrodenwiderstände sinkt  $\tilde{\tau}$  auf bis zu 41 % von  $\tau_{\text{full}}$ . Das bedeutet, dass in diesem Fall die tatsächliche *RC*-Konstante um 59 % kleiner ist, als die auf die Geometrie des Bauteils bezogene Näherung. Dieser signifikante Unterschied zeigt, dass der Flächenwiderstand der Elektrode eine entscheidende Rolle spielt. Der exakte Wert der *RC*-Konstante muss somit über das Lösen von Gleichung 4.18 und 4.19 bestimmt werden.

Um den möglichen Wertebereich des Verhältnisses von Elektroden- und Lastwiderstand  $(R_{\rm E}/R_{\rm L})$  in organischen Photodioden zu identifizieren, werden die Flächenwiderstände der benutzten Elektrodenmaterialien beispielhaft untersucht. Die verwendeten Rückkontakte bestehen in der Regel aus Metallen und weisen keinen relevanten Flächenwiderstand auf. Im Gegensatz dazu bestehen die der Lichtquelle zugewandten transparenten Elektroden üblicherweise aus ITO oder ähnlichen Metalloxiden mit Widerstandswerten von 10 bis  $30 \,\Omega/\Box$  [107]. Polymerelektroden (z.B. aus PEDOT:PSS) sind zwar kostengünstiger, mechanisch flexibler und flüssig prozessierbar [13, 108], besitzen jedoch teilweise einen deutlich höheren Flächenwiderstand von 50 bis  $400 \,\Omega/\Box$  [106].

Für die folgende Abschätzung wird von quadratischen Bauteilen ausgegangen (l = b). In diesem Fall entspricht der Elektrodenwiderstand dem



**Abbildung 4.8.:** Vergleich zwischen der exakten Zeitkonstante  $\tilde{\tau}$  und der Zeitkonstante unter voller Berücksichtigung des Elektrodenwiderstands  $\tau_{\text{full}}$ . Das Verhältnis dieser beiden Konstanten ist über dem Verhältnis zwischen dem Elektroden- und dem Lastwiderstand aufgetragen.

Flächenwiderstand des verwendeten Materials (siehe Gleichung 4.6). Geht man von einem für transiente Messungen typischen Lastwiderstand von  $R_{\rm L} = 50 \,\Omega$  aus [96, 99], variiert das Verhältnis  $R_{\rm E}/R_{\rm L}$  sehr stark mit dem verwendeten Material für die Elektrode. Für eine ITO-Elektrode liegt des Verhältnis abhängig von dem exakten Wert des Flächenwiderstands bei 0,2 bis 0,6. Eine PEDOT:PSS-Elektrode führt zu Werten von 1 bis 8. Abbildung 4.8 verdeutlicht, dass für beide Materialien der Einfluss des Elektrodenwiderstands auf die RC-Konstante signifikant ist.

### 4.3. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden RC-Effekte in Messungen von transienten Photoströmen von organischen Solarzellen bzw. Photodioden untersucht. Mit Hilfe dieser transienten Experimente lassen sich detaillierte Informationen über die Material- und somit Simulationsparameter der verwendeten Materialien gewinnen. Eine Überlagerung der transienten Messungen durch RC-Effekte erschwert diese Parameterbestimmung. Zu diesem Zweck wurde eine Methode entwickelt, welche die RC-Effekte aus transienten Messungen eliminiert und mit deren Hilfe man somit aus dem gemessenen Gesamtstrom den Leitungsstrom bestimmen kann. Die Methode wurde anhand von simulierten transienten Stromantworten überprüft. Anschließend wurden mit dieser Methode die RC-Effekte aus transienten Messungen von organischen Photodioden mit unterschiedlichen aktiven Schichtdicken eliminiert. Mit Hilfe des auf diese Weise bestimmten Leitungsstroms konnten Aussagen über die energetische Verteilung der Fallenzustände im Absorbermaterial getroffen werden. Eine direkte Parameterbestimmung aus dem gemessenen Gesamtstrom war dagegen nicht möglich. Somit ist die Rekonstruktion des Leitungsstroms eine wichtige Methode, um die Bestimmung von Materialparametern auch bei von RC-Effekten überlagerten Messungen zu ermöglichen.

Diese Methode setzt jedoch voraus, dass die RC-Konstante des Messsystems bekannt ist. Im Fall von großflächigen organischen Photodioden mit signifikantem Elektrodenwiderstand ergibt sich diese nicht direkt aus den verwendeten Komponenten und der Bauteilgeometrie. Aus diesem Grund wurde die exakte RC-Konstante von großflächigen rechteckigen organischen Photodioden analytisch hergeleitet. Die so bestimmte exakte Zeitkonstante wurde mit der geometrischen Näherung verglichen und es zeigte sich, dass sie um bis zu 59 % keiner ausfällt. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass auch für die üblicherweise verwendeten Elektrodenmaterialien in organischen Photodioden der Unterschied zwischen tatsächlicher und genäherter Zeitkonstante signifikant ist.

# 5. Einfluss des räumlichen Absorptionsprofils auf die Leistung von organischen Solarzellen

In diesem Kapitel wird der Einfluss des räumlichen Absorptionsprofils innerhalb der aktiven Schicht einer organischen Solarzelle auf ihre elektrischen Kenngrößen untersucht. Zu diesem Zweck wird zunächst das Absorptionsprofil in einer Bauteilarchitektur ermittelt und unter Verwendung eines optical Spacers verändert. Anschließend werden die Auswirkungen dieser verschiedenen Absorptionsprofile auf die Kennlinie der Solarzelle untersucht. Um diese Zusammenhänge zu verstehen, werden künstliche Extremfälle des Absorptionsprofils generiert und der Einfluss auf den Ladungsträgertransport analysiert. Anschließend wird der Ort der Photonenabsorption innerhalb der aktiven Schicht systematisch variiert und zusätzlich der Einfluss von stark asymmetrischen Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern auf die gewonnenen Erkenntnisse untersucht. Die Absorption sollte demnach möglichst in der Mitte der aktiven Schicht stattfinden, um den Wirkungsgrad der Solarzelle zu optimieren.<sup>1</sup>

Um wirtschaftlich konkurrenzfähige organische Solarzellen herstellen zu können, muss der Wirkungsgrad der Bauteile erhöht werden. Damit dieses Ziel erreicht werden kann, müssen nicht nur die organischen Materialien weiter verbessert werden, sondern auch das Lichtmanagement innerhalb der Bauteile optimiert werden. Eine Möglichkeit den Wirkungsgrad zu erhöhen

 $<sup>^1</sup>$  Teile der in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse sind in Referenz[109]veröffentlicht.

ist, die Form des räumlichen Absorptionsprofils innerhalb der Solarzelle so zu verändert, dass die Anzahl der absorbierten Photonen in dem Absorber maximiert wird [110]. Durch die Verwendung von funktionalen Schichten können die Interferenzeffekte beeinflusst werden, sodass die Absorption innerhalb der aktiven Schicht steigt. Diese zusätzlichen Zwischenschichten (englisch: *optical spacer*) sollten eine möglichst hohe Transmission und eine gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen und bestehen in der Regel aus elektrisch dotierten organischen Halbleitern oder Metalloxiden [111– 113]. Dieser Ansatz ist vor allem für Bauteile mit vielen verschiedenen Materialschichten, wie z.B. für organische Tandem-Solarzellen, sinnvoll [43]. Allerdings wird durch die Verwendung der optical Spacer nicht nur die Anzahl der absorbierten Photonen, sondern auch der Ort der Absorption innerhalb der aktiven Schicht verändert. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel der Einfluss des räumlichen Absorptionsprofils auf die elektrischen Eigenschaften der Solarzelle untersucht.

## 5.1. Simulierte Absorptionsprofile

Zunächst wird die Form des räumlichen Absorptionsprofils innerhalb einer organischen Solarzelle mit einer aktiven Schicht aus PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM untersucht. Der Schichtaufbau der Solarzelle besteht aus 125 nm ITO, 20 nm PEDOT:PSS, 90 nm PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM, 5 nm Kalzium und 200 nm Aluminium auf einem Glassubstrat und ist in Abbildung 5.1a schematisch dargestellt. Um die Auswirkungen eines optical Spacers auf die Absorption in der Solarzelle zu untersuchen, ist zwischen dem Absorber und der Kalziumschicht optional eine 65 nm dicke Schicht aus mit Aluminium dotiertem Zinkoxid (ZnO:Al) eingefügt. Abbildung 5.1b zeigt die simulierten Absorptionsprofile innerhalb der aktiven Schicht mit und ohne den optical Spacer. Es ist deutlich zu erkennen, dass ohne die zusätzliche ZnO:Al-Schicht das Absorptionsprofil ein stark ausgeprägtes Maximum in der Mitte der aktiven Schicht besitzt. Im Gegensatz dazu weist das Profil mit der zusätzlichen ZnO:Al-Schicht ein deutliches Minimum in dem Absorber auf.



**Abbildung 5.1.:** (a) Schematische Darstellung des Schichtaufbaus der untersuchten Solarzelle mit einem optionalen optical Spacer aus ZnO:Al. (b) Absorptionsprofil innerhalb der aktiven Schicht mit und ohne optical Spacer.

**Tabelle 5.1.:** Durch das Anpassen an experimentelle Ergebnisse bestimmtewichtige Simulationsparameter für die Beschreibung des Ladungsträgertransportsin PCDTBT:PC $_{71}$ BM.

Parameter	Wert
Beweglichkeit der Elektronen	$2 \cdot 10^{-5} \frac{m^2}{Vs}$
Beweglichkeit der Löcher	$7 \cdot 10^{-6}  \frac{m^2}{Vs}$
Trapzustände im Akzeptor	$5 \cdot 10^{25} \frac{1}{m^3}$
Trapzustände im Donator	$1 \cdot 10^{25} \frac{1}{m^3}$

Um den Einfluss der beiden unterschiedlichen Absorptionsprofile auf die elektrischen Kenngrößen der organischen Solarzelle zu untersuchen, werden elektrische Simulationen durchgeführt. Die Parameter für die elektrische Simulation wurden durch das Anpassen der simulierten J-U-Kennlinien an experimentelle Ergebnisse bestimmt. Die auf diese Weise bestimmten wichtigen Parameter für den Ladungsträgertransport in PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Die resultierenden J-U-Kennlinien mit und ohne optical Spacer sind in Abbildung 5.2 zu sehen. Die beiden Kennlinien wurden hierbei auf den



**Abbildung 5.2.:** Skalierte *J*-*U*-Kennlinie der untersuchten Solarzelle unter Beleuchtung mit und ohne optical Spacer.

Betrag ihrer Kurzschlussstromdichte normiert, um die unterschiedlichen Formen zu veranschaulichen. Die zusätzliche ZnO:Al-Schicht führt zu einer Verringerung des Füllfaktors von 69,5% auf 64,1%. Dieser Unterschied des Füllfaktors kann nicht mit der unterschiedlichen Anzahl von absorbierten Photonen in der aktiven Schicht erklärt werden.

### 5.2. Künstlich erzeugte Absorptionsprofile

Um den Einfluss des räumlichen Absorptionsprofils innerhalb der aktiven Schicht auf den Füllfaktor der Solarzelle zu verstehen, werden die beiden Absorptionsprofile in Abbildung 5.1b durch zwei künstlich erzeugte Extremfälle dieser Absorptionsprofile ersetzt. Diese Extremfälle sind in Abbildung 5.3 skizziert. Oberhalb der Absorptionsprofile sind jeweils die Bereiche des Absorbers, der Anode (A) und der Kathode (K) schematisch veranschaulicht. Mit diesen Profilen soll der im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Effekt untersucht werden. In dem in Abbildung 5.3a gezeigten Absorptionsprofil findet die Absorption ausschließlich in einem 20 nm breiten Bereich in der Mitte der aktiven Schicht statt. In den restlichen Bereichen werden keine Photonen absorbiert. Im Gegensatz dazu



**Abbildung 5.3.:** Schematische Darstellung der künstlich erzeugten Extremfälle des Absorptionsprofils. (a) Absorption in der Mitte der aktiven Schicht und (b) Absorption in den Randgebieten der aktiven Schicht. Oberhalb der Absorptionsprofile sind jeweils die Bereiche des Absorbers, der Anode (A) und der Kathode (K) angegeben.

ist in Abbildung 5.3b ein Absorptionsprofil zu sehen, in dem nur in den beiden 10 nm breiten Randgebieten der aktiven Schicht Photonen absorbiert werden. Dabei ist die Anzahl der absorbierten Photonen für beide Absorptionsprofile identisch.

In Abbildung 5.4 sind die entsprechenden J-U-Kennlinien mit den beiden künstlichen Absorptionsprofilen als Eingangsparameter dargestellt. Für diese elektrische Simulation wird kein Quenching der Ladungsträger an den Elektroden angenommen. Dieser Mechanismus würde zu noch größeren Unterschieden in den Kennlinien führen. Die Kennlinien zeigen deutlich, dass die beiden künstlich erzeugten Absorptionsprofile einen großen Einfluss auf die elektrischen Kenngrößen der Solarzelle haben. Während sich die Leerlaufspannung nur leicht verändert, sinkt die Kurzschlussstromdichte von 3,0 mA/cm<sup>2</sup> bei mittiger Absorption auf 2,3 mA/cm<sup>2</sup> bei Absorption in den Randgebieten. Dieser Abfall der Kurzschlussstromdichte tritt auf, obwohl in beiden Fällen die Anzahl der absorbierten Photonen in der aktiven Schicht gleich ist. Außerdem sinkt der für den Wirkungsgrad wichtige Füllfaktor von 79,9 % bei mittiger Absorption auf 48,6 % bei Absorption in den Randgebieten.



**Abbildung 5.4.:** *J-U*-Kennlinie der untersuchten Solarzelle mit der künstlich erzeugten Absorption in der Mitte und künstlich erzeugten Absorption in den Randgebieten.

Dieses Verhalten kann mit dem Einfluss von Drift und Diffusion auf den Ladungsträgerstrom innerhalb der aktiven Schicht erklärt werden. Die gesamte Stromdichte im Bauteil berechnet sich aus der Summe der Elektronen- und Löcherstromdichte. Bei einer zeitlich konstanten Beleuchtung und unter Vernachlässigung von Rekombinationsverlusten ist die gesamte Stromdichte innerhalb des Bauteils räumlich konstant. Damit die Solarzelle die maximale Photostromdichte generiert, müssen alle Elektronen zu der Kathode und alle Löcher zu der Anode transportiert und dort aus dem aktiven Material extrahiert werden. Im Folgenden wird der Einfluss des räumlichen Absorptionsprofils nur anhand des Löchertransports diskutiert. Ähnliche Effekte ergeben sich auch für den Transport der Elektronen.

Die räumlichen Löcherstromdichten unter Kurzschlussbedingungen (U = 0 V) und für Absorption in der Mitte bzw. in den Randgebieten sind in Abbildung 5.5a und b dargestellt. Negative Werte implizieren Stromdichten nach links, in Richtung der Anode, und positive Werte implizieren Stromdichten nach rechts, in Richtung der Kathode. Da die bimolekulare Rekombination bei diesen Ladungsträgerdichten vernachlässigbar ist, verändert sich die räumliche Löcherstromdichte ausschließlich an den Orten, an denen Photonen absorbiert und somit Löcher generiert werden. Aus



**Abbildung 5.5.:** Räumlich aufgelöste Löcherstromdichten innerhalb der aktiven Schicht unter Kurzschlussbedingungen (U = 0 V) für Absorption (a) in der Mitte und (b) in den Randgebieten.

diesem Grund sieht man in 5.5a eine räumliche Änderung in der Mitte des Absorbers, während in 5.5b ausschließlich eine Änderung in den Randgebieten der aktiven Schicht stattfindet. Bei mittiger Absorption ist die Löcherstromdichte im gesamten Absorber negativ, d.h. alle Löcher fließen in Richtung der Anode. Bei Absorption in den Randgebieten der aktiven Schicht ist die Löcherstromdichte in einem kleinen Gebiet am rechten Rand positiv, d.h. diese Löcher fließen in Richtung der Kathode.

Um den ortsabhängigen Einfluss von Drift und Diffusion auf die Stromdichte zu illustrieren, sind das elektrische Feld, die Elektronen- und die Löcherdichte unter Kurzschlussbedingungen in Abhängigkeit von der Position in der aktiven Schicht in Abbildung 5.6a und b dargestellt. Abbildung 5.6a zeigt die physikalischen Größen für mittige Absorption, während sie in Abbildung 5.6b für Absorption in den Randgebieten dargestellt sind. Analog zu Abbildung 5.3 befindet sich in diesen Abbildungen die Anode auf der linken und die Kathode auf der rechten Seite. Aufgrund der guten Extraktion der Löcher aus dem Absorber in die Kathode sinkt die Löcherdichte auf der rechten Seite deutlich im Vergleich zur übrigen aktiven Schicht ab. Dieser Gradient führt für beide Absorptionsprofile in diesem Bereich zu einem starken in Richtung der Kathode gerichteten Diffusionsstrom. Wegen der



**Abbildung 5.6.**: Räumliche Verteilung der Ladungsträgerdichten ( $n_e$  und  $n_h$ ) und des elektrischen Felds E innerhalb der aktiven Schicht unter Kurzschlussbedingungen (U = 0 V) für Absorption (a) in der Mitte und (b) in den Randgebieten der aktiven Schicht.

verringerten Löcherdichte in diesem Randgebiet ist der entgegengesetzt orientierte Driftstrom, der proportional zu der Ladungsträgerdichte ist, relativ schwach. Somit fließen die photogenerierten freien Löcher in diesem Bereich in Richtung der Kathode und werden dort aus dem Absorber extrahiert. Dieser Effekt kann als Oberflächenrekombination an der Grenzfläche zwischen der aktiven Schicht und der Kathode beschrieben werden und führt unter Kurzschlussbedingungen bei Absorption in den Randgebieten zu der positiven Löcherstromdichte in dem rechten Randgebiet (siehe Abbildung 5.5b). Diese auf der Kathodenseite extrahierten Löcher tragen nicht zu der Photostromdichte der Solarzelle bei und führen zudem durch Rekombination mit Elektronen in der Kathode zu einer weiteren Verringerung der Photostromdichte.

Im Gegensatz dazu ist bei mittiger Absorption die Dichte der Löcher auf der rechten Seite der aktiven Schicht (Abbildung 5.6a) wesentlich kleiner als bei der Absorption in den Randgebieten (Abbildung 5.6b). Somit ist die Oberflächenrekombination unter Kurzschlussbedingungen vernachlässigbar klein und nahezu alle generierten Löcher driften nach links zu der Anode und tragen zur Photostromdichte des Bauteils bei (Abbildung 5.5a). Aus diesem Grund ist die Kurzschlussstromdichte bei der Absorption in der Mitte des Absorbers deutlich größer als bei der Absorption in den Randgebieten.

Eine Erhöhung der angelegten Spannung führt zu einer Verringerung des Betrags des elektrischen Felds innerhalb der aktiven Schicht, da die angelegte Spannung der Built-in-Spannung entgegen wirkt. Die ortsabhängigen Löcherstromdichten bei einer angelegten Spannung von 0,7 V für die beiden verschiedenen Absorptionsprofile sind in Abbildung 5.7a und b dargestellt. Bei einer angelegten Spannung von 0,7 V befindet sich die Solarzelle fast unter Leerlaufbedingungen (siehe Abbildung 5.4). Bei mittiger Absorption driften auch bei dieser angelegten Spannung nahezu alle Löcher in Richtung der Anode. Aus diesem Grund ist der Betrag der Photostromdichte mit diesem Absorptionsprofil bei einer angelegte Spannung von 0.7 V annähernd identisch wie im Kurzschlussfall und der Füllfaktor der dazugehörigen Kennlinien ist entsprechend groß (siehe Abbildung 5.4). Im Gegensatz dazu ist die diffusionsinduzierte Löcherstromdichte in Richtung der Kathode auf der rechten Seite der aktiven Schicht bei Absorption in den Randgebieten und einer angelegten Spannung von 0,7 V deutlich höher als unter Kurzschlussbedingungen. Somit gehen mehr Löcher aufgrund von Oberflächenrekombination an der Grenzfläche zwischen Absorber und Kathode verloren und der Betrag der Photostromdichte sinkt signifikant gegenüber dem Kurzschlussfall. Diese Verringerung des Betrags der Photostromdichte führt zu dem schlechten Füllfaktor der Kennlinie.



**Abbildung 5.7.:** Räumlich aufgelöste Löcherstromdichten innerhalb der aktiven Schicht bei einer angelegten Spannung von 0,7 V für Absorption (a) in der Mitte und (b) in den Randgebieten.

Es kann festgehalten werden, dass Drift und Diffusion innerhalb der aktiven Schicht stark ortsabhängige Größen sind und im Zusammenspiel die Richtung des Ladungsträgerstroms festlegen. Deshalb hat der Ort der Photonenabsorption bzw. der Ladungsträgergeneration einen entscheidenden Einfluss auf die Leistungsfähigkeit einer organischen Solarzelle.

#### 5.2.1. Variables Absorptionsprofil

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass der Ort der Absorption innerhalb der aktiven Schicht einer organischen Solarzelle die Leistung des Bauteils maßgeblich beeinflusst. Der Grund hierfür ist das komplexe ortsabhängige Zusammenspiel zwischen Drift und Diffusion. Da beide Größen linear von der Mobilität  $\mu$  der Ladungsträger abhängen (siehe Abschnitt 3.2.3) und die Mobilität der Elektronen und Löcher im vorliegenden Fall deutlich voneinander abweichen (siehe Tabelle 5.1), wird in diesem Abschnitt der Einfluss des Absorptionsorts auf den Wirkungsgrad einer organischen Solarzelle systematisch untersucht. Dazu wird der Ort der Absorption innerhalb der aktiven Schicht variiert. Die Absorption findet ausschließlich in einem 20 nm breiten Bereich statt. Dieser wird



**Abbildung 5.8.:** Schematische Darstellung des künstlichen Absorptionsprofils bei variablem Absorptionsort. Die Absorption findet ausschließlich in einem 20 nm breiten Bereich statt, welcher von der Seite der Anode (links) zu der Kathodenseite (rechts) verschoben wird.

kontinuierlich von der Anodenseite zur Seite der Kathode durch die Absorberschicht verschoben (siehe Abbildung 5.8). Der Absorptionsbereich wird hierbei in 5 nm-Schritten von links nach rechts bewegt. Die Anzahl der absorbierten Photonen in der aktiven Schicht ist für alle unterschiedlichen Absorptionsorte konstant und es wird kein Quenching der Ladungsträger an den Elektroden angenommen.

Für jeden der Absorptionsorte werden die entsprechenden J-U-Kennlinien simuliert und jeweils der Füllfaktor sowie die maximale Leistungsdichte der organischen Solarzelle bestimmt. Die Resultate werden in Abbildung 5.9 gezeigt. x ist hierbei die Position der Mitte des Absorptionsbereichs und bezieht sich auf den Abstand zur PEDOT:PSS-Schicht. Sowohl der Füllfaktor als auch die normierte maximale Leistungsdichte nehmen bei einer Absorption in der Mitte der aktiven Schicht (x = 45 nm) ihren größten Wert ein. Verschiebt man die Absorption in Richtung der Anode oder der Kathode, werden beide Parameter deutlich kleiner. Der Füllfaktor variiert von 79,9% bei mittiger Absorption bis 57,2% bei Absorption auf der Seite der Anode und 57,0% bei Absorption auf der Kathodenseite. Folglich sinkt die maximale Leistungsdichte im Vergleich zu der optimalen



**Abbildung 5.9.:** Füllfaktor und normierte maximale Leistungsdichte der untersuchten organischen Solarzelle bei lokaler Absorption. Die Absorption findet nur innerhalb eines 20 nm breiten Bereichs statt. Die Mitte dieses Absorptionsbereichs wird in 5 nm-Schritten von der linken Seite (x = 10 nm) zur rechten Seite (x = 80 nm) verschoben.

maximalen Leistungsdichte bei mittiger Absorption auf  $61,8\,\%$  und  $61,5\,\%$  bei Absorption auf der Anoden- bzw. Kathodenseite.

Die Verringerung des Füllfaktors und der maximalen Leistungsdichte bei Absorption in der Nähe der Kathode kann durch die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Diffusion der Löcher zur Kathode und die anschließende Oberflächenrekombination erklärt werden. Bei der Absorption auf der Anodenseite sind Verluste von Elektronen für die Verringerung der beiden Parameter verantwortlich. Analog zu den Löchern auf der Seite der Kathode werden hier generierte Elektronen einem hohen Diffusionsstrom in Richtung der Anode ausgesetzt. Das führt dazu, dass schon bei relativ kleinen angelegten Spannungen die Elektronen in die Anode extrahiert werden und dort mit Löchern rekombinieren. Um den Wirkungsgrad der organischen Solarzelle zu optimieren, sollte die Absorption der Photonen und somit die Generation der freien Ladungsträger möglichst in der Mitte der aktiven Schicht stattfinden.

#### 5.2.2. Variables Absorptionsprofil mit asymmetrischen Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern

Wie in den vorangegangen Abschnitten erläutert, sollte die Absorption möglichst in der Mitte der aktiven Schicht stattfinden, um den Wirkungsgrad der Solarzelle zu optimieren. Die Beweglichkeit von Elektronen und Löchern in den aktiven Schichten von organischen Solarzellen weisen jedoch teilweise eine deutlich stärkere Asymmetrie auf als die Parameter in Tabelle 5.1 [94, 100]. Folglich ist es wichtig zu untersuchen, welche Auswirkungen stark asymmetrische Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern auf die bisherigen Ergebnisse haben. Dazu werden die Mobilitäten gegenüber den in Tabelle 5.1 präsentierten Parametern exemplarisch so verändert, dass die Beweglichkeit der Elektronen um eine Zehnerpotenz auf  $\mu_e = 2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{Vs}$  erhöht und die Beweglichkeit der Löcher um eine Zehnerpotenz auf  $\mu_h = 7 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{Vs}$  verringert wird. Damit ist die Beweglichkeit der Elektronen um mehr als zwei Zehnerpotenzen größer als die der Löcher.

Mit diesen veränderten Parametern werden für die Absorptionsorte aus Abbildung 5.8 erneut die J-U-Kennlinien der organischen Solarzelle simuliert. Die resultierenden Füllfaktoren und normierten maximalen Leistungsdichten in Abhängigkeit des Orts der Absorption sind in Abbildung 5.10 dargestellt. Der größte Füllfaktor von 82,8 % wird bei einer Absorption um den Ort  $x = 40 \,\mathrm{nm}$  und die größte maximale Leistungsdichte wird bei einer Absorption um den Ort x = 35 nm erreicht. Die höchsten Werte der beiden Parameter liegen in diesem Fall nicht genau auf dem Ort für mittige Absorption (x = 45 nm), sondern näher an der Anode und somit näher an der Extraktionsseite der im Vergleich zu den Elektronen deutlich langsameren Löcher. Jedoch führt mittige Absoprtion ebenfalls zu einem Füllfaktor von 82,3% und zu 99% des optimalen Leistungswerts. Auch für diese Beweglichkeiten der Ladungsträger ist eine deutliche Abnahme der beiden Parameter bei einer Absorption in den Randgebieten in der Nähe der Elektroden zu sehen. Der Füllfaktor sinkt auf 63.2 % bei der Absorption auf der Anodenseite und 55,8 % bei der Absorption auf der Seite der Kathode. Die maximale Leistungsdichte sinkt auf 66,7% und 57,2% des optimalen Werts bei einer Absorption auf der Kathoden- bzw. Anodenseite.



**Abbildung 5.10.:** Füllfaktor und normierte maximale Leistungsdichte der untersuchten organischen Solarzelle bei lokaler Absorption. Hierbei wurde die Beweglichkeit der Elektronen im Vergleich zu den ursprünglich verwendeten Parametern (siehe Abbildung 5.9) um eine Größenordnung vergrößert und die Beweglichkeit der Löcher um eine Größenordnung verkleinert. Die Absorption findet nur innerhalb eines 20 nm breiten Bereichs statt. Die Mitte dieses Absorptionsbereichs wird in 5 nm-Schritten von der linken Seite (x = 10 nm) zur rechten Seite (x = 80 nm) verschoben.

Somit kann die Aussage, dass für einen optimalen Wirkungsgrad der Solarzelle die Absorption möglichst in der Mitte der aktiven Schicht stattfinden sollte, auch für stark asymmetrische Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern bestätigt werden.

#### 5.3. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einfluss des räumlichen Absorptionsprofils auf die Leistung von organischen Solarzellen untersucht. Dazu wurde zunächst mit Hilfe eines optical Spacers das Absorptionsprofil in einer Bauteilstruktur verändert und der Einfluss auf die *J-U*-Kennlinien untersucht. Hierbei stellte sich heraus, dass ein Absorptionsprofil mit maximaler Absorption in der Mitte der aktiven Schicht zu Kennlinien mit einem besseren Füll-

faktor führt als ein Absorptionsprofil mit einem Minimum in der Mitte der aktiven Schicht. Um den Effekt genauer zu beleuchten, wurden zwei künstlich erzeugte Extremfälle des Absorptionsprofils verwendet und die Auswirkung auf das ortsabhängige Zusammenspiel zwischen Drift und Diffusion innerhalb der aktiven Schicht herausgearbeitet. Freie Löcher in unmittelbarer Nähe zur Kathode diffundieren in Richtung der Kathode, um dort mit Elektronen zu rekombinieren und somit die Photostromdichte des Bauteils zu verringern. Analog dazu führt die Generation von Elektronen in der Nähe der Anode zu Oberflächenrekombination an der Grenzfläche zwischen Anode und Absorber.

Anschließend wurde der Ort der Absorption innerhalb des Absorbers kontinuierlich variiert und der Einfluss auf die Leistung der organischen Solarzelle bestimmt. Hierbei wurde auch untersucht, inwiefern sehr asymmetrische Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern diesen Einfluss verändern. Allgemein gilt, dass, um das volle Potential der Solarzelle auszuschöpfen, die Absorption der Photonen und somit die Erzeugung der freien Ladungsträger möglichst in der Mitte der aktiven Schicht stattfinden sollte.

# 6. Organische Mehrfach-Solarzellen

In diesem Kapitel wird die optische Simulation von organischen Mehrfach-Solarzellen vorgestellt. Hierbei wird gezeigt, wie diese Solarzellen unter Verwendung des Simulationsmodells zeitsparend optimiert werden können. Im ersten Teil des Kapitels werden Tandem-Solarzellen behandelt. Zunächst wird eine Tandem-Solarzelle mit zwei aleichen Absorbern aus PTB7-Th:  $PC_{71}BM$  untersucht und die aktiven Schichtdicken auf eine maximale Photostromdichte des Bauteils optimiert. Mit Hilfe der so bestimmten Schichtdickenkonfiguration lässt sich experimentell eine Tandem-Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von über 9% realisieren. Dieser Wert stimmt aut mit dem aus der Simulation abgeschätzten Wert überein. Der Wirkungsgrad einer Tandem-Solarzelle mit komplementären Absorbermaterialien lässt sich auf deutlich über 10% steigern. Im nächsten Abschnitt wird eine Modellerweiterung präsentiert, die es ermöglicht schichtdickenabhängige interne Quanteneffizienzen bei der Bestimmung der idealen Schichtdickenkonfiguration zu berücksichtigen. Auf diese Weise führt die Optimierung und die Abschätzung der Wirkungsgrade der Bauteile zu deutlich realistischeren Ergebnissen. Der zweite Teil dieses Kapitels beschäftigt sich mit organischen Tripel-Solarzellen. Hier wird zunächst ein Bauteil mit drei gleichen Absorbermaterialien untersucht, welches im Vergleich zu entsprechenden Tandem-Solarzellen keine Effizienzsteigerung aufweist. Dies lässt sich unter anderem durch die erhöhte parasitäre Absorption in dem Bauteil begründen. Im darauf folgenden Abschnitt kann jedoch gezeigt werden, dass eine Tripel-Solarzelle mit komplementären Absorbern potenziell einen Wirkungsgrad von über 11 % liefern kann.

Durch die potenzielle mechanische Flexibilität von organischen Solarzellen eröffnen sich im Vergleich zu konventionellen Solarzellen eine Vielzahl neuer Anwendungsbereiche. Trotzdem sind für den kommerziellen Erfolg dieser Technologie gute Wirkungsgrade der Bauteile wichtig. Der aktuelle Rekordwirkungsgrad von organischen Einfach-Solarzellen beträgt im Labormaßstab 11,1 % (Stand April 2015) [22]. Vergleicht man diesen Wert mit Rekordwirkungsgraden von Einfach-Solarzellen aus Silizium, so liegen diese bei 25.6% und 20.8% für kristallines bzw. multikristallines Silizium [114, 115]. Der Wirkungsgrad von kommerziell erhältlichen Photovoltaikmodulen aus diesen Materialien beträgt 22,9% bzw. 18,5% [115]. Die Effizienz von organischen Solarzellen muss also weiter gesteigert werden. Ein vielversprechender Ansatz die Effizienz der Bauteile zu erhöhen ist die Verwendung von Mehrfach-Solarzellen. Hierbei werden mehrere Absorberschichten in einem Bauteil verbaut, um mehr Sonnenlicht in freie Ladungsträger umwandeln zu können. Es können dabei verschiedene Absorbermaterialien mit unterschiedlichen spektralen Absorptionseigenschaften kombiniert werden, damit ein größerer Bereich des Sonnenspektrums in elektrische Energie umgewandelt werden kann und Thermalisierungsverluste verringert werden können [116, 117]. Neben diesem weitverbreiteten Konzept gibt es im Fall von organischen Mehrfach-Solarzellen außerdem den Ansatz mehrfach den gleichen Absorber in einem Bauteil zu verwenden. Dadurch wird trotz der relativ dünnen aktiven Schichten insgesamt eine hohe Absorption in diesen Schichten erzielt [118, 119]. Um eine vergleichbar hohe Absorption in einer einzelnen aktiven Schicht zu erreichen, müsste diese deutlich dicker sein und würde aufgrund der relativ geringen Beweglichkeiten in organischen Halbleitern zu signifikanten elektrischen Verlusten und somit zu einer deutlich verschlechterten Effizienz führen [120, 121]. Der aktuelle Rekordwirkungsgrad einer organischen Mehrfach-Solarzelle liegt bei über 11% und wurde mit einer seriell verschalteten Tripel-Solarzelle erzielt [20].

Im Fall von seriell verschalteten Bauteilen fließt durch jede Subzelle der Mehrfach-Solarzelle der gleiche Strom. Das führt dazu, dass der Strom der gesamten Solarzelle immer durch die schwächste Subzelle limitiert wird [122]. Die Mehrfach-Solarzelle muss also so entworfen werden, dass der Photostrom der limitierenden Subzelle möglichst maximal ist. Somit können die Schichtdicken der Absorber nicht unabhängig voneinander variiert werden und der Raum der sinnvollen Schichtdickenkonfigurationen wird signifikant eingeschränkt [123–125]. Um die optimale Schichtdickenkonfiguration zu finden, müssen die Schichtdicken der Absorber unabhängig voneinander variiert werden. Da diese Optimierung im Experiment sehr materialintensiv und zeitaufwendig ist, bietet es sich an, sie simulativ durchzuführen. Dazu wird für jede Schichtdickenkonfiguration das Bauteil optisch simuliert und jeweils die Absorption in den einzelnen Absorbern ausgewertet [116, 117, 119].

In diesem Kapitel wird der Schichtaufbau von seriell verschalteten organischen Mehrfach-Solarzellen untersucht und optimiert. Des Weiteren werden potenzielle Wirkungsgrade der Bauteile abgeschätzt. Hierbei wird darauf Wert gelegt, dass die simulierten Bauteile experimentell am Lichttechnischen Institut realisierbar sind. Das bedeutet zum einen, dass die gewählten Elektroden und Rekombinationszonen im Experiment bereits gute Resultate gezeigt haben. Zum anderen wird darauf geachtet, dass die aktiven Schichten nicht beliebig dick sind, um elektrische Verluste zu minimieren. Aus diesem Grund werden die aktiven Schichtdicken im Folgenden prinzipiell nicht dicker als 200 nm gewählt.

## 6.1. Tandem-Solarzellen

Die einfachste Mehrfach-Solarzelle ist die Tandem-Solarzelle. Hierbei werden zwei Absorberschichten für die Lichtabsorption verwendet. In diesem Abschnitt werden sowohl Bauteile mit zwei gleichen Absorbern als auch Bauteile mit zwei unterschiedlichen Absorbern untersucht.

# 6.1.1. Tandem-Solarzellen mit zwei gleichen Absorbermaterialien

Im Folgenden wird der Schichtaufbau einer Tandem-Solarzelle mit zwei aktiven Schichten aus PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM untersucht und optimiert. Eine schematische Darstellung des Schichtaufbaus des untersuchten Bauteils ist in Abbildung 6.1a zu sehen. Er besteht aus 125 nm ITO, 35 nm ZnO, einer variablen Absorberschicht aus PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM, 90 nm HTL-Solar, 35 nm ZnO, einer zweiten variablen Absorberschicht aus PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM, 10 nm MoO<sub>3</sub> und 100 nm Silber. Hierbei dienen die beiden



**Abbildung 6.1.:** (a) Schematische Darstellung des Schichtaufbaus der untersuchten Tandem-Solarzelle mit zwei aktiven Schichten aus PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM. (b) Komplexer Brechungsindex des Absorbermaterials PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM in Abhängigkeit von der Wellenlänge.<sup>1</sup>

Schichten aus ZnO und HTL-Solar zwischen den beiden Absorbern als Rekombinationszone (siehe Abschnitt 2.2.2). Die in dieser Bauteilarchitektur verwendeten ZnO-Schichten werden aus ZnO-Nanopartikeln hergestellt. HTL-Solar ist eine spezielle PEDOT:PSS-Formulierung, welche eine bessere Benetzung des darunter liegenden Absorbers ermöglicht. Sowohl die Rekombinationszone als auch die anderen funktionalen Schichten haben in Experimenten zu guten elektrischen Eigenschaften von Tandem-Solarzellen geführt. Der komplexe Brechungsindex des verwendeten Absorbers ist in Abbildung 6.1b dargestellt.

Für die Optimierung der aktiven Schichtdicken werden diese unabhängig voneinander zwischen 20 nm und 200 nm in 5 nm-Schritten variiert, während alle anderen Schichtdicken des Bauteils konstant gehalten werden. Jede der so entstehenden Schichtdickenkonfigurationen wird für Sonnenbeleuchtung optisch simuliert und die Anzahl der absorbierten Photonen in den beiden aktiven Schichten ausgewertet. In Abbildung 6.2 ist die Anzahl der absorbierten Photonen in Abhängigkeit von den Schichtdicken der beiden Absorber dargestellt. Da der Strom der Tandem-Solarzelle durch die schwächere der beiden Subzellen limitiert wird, ist hierbei die Gesamtanzahl der absorbierten Photonen in dem bei der jeweiligen Schichtdickenkonfiguration limitierenden Absorber zu sehen. Die der Sonne zugewandte

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Der komplexe Brechungsindex von PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM wurde von Adrian Mertens im Rahmen seiner Doktorarbeit am LTI mit Hilfe von spektraler Ellipsometrie bestimmt



**Abbildung 6.2.:** Anzahl der absorbierten Photonen in dem jeweils limitierenden Absorber der untersuchten Tandem-Solarzelle mit zwei aktiven Schichten aus PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM in Abhängigkeit von den Schichtdicken der aktiven Schichten unter Sonnenbeleuchtung.

aktive Schicht wird als vorderer Absorber und die der Sonne abgewandte aktive Schicht als hinterer Absorber bezeichnet.

Die limitierende Anzahl der absorbierenden Photonen variiert stark mit den Schichtdicken der beiden Absorber. Erwartungsgemäß führen sowohl sehr dünne vordere als auch sehr dünne hintere aktive Schichten zu sehr geringen Werten, da in den sehr dünnen Schichten nur wenig Licht absorbiert wird. Auch für sehr dicke vordere Absorber ist die limitierende Absorption relativ klein, weil in diesem Fall ein großer Teil des Sonnenlichts bereits in der vorderen aktiven Schicht absorbiert wird und in der hinteren aktiven Schicht nur noch sehr wenig Licht absorbiert werden kann. Dass die limitierende Absorption mit zunehmender Schichtdicke nicht kontinuierlich steigt bzw. fällt, liegt an den Interferenzeffekten innerhalb des Dünnschichtbauteils.



**Abbildung 6.3.:** Spektrale Absorption und Reflexion der untersuchten Tandem-Solarzelle mit zwei aktiven Schichten aus PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM für die optimale Schichtdickenkonfiguration ( $d_1 = 60$  nm und  $d_2 = 65$  nm). Die Absorption ist in die Absorption im vorderen und im hinteren Absorber sowie in die parasitäre Absorption unterteilt.

Die maximale limitierende Anzahl der absorbierten Photonen wird für eine Schichtdicke des vorderen Absorbers von  $d_1 = 60$  nm und eine Schichtdicke des hinteren Absorbers von  $d_2 = 65$  nm erreicht und beträgt  $5,97 \cdot 10^{20}/(\text{m}^2\text{s})$ . Bei dieser optimalen Schichtdickenkonfiguration ist der vordere Absorber limitierend. Allerdings werden in dem hinteren Absorber auch nur  $5,98 \cdot 10^{20}/(\text{m}^2\text{s})$  Photonen absorbiert, weswegen man von einer sehr ausgewogenen Absorption in den beiden aktiven Schichten sprechen kann.

Die spektrale Absorption und Reflexion der untersuchten Tandem-Solarzelle mit optimaler Schichtdickenkonfiguration ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Hierbei wurde die Absorption innerhalb des Bauteils in die für die Energiegewinnung nutzbare Absorption im vorderen und hinteren Absorber und in die parasitäre Absorption im restlichen Bauteil unterteilt. Man kann erkennen, dass bis zu einer Wellenlänge von knapp 800 nm ein Großteil des eingestrahlten Lichts in den beiden aktiven Schichten absorbiert wird. In diesem spektralen Bereich liegt die parasitäre Absorption bei nur ungefähr 10 %. Lediglich die Reflexionsverluste erreichen zwischen 400 nm und gut 500 nm mit ungefähr 20 % einen relativ hohen Wert. Für Wellenlängen größer als 800 nm ist die Absorption in den aktiven Schichten vernachlässigbar, was mit den spektralen Absorptionseigenschaften des verwendeten Absorbers PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM begründet werden kann (siehe Abbildung 6.1).

Im Folgenden soll aus der simulierten Absorption der Wirkungsgrad der optimierten Tandem-Solarzelle abgeschätzt werden. Aus der Anzahl der absorbierten Photonen ergibt sich unter Vernachlässigung jeglicher elektrischer Verluste, also einer maximalen internen Quanteneffizienz von 100 %, eine maximale Kurzschlussstromdichte von  $j_{\rm SC} = 9,56 \,\mathrm{mA/cm^2}$ . Einfach-Solarzellen mit einer aktiven Schicht aus PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM liefern eine Leerlaufspannung von 0,78 V, sodass man im Idealfall bei der Tandem-Solarzelle von einer doppelten Leerlaufspannung von  $U_{\rm OC} = 1,56 \,\mathrm{V}$  ausgehen kann. Zusammen mit einem für organische Tandem-Solarzellen typischen Füllfaktor von 65 % [21, 126, 127] ergibt sich nach Gleichung 2.3 für den abgeschätzten Wirkungsgrad  $\eta = 9,56 \,\%$ .

Die Ergebnisse dieser Optimierung wurden genutzt um eine hocheffiziente organische Tandem-Solarzelle experimentell zu verwirklichen. Die entsprechenden gemessenen J-U-Kennlinien dieser Tandem-Solarzelle mit zwei aktiven Schichten aus PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM für den Hell- und Dunkelfall werden in Abbildung 6.4 gezeigt. Die verwendeten Materialien und die Schichtdicken der vermessenen Tandem-Solarzelle entsprechen der simulierten Bauteilstruktur (siehe Abbildung 6.1). Die Schichtdicke des vorderen Absorbers beträgt  $d_{1,exp} = 55$  nm, die des hinteren Absorbers  $d_{2,exp} = 65$  nm. Somit liegt die Schichtdickenkonfiguration der so hergestellten Solarzelle sehr nahe an der simulierten optimalen Konfiguration von  $d_1 = 60$  nm und  $d_2 = 65$  nm (siehe Abbildung 6.2).

Aus der gemessenen Kennlinie unter Beleuchtung ergibt sich ein Kurzschlussstrom von  $j_{SC,exp} = 8.92 \text{ mA/cm}^2$ , eine Leerlaufspannung von  $U_{OC,exp} = 1.55 \text{ V}$ , ein Füllfaktor von  $\text{FF}_{exp} = 66 \%$  und folglich ein Wirkungsgrad von  $\eta_{exp} = 9.2 \%$ . Somit liegt der abgeschätzte ideale Wirkungsgrad weniger als 0,4 Prozentpunkte über dem gemessenen Wert und die beiden Werte stimmen relativ gut überein. Die angenommene Leerlaufspannung und der angenommene Füllfaktor stimmen sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Lediglich die gemessene Kurzschlussstromdichte liegt unterhalb des aus der simulierten Absorption



**Abbildung 6.4.:** Gemessene *J*-*U*-Kennlinie einer Tandem-Solarzelle mit einer 55 nm dicken vorderen und einer 65 nm dicken hinteren Absorberschicht aus PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM für den beleuchteten und den unbeleuchteten Zustand.<sup>2</sup>

bestimmten Werts. Diese Abweichung lässt sich zum einen damit erklären, dass die Schichtdickenkonfiguration der Solarzelle nicht exakt der optimalen Schichtdickenkonfiguration entspricht. Zum anderen wird für den abgeschätzten Wirkungsgrad eine interne Quanteneffizienz von 100 % angenommen, welche in der Realität wahrscheinlich etwas kleiner ist.

#### 6.1.2. Tandem-Solarzelle mit komplementären Absorbermaterialien

Im vorangegangen Abschnitt wurde gezeigt, dass sich mit einer Tandem-Solarzelle mit zwei aktiven Schichten aus PTB7-Th: $PC_{71}BM$  Wirkungsgrade von deutlich über 9% realisieren lassen. In diesem Abschnitt soll nun untersucht werden, ob sich der Wirkungsgrad durch die Kombination von PTB7-Th: $PC_{71}BM$  mit einem anderen Absorbermaterial in einer Tandem-Solarzelle noch steigern lässt.

 $<sup>^2</sup>$  Die Herstellung und Charakterisierung des Bauteils wurde von Daniel Bahro im Rahmen seiner Doktorarbeit am LTI durchgeführt.



**Abbildung 6.5.:** Komplexer Brechungsindex des Absorbermaterials PDTP-DFBT:PC<sub>71</sub>BM in Abhängigkeit von der Wellenlänge [20].

Der Imaginärteil des komplexen Brechungsindex von PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM weist bis zu einer Wellenlänge von ungefähr 750 nm einen relativ hohen Wert auf (siehe Abbildung 6.1). Für höhere Wellenlängen sinkt der Wert rapide ab. Das bedeutet, dass Licht mit einer Wellenlänge größer als 800 nm von diesem Material nicht absorbiert wird und somit für die Stromgeneration verloren geht. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, den Absorber PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM mit einem Absorber zu kombinieren, der auch bei größeren Wellenlängen gut absorbiert. Vielversprechend ist das Gemisch aus PDTP-DFBT und PC<sub>71</sub>BM, dessen komplexer Brechungsindex in Abbildung 6.5 zu sehen ist und aus der Literatur stammt [20]. Man kann erkennen, dass der Imaginärteil des Brechungsindex bis knapp 900 nm relativ hoch ist und bis 950 nm langsam abfällt. Somit eignet sich dieses Material potenziell gut, um in Kombination mit PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM in einer Tandem-Solarzelle einen breiten spektralen Bereich des Sonnenlichts zu absorbieren.

Es hat sich gezeigt, dass eine Kombination von PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM als vorderer Absorber und PDTP-DFBT:PC<sub>71</sub>BM als hinterer Absorber zu den besten Ergebnissen führt, da bei dieser Konfiguration das Sonnenlicht zunächst auf die PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM-Schicht trifft. Hierbei wird ein Teil des kurzwelligen Lichts absorbiert, während das langwellige Licht nahezu ungehindert auf die hintere PDTP-DFBT:PC<sub>71</sub>BM-Schicht trifft und dort



**Abbildung 6.6.**: Anzahl der absorbierten Photonen in dem jeweils limitierenden Absorber der untersuchten Tandem-Solarzelle mit einem vorderen Absorber aus PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM und einem hinteren Absorber aus PDTP-DFBT:PC<sub>71</sub>BM in Abhängigkeit von den Schichtdicken der aktiven Schichten unter Sonnenbeleuchtung. Hierbei wird für PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM und PDTP-DFBT:PC<sub>71</sub>BM eine interne Quanteneffizienz von 100 % bzw. 80 % angenommen.

absorbiert werden kann. Somit kann die Anzahl der absorbierten Photonen prinzipiell gleichmäßig auf beide Absorber verteilt werden.

Die im Folgenden untersuchte und optimierte Tandem-Solarzelle entspricht im Wesentlichen dem Schichtaufbau in Abbildung 6.1. Lediglich die hintere, also die der Sonne abgewandte PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM-Schicht wird durch eine Schicht aus PDTP-DFBT:PC<sub>71</sub>BM ersetzt. Für die Optimierung der Schichtdicken der beiden Absorber werden diese unabhängig voneinander zwischen 20 nm und 200 nm in 5 nm-Schritten variiert und jede Schichtdickenkonfiguration optisch simuliert. In Abbildung 6.6 ist die Anzahl der absorbierten Photonen in dem für die jeweilige Schichtdickenkonfiguration limitierenden Absorber unter Sonnenbeleuchtung dargestellt. Wie im vorangegangenen Abschnitt wird hierbei für die PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM-



**Abbildung 6.7.:** Spektrale Absorption und Reflexion der untersuchten Tandem-Solarzelle mit aktiven Schichten aus PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM und PDTP-DFBT:PC<sub>71</sub>BM für die optimale Schichtdickenkonfiguration ( $d_1 = 85$  nm und  $d_2 = 85$  nm). Die Absorption ist in die Absorption im vorderen und im hinteren Absorber sowie in die parasitäre Absorption unterteilt.

Schicht von einer internen Quanteneffizienz von 100 % ausgegangen. Für die PDTP-DFBT:PC<sub>71</sub>BM-Schicht hingegen wird eine spektral gemittelte interne Quanteneffizienz von 80 % angenommen [20]. Dieser Unterschied in der internen Quanteneffizienz muss bei der Bestimmung der limitierenden Absorption berücksichtigt werden. Daher wird die Anzahl der absorbierten Photonen in der PDTP-DFBT:PC<sub>71</sub>BM-Schicht um 20 % reduziert, bevor sie mit der Absorption in der PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM-Schicht verglichen wird.

Die limitierende Anzahl der absorbierten Photonen zeigt ein ausgeprägtes Maximum für Schichtdicken von ungefähr 70 nm bis 110 nm sowohl für den vorderen als auch für den hinteren Absorber. Die maximale limitierende Anzahl der absorbierten Photonen von  $6.92 \cdot 10^{20}/(m^2 s)$  wird mit einer 85 nm dicken PTB7-Th:PC71BM-Schicht und einer 85 nm dicken PDTP-DFBT:PC71BM-Schicht erreicht.

Die spektrale Absorption und Reflexion für diese optimale Schichtdickenkonfiguration ist in Abbildung 6.7 zu sehen. Bei der Absorption wird hierbei zwischen Absorption in den beiden aktiven Schichten und parasitärer Absorption unterschieden. Im vorderen Absorber aus PTB7-Th:PC71BM wird entsprechend der Absorptionseigenschaften des Materials nur Licht bis zu einer Wellenlänge von knapp 800 nm absorbiert. Die hintere Absorberschicht aus PDTP-DFBT:PC<sub>71</sub>BM absorbiert Licht bis zu einer Wellenlänge von fast 950 nm, wobei die Absorption in dieser Schicht vor allem ab 750 nm relativ groß ist, da in diesem spektralen Bereich die vordere aktive Schicht sehr wenig bis gar nichts absorbiert. Vergleicht man Abbildung 6.7 mit Abbildung 6.3, so wird deutlich, dass es gelungen ist durch die Wahl eines zu PTB7-Th:PC71BM komplementären Absorbers die Absorption der Tandem-Solarzelle auf einen größeren spektralen Bereich auszuweiten, ohne die Verluste durch parasitäre Absorption oder Reflexion signifikant zu erhöhen. Bei diesem Vergleich wird außerdem der Einfluss der Interferenzeffekte auf die Absorption innerhalb des Bauteils deutlich. Obwohl es sich bei der vorderen aktiven Schicht in beiden Fällen um das gleiche Material handelt (PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM), führt die unterschiedliche Schichtdicke und die Kombination mit einem anderen Absorbermaterial zu einer deutlichen Änderung der spektralen Absorption in dieser aktiven Schicht.

Nun gilt es, den Wirkungsgrad dieser optimierten Tandem-Solarzelle abzuschätzen. Aus der Anzahl der absorbierten Photonen berechnet sich eine Kurzschlussstromdichte von 11,08 mA/cm<sup>2</sup>. Unter Annahme einer Leerlaufspannung für eine Einfach-Solarzelle mit dem Absorber PDTP-DFBT:PC<sub>71</sub>BM von 0,7 V [20], wird für das Tandem-Bauteil eine ideale Leerlaufspannung von  $U_{\rm OC} = 1,47$  V abgeschätzt. Zusammen mit einem Füllfaktor von 65 % ergibt sich ein Wirkungsgrad von  $\eta = 10,66$  %. Somit ist es durch die Kombination von zwei komplementären Absorbern gelungen den abgeschätzten Wirkungsgrad des Bauteils im Vergleich zu der Tandem-Solarzelle mit zwei PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM-Schichten um über einen Prozentpunkt zu steigern.

#### 6.1.3. Schichtdickenabhängige interne Quanteneffizienz

In den beiden vorangegangenen Abschnitten wurde gezeigt, wie seriell verschaltete organische Tandem-Solarzellen mit Hilfe der optischen Simulation effizient optimiert werden können. Dabei konnten auch unterschiedliche interne Quanteneffizienzen (IQE) der verwendeten Absorbermaterialien
berücksichtigt werden. Allerdings ist die interne Quanteneffizienz eines Absorbers nicht unabhängig von der Schichtdicke. Bei anwachsender Schichtdicke und einer gleichbleibenden angelegten Spannung sinkt die elektrische Feldstärke innerhalb der aktiven Schicht. Zum einen führt die kleinere elektrische Feldstärke, wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, zu einer ineffizienteren Ladungsträger-Dissoziation [128]. Zum anderen steigen aufgrund der relativ schlechten Beweglichkeit von Ladungsträgern in organischen Halbleitern die Ladungsträgerdichten und somit die Rekombinationsverluste (siehe Abschnitt 3.2.2) signifikant an [129]. Deshalb ist die interne Quanteneffizienz prinzipiell eine schichtdickenabhängige Größe [130], welche je nach Absorbermaterial auch in dem in diesem Kapitel gezeigten Schichtdickenbereich deutlich variiert.

Aus diesem Grund wird in diesem Abschnitt bei der Optimierung der Schichtdickenkonfiguration von Tandem-Solarzellen die schichtdickenabhängige interne Quanteneffizienz berücksichtigt. Dies ist nur möglich, wenn verlässliche schichtdickenabhängige Messdaten für die verwendeten Absorbermaterialien vorhanden sind. Die folgenden Untersuchungen werden anhand einer Tandem-Solarzelle mit zwei aktiven Schichten aus dem Absorber PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM durchgeführt. Die Architektur des Bauteils entspricht bis auf die Absorbermaterialien dem in Abschnitt 6.1.1 beschriebenen Schichtaufbau. Um die optimalen Schichtdicken der Absorber zu bestimmen, werden ihre Schichtdicken unabhängig voneinander zwischen  $20\,\mathrm{nm}$  und  $200\,\mathrm{nm}$  in  $5\,\mathrm{nm}$ -Schritten variiert. Geht man nun von einer internen Quanteneffizienz von 100% aus, ergibt sich die in Abbildung 6.8 gezeigte Absorption unter Sonnenbeleuchtung in Abhängigkeit von den beiden aktiven Schichtdicken. Es wird hierbei die Anzahl der absorbierten Photonen in dem bei der jeweiligen Schichtdickenkonfiguration limitierenden Absorber gezeigt. Es ist gut zu erkennen, dass die limitierende Absorption innerhalb des simulierten Bereichs für sehr dicke hintere Absorber kontinuierlich ansteigt. Folglich liegt die maximale limitierende Anzahl der absorbierten Photonen bei einer Schichtdicke des vorderen Absorbers von 85 nm und einer Schichtdicke des hinteren Absorbers von 200 nm.

Bei dieser optimalen Schichtdickenkonfiguration beträgt die limitierende Anzahl der absorbierten Photonen  $5,18 \cdot 10^{20}/(\text{m}^2\text{s})$  und somit ergibt sich eine Kurzschlussstromdichte von  $8,30 \text{ mA/cm}^2$ . Zusammen mit einer Leerlaufspannung von Einfach-Solarzellen mit einem PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM-Absorber von ungefähr 0,87 V [119, 131] und folglich einer idealen Leer-



**Abbildung 6.8.:** Anzahl der absorbierten Photonen in dem jeweils limitierenden Absorber der untersuchten Tandem-Solarzelle mit zwei aktiven Schichten aus PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM in Abhängigkeit von den Schichtdicken der aktiven Schichten unter Sonnenbeleuchtung.

laufspannung der Tandem-Solarzelle von 1,74 V sowie einem Füllfaktor von 65 % lässt sich ein Wirkungsgrad von  $\eta = 9,40$  % abschätzen.

In dieser Abschätzung sind keine schichtdickenabhängigen elektrischen Verluste berücksichtigt. Dass diese für diesen Absorber jedoch nicht vernachlässigbar sind, zeigt sich in Abbildung 6.9. Hier sind zum einen die gemessenen Kurzschlussstromdichten einer Einfach-Solarzelle mit einem PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM-Absorber aus Ref. [121] dargestellt. Es handelt sich hierbei um eine Solarzelle mit einem keilförmigen Absorber, sodass mit einem Bauteil die Kurzschlussstromdichten ortsaufgelöst für verschiedene aktive Schichtdicken gemessen werden können. Zum anderen sind die aus der optischen Simulation bestimmten maximalen Photostromdichten dieser Solarzelle in Abhängigkeit von der Schichtdicke des Absorbers zu sehen. Für die optische Simulation wurde die gleiche Bauteilarchitektur wie im



**Abbildung 6.9.:** Gemessene und aus der optischen Simulation bestimmte Kurzschlussstromdichte einer Einfach-Solarzelle mit einem PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM-Absorber in Abhängigkeit von der Schichtdicke der aktiven Schicht. Die gemessenen Werte stammen aus der Literatur [121].

Experiment angenommen. Der quantitative Verlauf von Experiment und Simulation stimmt für kleinere Schichtdicken sehr gut überein. In beiden Fällen wird im Bereich von ungefähr 60 nm bis 80 nm ein Maximum erreicht. Zudem zeigen Experiment und Simulation ein lokales Minimum bei einer Schichtdicke von ungefähr 120 nm. Für weiter steigende Schichtdicken verhalten sich gemessene und simulierte Daten jedoch unterschiedlich. Während die simulierte Stromdichte kontinuierlich ansteigt, fallen die experimentell bestimmten Werte nach einem kleinen Anstieg kontinuierlich ab.

Aus dem Vergleich zwischen den gezeigten simulierten und experimentellen Daten lässt sich ähnlich wie in Ref. [130] ein spektral gemittelter IQE-Faktor Q bestimmen. Dieser berechnet sich aus dem Verhältnis zwischen der gemessenen und der optisch simulierten Kurzschlussstromdichte

$$Q = \frac{j_{\rm SC}}{q \int_{\lambda} N_{\rm Ph}(\lambda)}.$$
(6.1)

Dieser Wert ist in Abbildung 6.10 in Abhängigkeit von der Dicke der aktiven Schicht dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der IQE-Faktor aufgrund von kleinen Messungenauigkeiten teilweise leicht schwankt. Es wird jedoch im



 $\label{eq:abbildung 6.10.: Schichtdickenabhängiger IQE-Faktor für das Absorbergemisch PCDTBT: PCM_{71}BM.$ 

Folgenden von einer kontinuierlich sinkenden internen Quanteneffizienz bei steigender Schichtdicke ausgegangen. Aus diesem Grund wird die Funktion

$$Q(d) = 1 - C \cdot \exp\left(C' \cdot d\right) \tag{6.2}$$

an die ermittelten Faktoren angepasst, um einen kontinuierlichen Abfall des IQE-Faktors zu erreichen. Hierbei sind C und C' Anpassungsparameter. Die Minimierung des Abstandsquadrats zwischen den ermittelten Faktoren und der gewählten Funktion führt zu C = 0.12 und  $C' = 6.8 \cdot 10^{-3}$  und zu der in Abbildung 6.10 gezeigten Anpassung. Die angepasste Funktion bildet die gemittelte interne Quanteneffizienz in dem gezeigten Bereich sehr gut ab. Lediglich der IQE-Faktor für die kleinste Schichtdicke weicht von der angepassten Funktion ab.

Mit Hilfe dieser gemittelten internen Quanteneffizienz lässt sich das Potenzial der untersuchten Tandem-Solarzelle deutlich realistischer einschätzen. In Abbildung 6.11 ist die limitierende Anzahl der absorbierten Photonen unter Berücksichtigung der schichtdickenabhängigen internen Quanteneffizienz in Abhängigkeit von den beiden Schichtdicken der aktiven Schichten dargestellt. Hierfür wird für jede Schichtdickenkonfiguration die Gesamtanzahl der absorbierten Photonen in einer aktiven Schicht mit dem schichtdickenabhängigen IQE-Faktor multipliziert und anschließend die jeweils



**Abbildung 6.11.:** Anzahl der absorbierten Photonen in dem jeweils limitierenden Absorber der untersuchten Tandem-Solarzelle mit zwei aktiven Schichten aus PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM in Abhängigkeit von den Schichtdicken der aktiven Schichten unter Sonnenbeleuchtung. Hierbei wurde der schichtdickenabhängige IQE-Faktor berücksichtigt.

limitierende Absorption bestimmt. Im Vergleich zu Abbildung 6.8 ist die Konfiguration mit der maximalen limitierenden Absorption zu deutlich kleineren Schichtdicken verschoben. Die optimale Konfiguration liegt nun bei einer Schichtdicke des vorderen und des hinteren Absorbers von 55 nm bzw. 50 nm. Es werden hierbei 3,89 · 10<sup>20</sup>/(m<sup>2</sup>s) Photonen absorbiert und es ergibt sich somit ein Photostrom von 6,24 mA/cm<sup>2</sup>. Der damit berechnete Wirkungsgrad von  $\eta = 7,06\%$  liegt über 2 Prozentpunkte unterhalb des Werts, welcher unter Vernachlässigung der schichtdickenabhängigen Quanteneffizienz bestimmt wurde.

Mit Hilfe des gezeigten Verfahrens lassen sich schichtdickenabhängige Verluste innerhalb der aktiven Schichten elegant berücksichtigen, ohne zeitaufwändige elektrische Simulationen durchführen zu müssen. Die Verwendung des durch Vergleich von optischer Simulation und Experiment bestimmten spektral gemittelten IQE-Faktors führt zu deutlich realistischeren Ergebnissen der Optimierung von organischen Tandem-Solarzellen.

## 6.2. Tripel-Solarzellen

Nachdem sich die vorangegangenen Abschnitte mit Tandem-Solarzellen befasst haben, wird in diesem Abschnitt untersucht, ob sich durch die Verwendung von Tripel-Solarzellen die Wirkungsgrade von organischen Solarzellen weiter steigern lassen. Potenziell können durch diesen Ansatz im Vergleich zu Tandem-Solarzellen die Absorption weiter verbessert und Thermalisierungsverluste zusätzlich verringert werden. Es werden die Wirkungsgrade dieser Bauteile abgeschätzt, um somit zu untersuchen, ob der prozesstechnische Mehraufwand gegenüber Tandem-Konfigurationen gerechtfertigt ist.

Für die Optimierung von organischen Tripel-Solarzellen müssen analog zu den Tandem-Solarzellen die Schichtdicken der drei Absorberschichten unabhängig voneinander variiert und jede Schichtdickenkonfiguration optisch simuliert werden. Anschließend kann die Absorption in den drei Subzellen miteinander verglichen und der jeweils limitierende Wert bestimmt werden. Für diesen Vorgang wurde das optische Simulationsmodell entsprechend erweitert, um das gleichzeitige Variieren von drei Schichtdicken und die Berechnung sowie die Verarbeitung der Absorptionswerte in den aktiven Schichten zu ermöglichen.

Im Folgenden werden zunächst Tripel-Solarzellen mit drei identischen Absorbermaterialien untersucht. Danach wird das Potenzial von Tripel-Zellen mit komplementären Absorbermaterialien abgeschätzt.

#### 6.2.1. Tripel-Solarzelle mit drei gleichen Absorbermaterialien

In diesem Abschnitt wird eine organische Tripel-Solarzelle mit drei aktiven Schichten aus PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM untersucht und optimiert. Dazu wird der in Abbildung 6.12 gezeigte Schichtaufbau verwendet. Entsprechend der Tandem-Architektur aus Abbildung 6.1 wird die Rekombinationszone aus einer 90 nm dicken HTL-Solar-Schicht und einer 35 nm dicken



**Abbildung 6.12.:** Schematische Darstellung des Schichtaufbaus der untersuchten Tripel-Solarzelle mit drei aktiven Schichten aus PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM.

ZnO-Schicht zweimal verwendet, um die drei aktiven Schichten miteinander zu verbinden.

Für die Optimierung von Tripel-Solarzellen müssen die drei aktiven Schichten unabhängig voneinander variiert werden. In diesem Fall werden die Absorber von 20 nm bis 100 nm in 5 nm-Schritten variiert. Die Anzahl der absorbierten Photonen unter Sonnenbeleuchtung ist in Abbildung 6.13 in Abhängigkeit von den Schichtdicken der aktiven Schichten gezeigt. Hierbei ist die Anzahl der absorbierten Photonen in der limitierenden Absorberschicht bei der jeweiligen Schichtdickenkonfiguration aufgetragen. Eine Farbsäule in dem Diagramm entspricht der limitierenden Absorption bei festen Schichtdicken des vorderen und mittleren Absorbers und gleichzeitig variierender Schichtdicke des hinteren Absorbers. Um relativ hohe Absorptionswerte in der limitierenden Subzelle zu erhalten, sollte der vordere Absorber nicht wesentlich dicker als 60 nm sein. Die Schichtdicke der mittleren aktiven Schicht darf hierfür ungefähr 40 nm nicht unterschreiten und auch der hinterer Absorber muss eine Schichtdicke von mindestens 30 nm aufweisen.

Die maximale limitierende Anzahl der absorbierten Photonen wird bei einer Schichtdicke des vorderen Absorbers von  $d_1 = 35 \text{ nm}$ , einer Schichtdicke von  $d_2 = 60 \text{ nm}$  für den mittleren Absorber und einem hinterem Absorber



**Abbildung 6.13.:** Anzahl der absorbierten Photonen in dem jeweils limitierenden Absorber der untersuchten Tripel-Solarzelle mit drei aktiven Schichten aus PTB7-Th: $PC_{71}BM$  in Abhängigkeit von den Schichtdicken der aktiven Schichten unter Sonnenbeleuchtung.

mit der Schichtdicke  $d_3 = 70$  nm erzielt. Die spektrale Absorption und Reflexion der Tripel-Solarzelle mit dieser optimalen Schichtdickenkonfiguration ist in Abbildung 6.14 zu sehen. Hierbei ist die Absorption in die Absorption im vorderen, mittleren und hinteren Absorber, sowie in die parasitäre Absorption unterteilt. Vergleicht man diese Abbildung mit Abbildung 6.3, so wird deutlich, dass es mit dieser Tripel-Zelle mit drei PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM-Absorbern nicht gelingt die nutzbare Absorption im



**Abbildung 6.14.:** Spektrale Absorption und Reflexion der untersuchten Tripel-Solarzelle mit drei aktiven Schichten aus PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM für die optimale Schichtdickenkonfiguration ( $d_1 = 35 \text{ nm}$ ,  $d_2 = 60 \text{ nm}$  und  $d_3 = 70 \text{ nm}$ ). Die Absorption ist in die Absorption im vorderen, mittleren und hinteren Absorber, sowie in die parasitäre Absorption unterteilt.

Vergleich zu der Tandem-Zelle mit zwei PTB7-Th: $PC_{71}BM$ -Absorbern zu verbessern. Während die Reflexionsverluste in beiden Fällen ähnlich groß sind, ist die parasitäre Absorption im Spektralbereich, in dem PTB7-Th: $PC_{71}BM$  gut absorbiert, in der Tripel-Zelle größer als in der Tandem-Zelle. Dieser Effekt kann mit der verstärkten Absorption in der zweimal verwendeten Rekombinationszone aus HTL-Solar und ZnO erklärt werden.

Die erhöhte parasitäre Absorption wirkt sich auch auf den abgeschätzten Wirkungsgrad dieses Bauteils aus. Die limitierende Anzahl der absorbierten Photonen bei der optimalen Schichtdickenkonfiguration beträgt  $3,83 \cdot 10^{20}/(\text{m}^2\text{s})$  und entspricht einer Photostromdichte von  $6,14 \text{ mA/cm}^2$ . Geht man von der dreifachen Leerlaufspannung einer PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM-Einfach-Solarzelle ( $U_{\text{OC}} = 2,34 \text{ V}$ ) und einem Füllfaktor von 65% aus, ergibt sich ein Wirkungsgrad von  $\eta = 9,3\%$ . Dieser Wert ist kleiner als der in Abschnitt 6.1.1 abgeschätzte Wert einer Tandem-Solarzelle mit zwei Absorbern aus PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Ansatz von Tripel-Solarzellen mit drei gleichen aktiven Schichten im Fall von effizient absorbierenden aktiven Materialien wie PTB7-Th: $PC_{71}BM$  nicht sinnvoll ist. Der Wirkungsgrad des Bauteils kann durch diesen Ansatz im Vergleich zu einer Tandem-Solarzelle nicht gesteigert werden.

#### 6.2.2. Tripel-Solarzelle mit komplementären Absorbermaterialien

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass eine Tripel-Solarzelle mit drei aktiven Schichten aus PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM im Vergleich zu der entsprechenden Tandem-Solarzelle nicht zu höheren Wirkungsgraden führt. Aus diesem Grund werden in diesem Abschnitt Tripel-Zellen mit komplementären Absorbermaterialien untersucht. Um einen sinnvollen Schichtaufbau zu finden, wurden verschiedene Materialkombinationen und Anordnungen untersucht. Eine Kombination aus zwei aktiven Schichten aus PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM und einem PDTP-DFBT:PC<sub>71</sub>BM-Absorber hat sich dabei als vielversprechend herausgestellt. Die in diesem Abschnitt vorgestellte Tripel-Zelle entspricht bis auf die hintere aktive Schicht im Wesentlichen dem Schichtaufbau in Abbildung 6.12. Als hinterer Absorber wird in diesem Fall eine Schicht aus PDTP-DFBT:PC<sub>71</sub>BM verwendet. Des Weiteren werden die Schichtdicken der HTL-Solar-Schichten in den beiden Rekombinationszonen auf experimentell realisierbare 60 nm reduziert, um die parasitäre Absorption zu verringern.

Da für die Optimierung von Tripel-Solarzellen drei verschiedene Schichtdicken unabhängig voneinander variiert werden müssen, steigt die Anzahl der verschiedenen Schichtdickenkonfigurationen mit der dritten Potenz der Anzahl der gewählten Schichtdicken. Um innerhalb einer vertretbaren Zeit (ca. 9 Stunden auf einem Intel<sup>®</sup> Core<sup>TM</sup> i5-2500K Prozessor mit 3,3 GHz Grundtaktfrequenz) größere Schichtdickenbereiche der aktiven Schichten abzudecken, werden die Intervalle der Schichtdickenvariation vergrößert. Die schichtdickenabhängige Absorption innerhalb der einzelnen aktiven Schichten kann dann zwischen den tatsächlich simulierten Schichtdicken numerisch interpoliert werden. Somit lässt sich eine Tripel-Solarzelle bei relativ kurzer Simulationsdauer über einen großen Schichtdickenbereich präzise optimieren.



**Abbildung 6.15.:** Anzahl der absorbierten Photonen in dem jeweils limitierenden Absorber der untersuchten Tripel-Solarzelle mit einem vorderen und mittleren Absorber aus PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM und einem hinteren Absorber aus PDTP-DFBT:PC<sub>71</sub>BM in Abhängigkeit von den Schichtdicken der aktiven Schichten unter Sonnenbeleuchtung. Hierbei wird für PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM und PDTP-DFBT:PC<sub>71</sub>BM eine interne Quanteneffizienz von 100 % bzw. 80 % angenommen.

Die Ergebnisse der Schichtdickenvariation sind in Abbildung 6.15 zu sehen. Hier ist die Anzahl der absorbierten Photonen unter Sonnenbeleuchtung in der jeweils limitierenden aktiven Schicht in Abhängigkeit von den drei Aborberschichtdicken aufgetragen. Die aktiven Schichtdicken werden zwischen 20 nm und 180 nm in 20 nm-Schichten variiert. Hierbei wird für



**Abbildung 6.16.:** Spektrale Absorption und Reflexion der untersuchten Tripel-Solarzelle mit einer vorderen und mittleren aktiven Schicht aus PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM und einer hinteren aktiven Schicht aus PDTP-DFBT:PC<sub>71</sub>BM für die optimale Schichtdickenkonfiguration ( $d_1 = 60 \text{ nm}, d_2 = 140 \text{ nm}$  und  $d_3 = 100 \text{ nm}$ ). Die Absorption ist in die Absorption im vorderen, mittleren und hinteren Absorber, sowie in die parasitäre Absorption unterteilt.

PTB7-Th:PC71BM und PDTP-DFBT:PC71BM eine interne Quanteneffizienz von 100 % bzw. 80 % angenommen. Es ist zu sehen, dass sehr dünne Schichtdicken der drei Absorber zu relativ kleinen Werten der limitierenden Absorption führen. Vordere Absorber dicker als ungefähr 100 nm führen ebenfalls zu einer kleinen limitierenden Absorption.

Das Maximum der limitierenden Anzahl absorbierter Photonen wird bei einer Schichtdicke von  $d_1 = 60$  nm,  $d_2 = 140$  nm und  $d_3 = 100$  nm für den vorderen, mittleren bzw. hinteren Absorber erreicht. Die spektrale Absorption, unterteilt in Absorption in den einzelnen aktiven Schichten und parasitäre Absorption, und die spektrale Reflexion dieser optimierten Tripel-Solarzelle ist in Abbildung 6.16 dargestellt. Während die beiden PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM-Absorber bis zu einer Wellenlänge von kapp 800 nm absorbieren, absorbiert die PDTP-DFBT:PC<sub>71</sub>BM-Schicht hauptsächlich in dem Bereich zwischen 750 nm und 900 nm. Die parasitäre Absorption ist in diesem Bereich sehr gering. Lediglich die Reflexionsverluste erreichen für Wellenlängen größer als 500 nm teilweise Werte von ungefähr 20 %. Die limitierende Anzahl der absorbierten Photonen für diese Schichtdickenkonfiguration beträgt  $4,71 \cdot 10^{20}/(\text{m}^2\text{s})$ . Daraus ergibt sich eine Photostromdichte von  $7,55 \text{ mA/cm}^2$  und zusammen mit einer Leerlaufspannung von 2,26 V und einem Füllfaktor von 65 % lässt sich ein Wirkungsgrad von 11,1 % abschätzen. Legt man die interpolierten Absorptionsprofile der einzelnen Absorber zugrunde, liegt die optimale Schichtdickenkonfiguration bei  $d_1 = 57 \text{ nm}, d_2 = 133 \text{ nm}$  und  $d_3 = 100 \text{ nm}$  mit  $4,85 \cdot 10^{20}/(\text{m}^2\text{s})$  absorbierten Photonen in der limitierenden Schicht. Damit ergibt sich eine Photostromdichte von  $7,77 \text{ mA/cm}^2$  und ein Wirkungsrad von 11,4 %.

Mit Hilfe von Tripel-Solarzellen mit komplementären Absorbermaterialien lassen sich somit die Wirkungsgrade im Vergleich zu den in Abschnitt 6.1 vorgestellten Tandem-Bauteilen deutlich steigern. Ein Vergleich zwischen Abbildung 6.7 und Abbildung 6.16 verdeutlicht, dass die nutzbare Absorption in beiden Fällen relativ ähnlich ist. Allerdings führt die doppelte Verwendung von PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM in der Tripel-Zelle zu mehr Absorption in diesem Material und somit zu einer Verringerung von Thermalisierungsverlusten.

### 6.3. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die optische Simulation von organischen Mehrfach-Solarzellen vorgestellt und demonstriert, wie mit ihrer Hilfe diese Bauteile effizient optimiert werden können. Zunächst wurden Tandem-Bauteile untersucht. Es wurde die Optimierung einer Tandem-Solarzelle mit zwei aktiven Schichten aus PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM vorgestellt und gezeigt, dass mit der auf diese Weise bestimmten Schichtdickenkonfiguration eine Tandem-Solarzelle mit einem Wirkungsgrad größer als 9% gebaut werden konnte. Im darauf folgenden Abschnitt wurde das Potenzial von Tandem-Bauteilen mit zwei unterschiedlichen Absorbermaterialien untersucht. Es wurde gezeigt, dass sich durch eine Kombination der zwei Absorbermaterialien PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM und DPTB-DFBTBT:PC<sub>71</sub>BM der Wirkungsgrad auf über 10% steigern lässt. Danach wurde eine Erweiterung der Optimierungsmethode präsentiert, welche es ermöglicht, schichtdickenabhängige Verlustmechanismen empirisch zu berücksichtigen. Der nächste Teilabschnitt des Kapitels beschäftigte sich mit Tripel-Solarzellen. Hierbei wurde als erstes untersucht, ob sich mit einer Solarzelle mit drei gleichen Absorbermaterialien die Wirkungsgrade gegenüber einer entsprechenden Tandem-Solarzelle weiter steigern lassen. Aufgrund von steigender parasitärer Absorption durch die zusätzliche Rekombinationszone konnte jedoch keine Effizienzsteigerung erzielt werden. Im Anschluss wurde die gleiche Analyse anhand einer Tripel-Solarzelle mit komplementären Absorbermaterialien durchgeführt. Es zeigte sich, dass sich mit diesem Ansatz Wirkungsgrade von über 11 % ergeben.

## 7. Semi-transparente Solarzellen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der simulativen Beschreibung von semi-transparenten organischen Solarzellen. Zunächst werden die benötigten Erweiterungen für die Modellierung dieser Bauteile mit Hilfe der Transfer-Matrix-Methode vorgestellt und anschließend verifiziert. Des Weiteren wird ein selbst entwickeltes, webbasiertes Programm präsentiert, mit welchem sich die Farbparameter von experimentell bestimmten Transmissionsspektren komfortabel bestimmen lassen. Anschließend werden die Ergebnisse von simulierten und gemessenen Farbparametern einer semi-transparenten organischen Einfach-Solarzelle miteinander verglichen und eine sehr gute Übereinstimmung festgestellt. Es wird gezeigt, wie mit Hilfe von Interferenzfiltern auf der der Sonne abgewandten Seite der Solarzelle das Transmissions- und Absorptionsverhalten des Bauteils optimiert werden kann. Die sichtbare Transmission der Bauteile lässt sich somit maßschneidern und an verschiedene Anwendungen anpassen. Allerdings führt dieser Ansatz dazu, dass der Farbeindruck des transmittierten Lichts stark von dem Wert der sichtbaren Transmission abhängt. Im letzten Abschnitt wird eine Bauteilarchitektur präsentiert, welche bei einer frei einstellbaren Transmission konstant gleich gute Farbeigenschaften aufweist. Hierzu wird eine semi-transparente parallel verschaltete Tandem-Solarzelle verwendet.<sup>1</sup>

Die Möglichkeit, semi-transparente Bauteile zu fertigen, ist einer der Hauptvorteile von organischen Solarzellen gegenüber konventionellen Technologien [14–17]. Dadurch eröffnen sich eine Vielzahl neuer Anwendungen wie die Integration in Gebäudefassaden oder Autofenstern [18, 19]. Bislang beschäftigt sich die Literatur über semi-transparente organische Solarzellen fast ausschließlich mit der Fabrikation und den elektrischen Eigenschaften

 $<sup>^1</sup>$  Teile der in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse sind in der Referenz $\left[132\right]$  veröffentlicht.

der transparenten Rückelektrode. Diese bestehen oft aus leitfähigen Polymeren wie z.B. PEDOT:PSS [133–135], gesputterten Metalloxiden wie z.B. mit Aluminium dotiertem Zinkoxid (ZnO:Al) [136] oder sehr dünnen, thermisch aufgedampften Metallschichten wie z.B. Silber [123]. Andere wichtige Aspekte werden häufig vernachlässigt. Dazu gehören die Farbeigenschaften des transmittierten Lichts, wobei speziell auf die ähnlichste Farbtemperatur (CCT) und den allgemeinen Farbwiedergabeindex (CRI) geachtet werden muss [137]. Zusätzlich ist auch die Abwägung zwischen sichtbarer Transmission (siehe Abschnitt 2.3.1) und Wirkungsgrad der Solarzelle von großer Wichtigkeit und muss je nach Anwendung des Bauteils angepasst werden. So wird z.B. für die getönten Scheiben in Fahrzeugen üblicherweise ein anderer Transmissionswert gefordert als in Fassaden von Häusern in gemäßigten Klimazonen.

In diesem Kapitel werden zunächst die für die optische Simulation von semi-transparenten Solarzellen nötigen Erweiterungen des verwendeten Simulationsmodells vorgestellt und verifiziert. Anschließend werden simulierte und gemessene Ergebnisse miteinander verglichen und Bauteilarchitekturen vorgestellt, welche einen verbesserten Wirkungsgrad und eine gute Kompatibilität mit verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten aufweisen.

## 7.1. Erweiterung des Simulationsmodells

Für die vollständige optische Simulation von semi-transparenten organischen Solarzellen musste das bestehende Programm erweitert werden. Zum einen sollen die Farbeigenschaften des transmittierten Lichts der simulierten Bauteile beurteilt werden können. Dazu wurde das Programm entsprechend erweitert, sodass für Sonnenbeleuchtung aus dem simulierten Transmissionsspektrum die Farbörter in den CIE 1931 und CIE 1960 Farbräumen, der Abstand zur Schwarzkörperkurve, die Farbtemperatur, der Farbwiedergabeindex und die sichtbare Transmission direkt berechnet werden können.

Zum anderen führt die transparente Rückelektrode zu weiteren Veränderungen in der optischen Simulation. Opake Solarzellen können nur durch das transparente Substrat beleuchtet werden. Wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, treten in diesen Substratschichten bei Bestrahlung mit Sonnenlicht keine Interferenzen auf und im optischen Modell werden diese Schichten inkohärent behandelt, um diesem Umstand gerecht zu werden. Im Fall von semi-transparenten Bauteilen wird die opake Rückelektrode durch eine transparente Elektrode ersetzt. Folglich kann die Beleuchtung auch von der Seite der Rückelektrode erfolgen (siehe Abbildung 7.1). Ein weiterer Unterschied im Vergleich zu opaken Bauteilen ist der Einfluss einer Verkapselung auf die optische Feldverteilung in der Solarzelle. Da organische Solarzellen sehr empfindlich auf Feuchtigkeit und Sauerstoff reagieren [39, 138], werden sie für den längeren Gebrauch verkapselt. Das bedeutet, dass das Bauteil von beiden Seiten von einer dicken transparenten Schicht umgeben ist. Diese zusätzliche Schicht auf der der Sonne abgewandten Seite führt bei opaken Solarzellen zu keiner Veränderung, da die opake Rückelektrode verhindert, dass Licht zu dieser Schicht durchdringt. Im Gegensatz dazu muss diese Schicht im Fall von semi-transparenten Bauteilen in der Simulation beachtet werden, da durch die zusätzliche Reflexion an den Grenzflächen dieser Schicht die optische Feldverteilung im gesamten Bauteil beeinflusst wird (siehe Abbildung 7.2).

Um diese beiden Aspekte in der optischen Simulation berücksichtigen zu können, musste das Modell entsprechend erweitert werden. Im Folgenden wird die der Sonne abgewandte Seite des Bauteils als Rück- und die der Sonne zugewandte Seite als Vorderseite bezeichnet. Außerdem beziehen sich die Ergebnisse in dieser Arbeit, sofern nicht explizit darauf hingewiesen wird, auf Solarzellen ohne Verkapselung. In den nächsten beiden Abschnitten wird beschrieben, wie transparente dicke Schichten auf der Rückseite und auf beiden Seiten des Bauteils in das auf der Transfer-Matrix-Methode basierende Simulationsmodell integriert werden können.

#### 7.1.1. Substratschicht auf der der Lichtquelle abgewandten Seite

Um die Reflexion und die Transmission einer organischen Solarzelle mit einer dicken Substratschicht auf der der Lichtquelle abgewandten Seite zu berechnen, müssen die Mehrfachreflexionen in dieser Schicht berücksichtigt werden.  $R_{\rm F}$  und  $T_{\rm F}$  sind die Werte der Reflexion und der Transmission an der Grenzfläche zwischen dem transparentem Substrat und der Umgebung (siehe Abbildung 7.1) und werden analog zu den Gleichungen 3.24 und 3.25 berechnet. Wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, sind die beiden



**Abbildung 7.1.:** Schematische Darstellung einer semi-transparenten organischen Solarzelle mit der dicken Substratschicht auf der der Lichtquelle abgewandten Seite.

Werte für beide Richtungen identisch und es gilt  $R_{\rm F} = R_{\rm F}^+ = R_{\rm F}^-$  und  $T_{\rm F} = T_{\rm F}^+ = T_{\rm F}^-$ . Die Reflexion  $R_{\rm T}$  und die Transmission  $T_{\rm T}$  des Dünnschichtstapels werden mit Hilfe der Transfer-Matrix-Methode bestimmt. Da die Reflexion des Dünnschichtstapels abhängig von der Richtung ist, muss die Transfer-Matrix-Methode für beide Richtungen durchgeführt werden, um die Reflexion für die Vorwärtsrichtung  $R_{\rm T}^+$  und die Rückwärtsrichtung  $R_{\rm T}^-$  zu bestimmen. Die Transmission des Dünnschichtstapels ist unabhängig von der Richtung  $(T_{\rm T} = T_{\rm T}^+ = T_{\rm T}^-)$ .

Für die Reflexion R des gesamten Bauteils ergibt sich mit  $\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$  und  $T_{\rm F} = 1 - R_{\rm F}$ 

$$R = R_{\rm T}^{+} + T_{\rm T} R_{\rm F} T_{\rm T} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \left( R_{\rm T}^{-} R_{\rm F} \right)^{n}$$
$$= \frac{R_{\rm T}^{+} - R_{\rm T}^{+} R_{\rm T}^{-} R_{\rm F} + T_{\rm T} R_{\rm F} T_{\rm T}}{1 - R_{\rm T}^{-} R_{\rm F}}.$$
(7.1)

Die Transmission berechnet sich zu

$$T = T_{\rm T} T_{\rm F} \sum_{n=0}^{\infty} \left( R_{\rm F} R_{\rm T}^{-} \right)^n = \frac{T_{\rm T} T_{\rm F}}{1 - R_{\rm F} R_{\rm T}^{-}}.$$
 (7.2)

Neben den spektralen optischen Eigenschaften des Bauteils ist für die elektrische Simulation das räumliche Absorptionsprofil innerhalb der Solarzelle von entscheidender Bedeutung (siehe Abschnitt 3.2). Die Substratschicht auf der der Lichtquelle abgewandten Seite führt zu Reflexionen an der Grenzfläche zwischen dieser Schicht und dem umgebenden Medium. Somit trifft ebenfalls von der der Lichtquelle abgewandten Rückseite Licht auf den Dünnschichtstapel und das rückwärts laufende Feld an dieser Stelle ist nicht null. Da dies die entscheidende Randbedingung für die Berechnung der Transfer-Matrix-Methode ist (siehe Abschnitt 3.1.1), kann das Absorptionsprofil innerhalb des Dünnschichtstapels nicht mehr wie bisher berechnet werden. Die inhomogene Dicke der Substratschicht führt dazu, dass das an der Grenzfläche zwischen Substrat und Umgebungsmedium reflektierte Licht und das von der Sonne einfallende Licht inkohärent sind. Somit können zwei Absorptionsprofile für beide Einfallsrichtungen getrennt berechnet werden, indem die Transfer-Matrix-Methode jeweils für den Dünnschichtstapel und den invertierten Dünnschichtstapel angewendet wird. Anschließend muss das Verhältnis der Werte der Absorptionsprofile für die Bestrahlung von der Vorder- und der Rückseite angepasst werden. Dazu wird das von der Rückseite einfallende elektrische Feld auf

$$C_{\rm N} = \left( T_{\rm T} R_{\rm F} \sum_{i=0}^{\infty} \left( R_{\rm T}^- R_{\rm F} \right)^i \frac{n_0}{n_{\rm S}} \right)^{\frac{1}{2}} = \left( \frac{T_{\rm T} R_{\rm F}}{1 - R_{\rm T}^- R_{\rm F}} \frac{n_0}{n_{\rm S}} \right)^{\frac{1}{2}}$$
(7.3)

normiert. Hierbei sind  $n_0$  und  $n_S$  die Brechungsindizes des Umgebungsmediums bzw. des Substrats.  $C_N$  entspricht der Wurzel des Anteils der auf der Vorderseite des Bauteils eingestrahlten Leistung, welche durch Mehrfachreflexion im Substrat von der Rückseite auf den Dünnschichtstapel trifft.

Das gesamte Absorptionsprofil innerhalb des Bauteils ergibt sich aus der Summe der beiden einzelnen Profile und wird, wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, auf die wellenlängenabhängige Leistung der Sonne normiert.

# 7.1.2. Verkapselte semi-transparente organische Solarzellen

Im Fall einer verkapselten semi-transparenten organischen Solarzelle befindet sich sowohl auf der der Sonne zugewandten als auch auf der der Sonne abgewandten Seite eine dicke Schicht mit einer inhomogenen Schichtdicke, welche die optischen Eigenschaften des Dünnschichtbauteils beeinflusst (siehe Abbildung 7.2). Die Reflexion R' des Dünnschichtstapels zusammen mit der hinteren dicken Schicht berechnet sich analog zu Gleichung 7.1 zu

$$R' = \frac{R_{\rm T}^+ - R_{\rm T}^+ R_{\rm T}^- R_{\rm F,2} + T_{\rm T} R_{\rm F,2} T_{\rm T}}{1 - R_{\rm T}^- R_{\rm F,2}},\tag{7.4}$$

und damit die Reflexion R des gesamten Bauteils mit der vorderen dicken Schicht analog zu Gleichung 3.27 zu

$$R = R_{F,1} + T_{F,1} R' T_{F,1} \sum_{n=0}^{\infty} (R_{F,1} R')^n$$
$$= \frac{R_{F,1} + R' - 2R_{F,1} R'}{1 - R_{F,1} R'}$$
(7.5)

Die Transmission  $T^\prime$ des Dünnschichtstapels zusammen mit der hinteren dicken Schicht berechnet sich analog zu Gleichung 7.2 zu

$$T' = T_{\rm T} T_{{\rm F},2} \sum_{n=0}^{\infty} \left( R_{{\rm F},2} R_{\rm T}^{-} \right)^n = \frac{T_{\rm T} T_{{\rm F},2}}{1 - R_{{\rm F},2} R_{\rm T}^{-}},$$

und damit die Transmission T des gesamten Bauteils analog zu Gleichung 3.28 zu:

$$T = T_{\rm F,1} T' \sum_{n=0}^{\infty} \left( R_{\rm F,1} R' \right)^n = \frac{T_{\rm F,1} T'}{1 - R_{\rm F,1} R'}.$$
 (7.6)

Wie in Abschnitt 7.1.1 beschrieben, verändert auch in diesem Fall die dicke Schicht auf der Rückseite des Bauteils das räumliche Absorptionsprofil



**Abbildung 7.2.:** Schematische Darstellung einer verkapselten semi-transparenten organischen Solarzelle.

innerhalb des Dünnschichtstapels. Entsprechend müssen zwei verschiedene Absorptionsprofile für beide Einstrahlrichtungen berechnet werden. Außerdem muss das Absorptionsprofil für die Bestrahlung von der Rückseite auf die Wurzel des Anteils der auf der Vorderseite eingestrahlten Leistung, welche durch Mehrfachreflexion im hinteren Substrat von der Rückseite auf den Dünnschichtstapel trifft, normiert werden. Für die Bestimmung dieses Normierungsfaktors  $C_{\rm N}$  werden die Werte der Reflexion  $R^*$  und der Transmission  $T^*$  der vorderen dicken Schicht und des Dünnschichtstapels benötigt. Die Reflexion berechnet sich analog zu Gleichung 7.1 zu

$$R^* = \frac{R_{\rm T}^- - R_{\rm T}^- R_{\rm T}^+ R_{\rm F,1} + T_{\rm T} R_{\rm F,1} T_{\rm T}}{1 - R_{\rm T}^+ R_{\rm F,1}}$$
(7.7)

und die Transmission berechnet sich analog zu Gleichung 7.2 zu

$$T^* = T_{\rm F,1} T_{\rm T} \sum_{n=0}^{\infty} \left( R_{\rm F,1} R_{\rm T}^+ \right)^n = \frac{T_{\rm F,1} T_{\rm T}}{1 - R_{\rm F,1} R_{\rm T}^+}.$$
 (7.8)

Für den Normierungsfaktor ergibt sich somit

$$C_{\rm N} = \left(T^* R_{\rm F,2} \sum_{i=0}^{\infty} \left(R^* R_{\rm F,2}\right)^i \frac{n_0}{n_{\rm S}}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{T^* R_{\rm F,2}}{1 - R^* R_{\rm F,2}} \frac{n_0}{n_{\rm S}}\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad (7.9)$$

mit den Brechungs<br/>indizes  $n_0$  des Umgebungsmediums und  $n_{\rm S}$  <br/>des hinteren Substrats.

#### 7.1.3. Test der Modellerweiterung

Im Folgenden werden die in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellten Modellerweiterungen getestet und auf ihre Konsistenz überprüft. Dazu ist in Abbildung 7.3a beispielhaft das Transmissionsspektrum der in Abschnitt 7.2 beschriebenen unverkapselten semi-transparenten Solarzelle dargestellt. Hierbei ist zum einen die Transmission für verschiedene Schichtdicken des Glassubstrats zu sehen, wenn das Substrat als kohärente Schicht angenommen und mit Hilfe der Transfer-Matrix-Methode simuliert wird. Dazu wird die Dicke des Substrats exemplarisch zwischen 850 nm und 1150 nm variiert. Zum anderen wird das simulierte Transmissionsspektrum unter Verwendung der Simulationserweiterung, welche eine inkohärente Berechnung des Substrats ermöglicht, gezeigt.

Es ist deutlich zu erkennen, dass eine kohärente Betrachtung des Lichts im Substrat zu deutlichen Interferenzeffekten in dem Transmissionsspektrum der Solarzelle führt. Diese Interferenzen innerhalb der Substratschicht führen zu sehr unterschiedlichen Werten der Transmission für verschiedene Schichtdicken des Substrats. Diese schichtdickenabhängigen Spektren erzeugen für jede Wellenlänge einen bestimmten Wertebereich für die Transmission und somit einen schlauchförmigen Wertebereich für das Transmissionsspektrum. Wird das Licht innerhalb des Substrats als inkohärent angenommen, ergibt sich ein Spektrum, welches wie gewünscht nicht von Substratinterferenzen überlagert ist. Das auf diese Weise berechnete Spektrum, aus dem die Interferenzen des Glassubstrats heraus gemittelt sind, liegt innerhalb des Wertebereichs, welcher durch die Substratinterferenzen aufgestellt wird.



Abbildung 7.3.: (a) Transmissionsspektren der in Abschnitt 7.2 beschriebenen semi-transparenten Solarzelle für Beleuchtung von der Rückseite. In Schwarz sind die Transmissionsspektren für verschiedene Schichtdicken des Glassubstrats zu sehen, wenn das Substrat als kohärente Schicht simuliert wird. Hierbei wird die Schichtdicke des Substrats exemplarisch zwischen 850 nm und 1150 nm variiert. Das simulierte Spektrum unter Verwendung der Simulationserweiterung, welche eine inkohärente Berechnung des Substrats ermöglicht, ist in Rot dargestellt. (b) Transmissionsspektrum der Solarzelle bei inkohärenter Berechnung des Substrats mit und ohne Verkapselung für Beleuchtung von der Vorder- und der Rückseite.

Allgemein gilt, dass die Transmission eines Bauteils unabhängig von der Seite der Beleuchtung ist. Um zu überprüfen, ob das auch für die Ergebnisse der beschriebenen Modellerweiterungen gilt, ist in Abbildung 7.3b das Transmissionsspektrum der Solarzelle für die Beleuchtung von der Vorderund von der Rückseite dargestellt. Hierfür wird die entsprechende Erweiterung der Transfer-Matrix-Methode aus Abschnitt 3.1.3 bzw. Abschnitt 7.1.1 verwendet. Wie zu sehen ist, sind die beiden so berechneten Spektren exakt identisch und somit ist das verwendete Modell in sich konsistent. Zudem wird in Abbildung 7.3b das Transmissionsspektrum der verkapselten Solarzelle für Beleuchtung von der Vorder- und von der Rückseite gezeigt. Für die Simulation wird die Modellerweiterung aus Abschnitt 7.1.2 benutzt. Auch in diesem Fall ist zu erkennen, dass die beiden Spektren völlig übereinstimmen. Außerdem wird in dieser Abbildung der nicht zu vernachlässigende Einfluss der zusätzlichen Verkapselungsschicht auf die optischen Eigenschaften einer semi-transparenten organischen Solarzelle deutlich.

#### 7.1.4. SpectrAsis

Mit den im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Modellerweiterungen ist eine umfassende Simulation von semi-transparenten organischen Solarzellen inklusive der Farbeigenschaften des transmittierten Lichts möglich. Diese simulierten Farbparameter sollen in diesem Kapitel auch mit gemessenen Parametern verglichen werden. Um diese Parameter einfach und komfortabel bestimmen zu können, wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Simon Wendel (Postdoc am LTI) die entsprechenden benötigten Berechnungsfunktionen in ein gesondertes Programm mit dem Namen SpectrAsis extrahiert. Detailliertere Informationen zu diesem Programm befinden sich in Anhang A. Die im Folgenden gezeigten Farbparameter von fabrizierten semi-transparenten Solarzellen wurden mit Hilfe von SpectrAsis bestimmt.

#### 7.2. Semi-transparente Einfach-Solarzellen

In Abbildung 7.4 ist die schematische Darstellung der Bauteilarchitektur einer semi-transparenten organischen Solarzelle zu sehen. Der Schichtaufbau besteht aus einem Glassubstrat, 125 nm ITO, 20 nm ZnO, 75 nm PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM als aktive Schicht, 10 nm MoO<sub>3</sub>, einer 15 nm dicken Silberelektrode und 35 nm MoO<sub>3</sub>. Das ZnO wird hierbei, wie auch in allen anderen in diesem Kapitel untersuchten Bauteilarchitekturen, aus einer Zinkacetat Hydrat (ZAH) Precursor-Lösung flüssig prozessiert. Die letzte



**Abbildung 7.4.:** Schematische Darstellung des Schichtaufbaus der untersuchten semi-transparenten organischen Solarzelle mit einer PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM-Absorberschicht.

MoO<sub>3</sub>-Schicht hat keinen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Solarzelle, sondern dient ausschließlich der Auskopplung des Lichts und somit der Verbesserung der Transmissionseigenschaften.

Wie bereits gezeigt wurde, ist die Transmission der Solarzelle unabhängig davon, ob sie von der Vorder- oder der Rückseite beleuchtet wird. Das gilt jedoch nicht für die Reflexion und die Absorption. Die spektrale Absorption innerhalb der PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM-Schicht ist für Beleuchtung von der Vorder- und der Rückseite in Abbildung 7.5 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Absorption in der aktiven Schicht deutlich von der Seite der Beleuchtung beeinflusst wird. Zwar ist der spektrale Verlauf qualitativ gleich, aber für Beleuchtung durch das Glassubstrat ist die Absorption für alle Wellenlängen größer als für Beleuchtung von der Rückseite. Unter Sonnenbeleuchtung von der Rückseite ergibt sich für die Photonen-Absorptionsrate innerhalb der aktiven Schicht ein Wert von  $4,14 \cdot 10^{20} / (m^2 s)$  im Vergleich zu  $5,70 \cdot 10^{20} / (m^2 s)$  für Beleuchtung von der Vorderseite, was einer Steigerung von 37.9% entspricht. Dieser große Unterschied kann mit der Reflexion an der Silberelektrode erklärt werden. Bei Beleuchtung von der Rückseite führt diese Reflexion zu einer relativ hohen Reflexion des gesamten Bauteils, während bei Beleuchtung von der Vorderseite die Silberschicht einen Teil des Lichts zurück in die aktive Schicht reflektiert.



**Abbildung 7.5.:** Spektrale Absorption innerhalb der aktiven Schicht der untersuchten semi-transparenten Einfach-Solarzelle für Beleuchtung von der Vorderund der Rückseite.

#### 7.2.1. Vergleich von Simulation und Experiment

In diesem Abschnitt werden die simulierten und die gemessenen optischen Eigenschaften der Solarzelle miteinander verglichen. In Abbildung 7.6 ist das simulierte und das gemessene Transmissionsspektrum des Bauteils dargestellt. Hierbei ist sowohl die Transmission der nicht verkapselten als auch der verkapselten Solarzelle zu sehen.

Die simulierten und die gemessenen Spektren stimmen sehr gut überein. In der Simulation und dem Experiment führt die Verkapselung gleichermaßen zu einer Verringerung der Transmission um ungefähr 5% im sichtbaren Bereich. Damit kann gezeigt werden, dass zum einen die optischen Eigenschaften von organischen Solarzellen mit dem verwendeten optischen Modell sehr gut beschrieben werden können und dass es zum anderen die in Abschnitt 7.1.2 vorgestellte Erweiterung des Simulationsmodells ermöglicht, den Einfluss einer Verkapselung des Bauteils auf die Transmission zu berücksichtigen.

Eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment zeigt sich auch bei einem Blick auf die Farbparameter der Solarzelle unter Son-



**Abbildung 7.6.:** Simulierte und gemessene spektrale Transmission der untersuchten semi-transparenten Solarzelle mit und ohne Verkapselung.<sup>2</sup>

 
 Tabelle 7.1.:
 Vergleich der simulierten und gemessenen Farbeigenschaften der nicht verkapselten semi-transparenten Solarzelle.

	Abstand	CCT	CRI	$T_{\rm vis}$
Experiment	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$4326\mathrm{K}$	88,4	34,2%
Simulation	$11,\!3\cdot10^{-3}$	$4213\mathrm{K}$	$85,\!9$	33,4%

nenbeleuchtung. Dazu werden in Abbildung 7.7 zunächst die aus dem simulierten und aus dem gemessenen Transmissionsspektrum bestimmten Farbörter im CIE 1960 UCS Farbraum gezeigt. Um den Unterschied zwischen Experiment und Simulation erkennen zu können, ist im unteren rechten Bereich der Abbildung der relevante Teil des Farbraums vergrößert dargestellt. Das transmittierte Licht der simulierten und der gemessenen Solarzelle unter Sonnenbeleuchtung besitzt einen Farbort von  $(u; v)_{sim} =$ (0,228; 0,323) bzw.  $(u; v)_{exp} = (0,225; 0,324)$ . Die Abweichung zwischen den simulierten und den gemessenen Farbörtern ist also relativ gering. Das gilt auch für die in Tabelle 7.1 gezeigten weiteren Farbparameter der Zelle. Obwohl der Abstand zwischen Farbort und Schwarzkörper-

 $<sup>^2</sup>$  Die Herstellung und Charakterisierung der Solarzelle wurde von Jens Czolk im Rahmen seiner Doktorarbeit am LTI durchgeführt.



**Abbildung 7.7.:** Simulierter und gemessener Farbort im CIE 1960 UCS Farbraum der untersuchten nicht verkapselten semi-transparenten Solarzelle mit einem PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM-Absorber für Sonnenbeleuchtung. Der relevante Teil des Farbraums ist im unteren rechten Bereich der Abbildung vergrößert dargestellt.

kurve sowohl im Experiment als auch in der Simulation geringfügig größer als der Grenzwert  $\Delta = 5, 4 \cdot 10^{-3}$  ist, werden jeweils der CRI und die CCT bestimmt, da die Überschreitungen vertretbar klein sind. Die aus Simulation und Experiment bestimmten Abstände zu Schwarzkörperkurve, Farbtemperaturen, Farbwiedergabeindizes und die für das menschliche Auge sichtbaren Transmissionen weisen eine gute Übereinstimmung auf. In beiden Fällen liegt die Farbtemperatur in dem Bereich für neutrales Weiß (3300 K < CCT < 5000 K) und der CRI hat einen relativ hohen Wert.

Es kann also gezeigt werden, dass sich mit Hilfe der optischen Simulation die Farbeigenschaften des transmittierten Lichts semi-transparenter Solarzellen sehr gut beschreiben lassen.

## 7.3. Einstellen von Transmission und Absorption durch Interferenzfilter

Eine semi-transparente Solarzelle soll das eingestrahlte Licht in elektrischen Strom umwandeln und gleichzeitig einen Teil des für das menschliche Auge sichtbaren Lichts transmittieren. Diese beide Eigenschaften stehen prinzipiell im Gegensatz zueinander. Allerdings sind die spektrale Empfindlichkeit des menschlichen Auges und die spektralen Absorptionseigenschaften organischer Absorber üblicherweise nicht identisch. Diesen Unterschied in der spektralen Verteilung kann man nutzen, um die Gegenläufigkeit von Transparenz und Absorption der Solarzelle zu entschärfen. In Abbildung 7.8 ist die V-Lambda-Kurve des menschlichen Auges zu sehen. Des Weiteren ist der Imaginärteil des Brechungsindex k' des Absorbermaterials PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM dargestellt. Die V-Lambda-Kurve hat ihr Maximum bei 555 nm und fällt bis ungefähr 400 nm bzw. 700 nm auf Null ab. Im Gegensatz dazu besitzt der Imaginärteil des Brechungsindex  $k'_{\text{PCDTBT:PC71BM}}$ für Wellenlängen bis 600 nm relativ hohe Werte und sinkt für höhere Wellenlängen ähnlich wie die V-Lambda-Kurve ab. Das bedeutet, dass im Wellenlängenbereich von 350 nm bis ungefähr 500 nm die Absorptionseigenschaften von PCDTBT:PC71BM sehr gut sind, während das menschliche Auge Strahlung in diesem Bereich wenig bis gar nicht wahrnimmt. Ziel muss es daher sein die Architektur der semi-transparenten Solarzelle in Abbildung 7.4 so zu verändern, dass die Transmission im Bereich der V-Lambda-Kurve relativ groß ist. Gleichzeitig kann die Transmission für kleinere Wellenlängen beliebig klein sein und dieses Licht für eine erhöhte Absorption in der PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM-Schicht genutzt werden.

Betancour et al. verwenden photonische Kristalle auf der der Sonne abgewandten Seite einer semi-transparenten Solarzelle, um die Absorption innerhalb der aktiven Schicht zu erhöhen [139]. In dieser Arbeit werden Interferenzfilter verwendet, um die optischen Eigenschaften der semitransparenten Solarzelle maßzuschneidern. Diese Filter sollen das für das menschliche Auge wahrnehmbare Licht möglichst ungehindert transmittieren und gleichzeitig andere Spektralbereiche des Lichts zurück in die Solarzelle reflektieren um die Absorption zu erhöhen. Außerdem kann mit Hilfe dieses Ansatzes das Verhältnis von transmittiertem und zurück in die



**Abbildung 7.8.:** V-Lambda-Kurve  $(V(\lambda))$  des menschlichen Auges und der Imaginärteil des Brechungsindex  $k'(\lambda)$  des Absorbermaterials PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM.<sup>3</sup>

Zelle reflektiertem Licht eingestellt werden. Somit kann die Transmission der Solarzelle frei an die jeweilige Anwendung angepasst werden.

Interferenzfilter bestehen aus dünnen dielektrischen Schichten. Durch die Wahl der Materialkombination und der Schichtdicken können die spektralen Reflexions- und Transmissionseigenschaften der Filter eingestellt werden. Beispiele hierfür sind ein Bragg-Spiegel oder ein Fabry-Pérot-Interferometer. Diese Filter bestehen in der Regel aus einer Vielzahl von periodisch angeordneten Materialschichten. Aber auch durch Filter aus zwei oder drei Schichten können die spektralen optischen Eigenschaften eines Bauteils modifiziert werden [140]. Bei der Wahl eines geeigneten Interferenzfilters für die Anwendung in einer semi-transparenten organischen Solarzelle gilt es zwischen Funktionalität und Anzahl der zusätzlich benötigten Schichten abzuwägen. Letztere sollte nicht zu hoch gewählt werden, da sich sonst Prozessierungsaufwand und Materialkosten des Bauteils unverhältnismäßig erhöhen.

Andres Rösch hat im Rahmen seiner Bachelorarbeit hierfür verschiedene mögliche Ansätze und Materialien untersucht. Es hat sich dabei herausge-

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Der komplexe Brechungsindex von PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM wurde von Michael Klein im Rahmen seiner Doktorarbeit am LTI mit Hilfe von spektraler Ellipsometrie bestimmt.

stellt, dass der Einsatz eines Filters aus einer Kombination von drei verschiedenen Schichten ein vielversprechender Ansatz ist. Im Vergleich zu einem Filter auf Basis eines Bragg-Spiegels oder Fabry-Pérot-Interferometers kommt dieser Ansatz mit wenigen zusätzlichen Schichten aus und die spektralen Eigenschaften lassen sich relativ gut einstellen. Für diese Filterstruktur werden drei  $\lambda/4$ -Schichten aus verschiedenen Materialien aufeinander abgeschieden. Die Dicke einer Schicht beträgt also ein Viertel der Wellenlänge  $\lambda_c$  in diesem Material ( $d = \lambda_c/(4n)$ ). Die Materialien werden hierbei so kombiniert, dass im Bereich der Mittenwellenlänge  $\lambda_c$  (englisch: *centre wavelength*) die Reflexion des Filters maximal wird. Durch Variation dieser Wellenlänge und somit der Schichtdickenkonfiguration der Filterstruktur lässt sich die Reflexion und Transmission spektral verschieben.

Die Wahl der Schichtdickenkonfiguration des Filters gestaltet sich in diesem Fall aber leider nicht trivial. Zum einen unterliegt der Brechungsindex der in Frage kommenden Materialien in dem interessanten Wellenlängenbereich einer Dispersion. Zum anderen kann ein direkt auf der Rückelektrode der Solarzelle angebrachter Filter nicht unabhängig von dem restlichen Bauteil beschrieben werden, da er die Interferenzeffekte und somit die optische Feldverteilung im gesamten Bauteil beeinflusst. Deswegen muss die Filterstruktur immer zusammen mit dem ganzen Schichtaufbau des Bauteils betrachtet werden. Es existieren also keine allgemein gültigen Materialkombinationen und Schichtdickenkonfigurationen der Filter. Diese müssen vielmehr durch Ausprobieren an die entsprechende Architektur der semi-transparenten Solarzelle angepasst werden. Da dieser Vorgang im Experiment sehr zeitintensiv und materialaufwendig ist, bietet es sich an, diese Anpassung mit Hilfe des Simulationsmodells durchzuführen.

Im Folgenden werden mögliche Filterstrukturen aus drei Materialschichten für zwei verschiedene semi-transparente Solarzellen vorgestellt und demonstriert, wie es damit möglich ist, die sichtbare Transmission und die Absorption in der aktiven Schicht zu beeinflussen und zu verbessern. Für eine bessere Anschaulichkeit wird dabei die Rate der absorbierten Photonen in der aktiven Schicht durch Multiplikation mit der Elementarladung in eine ideale Photostromdichte umgerechnet. Es wird hierbei immer von einer Beleuchtung der Solarzelle durch die Substratschicht ausgegangen. Des Weiteren wird gezeigt, wie mit Hilfe der Interferenzfilter die sichtbare Transmission des Bauteils an einen gewünschten Wert angepasst werden kann. Dazu werden exemplarisch zwei verschiedene Anwendungsszenarien betrachtet. Im ersten Fall soll die Transmission des Bauteils größer als 30% sein, um beispielsweise den Anforderungen in einer Häuserfassade gerecht zu werden [141, 142]. Im anderen Fall soll die sichtbare Transmission einen Wert von ungefähr 10% betragen, damit die Solarzelle z.B. als Sichtschutz in hinteren Autoscheiben benutzt werden kann.

#### 7.3.1. Solarzelle mit Silberelektrode

Zunächst sollen die Transmission und die Absorption der in Abschnitt 7.2 vorgestellten Solarzelle optimiert werden. Als Grundlage hierfür dient die in Abbildung 7.4 gezeigte Bauteilarchitektur ohne die oberste MoO<sub>3</sub>-Schicht, da diese nur die Auskopplung des Lichts verbessert und somit an sich schon zur Verbesserung der Transmission beiträgt. Eine für dieses Bauteil vielversprechende Filterstruktur besteht aus jeweils einer Schicht aus TiO<sub>2</sub>, ZnO und MoO<sub>3</sub>. Die Photostromdichte in Abhängigkeit der sichtbaren Transmission ist in Abbildung 7.9 für verschiedene Schichtdickenkonfigurationen des Filters dargestellt. Hierbei wird die Schichtstruktur des Filters entsprechend  $\lambda_c$  von 350 nm bis 850 nm in 20 nm-Schritten variiert. Außerdem sind die Werte der Referenzzelle ohne MoO<sub>3</sub>-Auskoppelschicht und der Solarzelle mit der zusätzlichen MoO<sub>3</sub>-Schicht verzeichnet. Verschiedene Schichtdickenkonfigurationen führen teilweise zu gleichen Transmissionswerten. Pauschal sollte in diesem Fall immer die Konfiguration gewählt werden, die zu besseren Absorptionseigenschaften der Solarzelle führt.

Mit Hilfe des präsentierten Interferenzfilter lässt sich die sichtbare Transmission der PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM-Solarzelle zwischen knapp 10 % und über 33 % frei einstellen. Zusätzlich zeigt die in Abbildung 7.9 dargestellte Kurve zwischen diesen beiden Transmissionswerten einen nahezu linearen Verlauf, sodass die Photostromdichte durch eine steigende Mittenwellenlänge des Filters bei sinkender Transmission kontinuierlich von über 10 mA/cm<sup>2</sup> auf bis zu  $12 \text{ mA/cm}^2$  vergrößert werden kann. Bei steigender Mittenwellenlänge wird das eingestrahlte Licht bis zu größeren Wellenlängen zurück in das Bauteil reflektiert und somit erhöht sich die nutzbare Absorption. Gleichzeitig nimmt die Überschneidung zwischen dieser spektralen Reflexion und der V-Lambda-Kurve zu und die sichtbare Transmission sinkt. Sowohl im Vergleich zu der Referenzzelle als auch zu der Solarzelle mit der MoO<sub>3</sub>-Auskoppelschicht kann die Photostromdichte mit Hilfe der



**Abbildung 7.9.:** Photostromdichte in Abhängigkeit der sichtbaren Transmission der untersuchten PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM-Solarzelle mit einem Filter aus TiO<sub>2</sub>, ZnO und MoO<sub>3</sub> mit verschiedenen Schichtdickenkonfigurationen des Filters. Zusätzlich sind als Referenz die Werte der Solarzelle ohne Auskoppelschicht und die Werte der Solarzelle mit einer einfachen MoO<sub>3</sub>-Auskoppelschicht (siehe Abbildung 7.4) dargestellt.

gewählten Filterstruktur bei der entsprechenden sichtbaren Transmission signifikant verbessert werden.

Im Folgenden werden exemplarisch zwei Filterstrukturen genauer untersucht. Eine Solarzelle mit Filter A mit  $\lambda_c = 410 \text{ nm}$  liefert die höchste Transmission. Die Filterstruktur besteht aus  $d_1 = 40 \text{ nm}$  TiO<sub>2</sub>,  $d_2 = 80 \text{ nm}$ ZnO und  $d_3 = 49 \text{ nm}$  MoO<sub>3</sub>. Im Gegensatz dazu weist eine Solarzelle mit Filter B mit  $\lambda_c = 630 \text{ nm}$  ( $d_1 = 61 \text{ nm}$ ,  $d_2 = 123 \text{ nm}$  und  $d_3 = 76 \text{ nm}$ ) eine sichtbare Transmission von knapp 10 % auf. Eine schematische Darstellung des Schichtaufbaus der Solarzelle mit Filter und den Schichtdickenkonfigurationen von Filter A und B ist in Abbildung 7.10 zu sehen.

Die Solarzelle mit Filter A zeigt im Vergleich zu der Referenzzelle eine bemerkenswerte Vergrößerung der sichtbaren Transmission auf fast den doppelten Wert bei einer nur geringfügig kleineren Photostromdichte. Die Verwendung von Filter B führt bei einer Reduzierung der Transmission auf ungefähr 10 % zu einer deutlich höheren Photostromdichte.



**Abbildung 7.10.:** Schematische Darstellung des Schichtaufbaus der untersuchten semi-transparenten organischen Solarzelle mit Filter A und mit Filter B. Es sind jeweils die Schichtdicken der verwendeten Filterschichten angegeben.

Um diese Effekte genauer analysieren zu können, wird der Einfluss der verschiedenen Filterstrukturen auf die wellenlängenabhängigen Transmissionsund Absorptionseigenschaften der Solarzelle untersucht. Dazu ist in Abbildung 7.11a die spektrale Transmission der Referenzsolarzelle, der Solarzelle mit Filter A und der Solarzelle mit Filter B zu sehen. Die Transmission der Solarzelle mit Filter A liegt ab einer Wellenlänge von knapp 500 nm teilweise bis zu 20% über der Transmission der Referenzzelle. Die relativ kleine Mittenwellenlängen des Filters von 410 nm hat zur Folge, dass hauptsächlich Licht in diesem Wellenlängenbereich zurück in das Bauteil reflektiert wird, während größere Wellenlängen gut transmittiert werden. Da die V-Lambda-Kurve für diese größeren Wellenlängen einen hohen Wert annimmt, führt dieser Filter zu einer deutlich höheren sichtbaren Transmission der Solarzelle. Im Vergleich zu Filter A verschiebt sich die Reflexion von Filter B zu deutlich größeren Wellenlängen. Folglich weist die Solarzelle mit diesem Filter in einem Großteil des Bereichs der V-Lambda-Kurve eine geringere Transmission auf als die Referenzzelle. Die deutliche Steigerung für größere Wellenlängen ( $\lambda > 650 \,\mathrm{nm}$ ) ändert nichts an der Tatsache, dass die sichtbare Transmission der Solarzelle mit Filter B signifikant kleiner als der Referenzwert ist.

Die spektral aufgelöste Absorption in dem PCDTBT: $PC_{71}BM$ -Absorber der Referenzsolarzelle sowie der Solarzelle mit den beiden ausgewählten Filterstrukturen wird in Abbildung 7.11b gezeigt. Filter A führt zu einer verringerten Absorption in der aktiven Schicht ab einer Wellenlänge von



**Abbildung 7.11.:** (a) Spektrale Transmission des gesamten Bauteils und (b) spektrale Absorption in der PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM-Schicht für die Solarzelle mit Filter A und Filter B. Zusätzlich werden jeweils die Werte der Referenzsolarzelle ohne Auskoppelschicht gezeigt.

ungefähr 520 nm. Gleichzeitig wird die nutzbare Absorption für kleinere Wellenlängen deutlich erhöht. Aus diesem Grund ist trotz einer enormen Verbesserung der sichtbaren Transmission die Photostromdichte des Bauteils mit Filter A nur unwesentlich kleiner als die der Referenzsolarzelle (siehe Abbildung 7.9). Die Solarzelle mit Filter B zeigt im gesamten spektralen Bereich, in dem die PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM-Schicht gute Absorptionseigenschaften besitzt, eine Erhöhung der Absorption in dieser Schicht und somit eine deutlich höhere Photostromdichte als die des Referenzbauteils.



**Abbildung 7.12.:** Schematische Darstellung des Schichtaufbaus einer aus der Flüssigphase prozessierbaren semi-transparenten organischen Solarzelle (a) ohne Filter und (b) mit Filter.

Mit Hilfe dieses Interferenzfilters aus drei verschiedenen Schichten kann also die nutzbare Absorption der semi-transparenten Solarzelle deutlich verbessert werden. Das gilt sowohl für die Referenzsolarzelle als auch für die Solarzelle mit der 35 nm dicken MoO<sub>3</sub>-Auskoppelschicht. Außerdem lässt sich durch Variation der Schichtdickenkonfiguration des verwendeten Filters die für das menschliche Auge sichtbare Transmission über einen weiten Bereich frei einstellen und somit an die Anforderungen von verschiedenen Anwendungen anpassen.

#### 7.3.2. Flüssig prozessierbare Solarzellen

Einer der wesentlichen Vorteile von organischen Solarzellen gegenüber anderen Photovoltaiktechnologien ist die kostengünstige Prozessierung aus der Flüssigphase [13]. Die in Abschnitt 7.2 vorgestellte semi-transparente Solarzelle beinhaltet eine Silberelektrode, welche durch thermisches Verdampfen im Hochvakuum aufgebracht wird. Aus diesem Grund eignet sich diese Bauteilarchitektur nicht für die Prozessierung aus der Flüssigphase. In diesem Abschnitt wird nun eine semi-transparente Solarzelle untersucht, die diese Anforderungen erfüllt. Dazu wird die  $MoO_3$ - und die Silberschicht des Bauteils durch eine 200 nm dicke transparenten Elektrode aus HTL-Solar (siehe Abschnitt 6.1.1) ersetzt. Eine schematische Darstellung des Schichtaufbaus dieses Bauteils ist in Abbildung 7.12a zu sehen.


**Abbildung 7.13.:** Photostromdichte in Abhängigkeit der sichtbaren Transmission der untersuchten flüssig prozessierbaren PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM-Solarzelle mit einem Filter aus TiO<sub>2</sub>, ZnO und Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit verschiedenen Schichtdickenkonfigurationen. Zusätzlich sind als Referenz die Werte der Solarzelle ohne Filter zu sehen.

Aufgrund der fehlenden Silberschicht wird nur ein sehr geringer Teil des eingestrahlten Sonnenlichts zurück in die aktive Schicht reflektiert. Das führt im Vergleich zu der Referenzsolarzelle mit Silberelektrode aus dem vorangegangenen Abschnitt zu einer geringeren Absorption und zu einer größeren Transmission des Bauteils. Die Photostromdichte beträgt 7,09 mA/cm<sup>2</sup> und die für das menschliche Auge sichtbare Transmission 31,1%. Somit sind im Vergleich zu der Solarzelle mit Silberelektrode die Voraussetzungen für einen Interferenzfilter für das Optimieren und Einstellen der Absorptions- und Transmissionseigenschaften deutlich verändert.

Eine vielversprechende Filterkonfiguration für dieses Bauteil besteht aus den Materialien TiO<sub>2</sub>, ZnO und Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Neben ZnO sind auch die beiden anderen verwendeten Materialien aus der Flüssigphase prozessierbar [143, 144]. Abbildung 7.12b zeigt eine schematische Darstellung der Solarzelle mit entsprechender Filterstruktur. Die Photostromdichte in Abhängigkeit der sichtbaren Transmission dieses Bauteils ist für verschiedene Schichtdickenkonfigurationen des Filters in Abbildung 7.13 dargestellt. Hierbei werden die Schichtdicken der Filtermaterialien entsprechend einer Mittenwellenlänge von 190 nm bis 650 nm in 20 nm-Schritten variiert. Zusätzlich ist der Wert der Referenzsolarzelle ohne Interferenzfilter zu sehen.

Die Absorption innerhalb der aktiven Schicht und somit die Photostromdichte kann mit Hilfe der Filterstruktur bei gleichbleibender sichtbarer Transmission wie die der Referenzzelle um ungefähr 5 % gesteigert werden. Die Werte der Photostromdichte liegen trotz Filter zwar insgesamt deutlich unterhalb der Werte der Solarzelle mit Silberelektrode (siehe Abbildung 7.9), jedoch kann auch in diesem Fall die sichtbare Transmission über einen sehr großen Bereich frei eingestellt werden.

Dies wird anhand zweier Filterkonfigurationen demonstriert. Filter A besteht mit einer Mittenwellenlänge von  $\lambda_c = 230 \,\mathrm{nm}$  aus einer  $d_1 = 22 \,\mathrm{nm}$  dicken TiO<sub>2</sub>-Schicht, einer  $d_2 = 45 \,\mathrm{nm}$  dicken ZnO-Schicht und einer  $d_3 = 24 \,\mathrm{nm}$  dicken Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schicht und führt zu einer maximalen Verbesserung der Transmission der Solarzelle. Die Solarzelle mit dieser Filterkonfiguration hat eine Transmission von  $T_{\rm vis} = 34,3\%$  und eine Photostromdichte von 7,12 mA/cm<sup>2</sup>. Somit weist sie im Vergleich zu der Referenzzelle trotz einer deutlich höheren Transmission eine leicht höhere Photostromdichte auf.

Filter B mit  $\lambda_c = 550 \text{ nm}$  ( $d_1 = 53 \text{ nm}$ ,  $d_2 = 108 \text{ nm}$  und  $d_3 = 58 \text{ nm}$ ) führt in Kombination mit der Solarzelle zu einer sichtbaren Transmission von 11,4%. Dieser Filter eignet sich also für Anwendungen, bei denen eine relativ geringe Transmission gefordert wird. Gleichzeitig kann mit diesem Filter der Photostrom der Solarzelle auf 8,70 mA/cm<sup>2</sup> erhöht und somit um über 20% im Vergleich zu der Referenzzelle gesteigert werden.

Insgesamt können mit Hilfe der präsentierten Filterstruktur auch die optoelektronischen Eigenschaften der vorgestellten flüssig prozessierbaren Solarzelle verbessert und angepasst werden. Zwar sind die Werte der Photostromdichte insgesamt deutlich kleiner als die der semi-transparenten Solarzelle mit Silberelektrode, aber die sichtbare Transmission des Bauteils kann auch hier über einen großen Bereich frei eingestellt werden. Somit eignet sich diese Solarzelle potentiell für diverse Anwendungen.

Insbesondere beim Applizieren von dünnen Schichten aus der Flüssigphase ist es schwierig die Schichtdicke auf den Nanometer genau aufzubringen. Aus diesem Grund soll überprüft werden, wie sich kleine Änderungen der Schichtdicken der Filterstruktur auf die Absorptions- und Transmissionseigenschaften der Solarzelle auswirken. Hierzu werden exemplarisch die Schichtdicken von Filter B auf 5 nm gerundet und die sichtbare Transmission und die nutzbare Absorption der resultierenden Bauteilstruktur untersucht. Für das Bauteil mit dieser Filterstruktur ( $d_1 = 55$  nm,  $d_2 = 110$  nm und  $d_3 = 60$  nm) ergibt sich eine sichtbare Transmission von 11,3% und eine Photostromdichte von 8,69 mA/cm<sup>2</sup>. Vergleicht man diese Werte mit den Werten des Bauteils mit der ursprünglichen Filterstruktur ( $T_{\rm vis} = 11,4\%$  und  $j_{\rm Ph} = 8,70$  mA/cm<sup>2</sup>) wird deutlich, dass die Filterstruktur mit leicht abweichenden Schichtdicken zu beinahe identischen Werten führt und sich somit für die Prozessierung aus der Flüssigphase eignet.

#### 7.3.3. Einfluss auf die Farbeigenschaften der Solarzelle

In den vorangegangenen Abschnitten konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe geeigneter Interferenzfilter die für das menschliche Auge sichtbare Transmission einer semi-transparenten Solarzelle an die Anforderungen in verschiedenen Anwendungen angepasst werden kann. In diesem Abschnitt soll untersucht werden, wie die Farbeigenschaften des transmittierten Lichts durch diese Filter beeinflusst werden.

Diese Untersuchung wird anhand der in Abbildung 7.10 gezeigten semitransparenten Solarzelle mit einem PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM-Absorber durchgeführt. Die Farbörter des von diesem Bauteil transmittierten Sonnenlichts im CIE 1960 UCS Farbraum werden in Abbildung 7.14 für verschiedene Schichtdickenkonfigurationen des verwendeten Filters aus TiO<sub>2</sub>, ZnO und MoO<sub>3</sub> gezeigt. Hierbei werden die Dicken der Filterschichten, genau wie in Abbildung 7.10, entsprechend einer Mittenwellenlänge von 350 nm bis 850 nm in 20 nm-Schritten variiert.

Man erkennt, dass die Filterkonfiguration einen sehr großen Einfluss auf den Farbort des transmittierten Lichts hat. Für  $\lambda_c = 350$  nm liegt der Farbort relativ nahe am Weißpunkt im leicht grüngelben Bereich des Farbraums. Für steigende Mittenwellenlängen bis 550 nm findet eine deutliche Rotverschiebung des transmittierten Lichts statt. Dickere Filterschichten mit  $\lambda_c = 650$  nm und  $\lambda_c = 750$  nm verschieben den Farbort in den violetten bzw. blauen Bereich. Ein Filter mit einer Mittenwellenlänge von 850 nm führt zu einem sehr ähnlichen Farbort wie ein Filter mit  $\lambda_c = 350$  nm.



**Abbildung 7.14.:** Farbörter des transmittierten Lichts der in Abschnitt 7.3.1 vorgestellten PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM-Solarzelle mit Filter in Abhängigkeit von der Schichtstruktur des Filters im CIE 1960 UCS Farbraum unter Sonnenbeleuchtung. Der relevante Teil des Farbraums ist im unteren rechten Bereich der Abbildung vergrößert dargestellt.

Eine Veränderung der Mittenwellenlänge führt somit zu einer starken Variation der Farbe des transmittierten Lichts der Solarzelle. Wie in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt, geht dies auch mit einer deutlichen Veränderung der sichtbaren Transmission und des Wirkungsgrads des Bauteils einher (siehe Abbildung 7.9). Die sichtbare Transmission und der Farbeindruck einer semi-transparenten Solarzelle können mit Hilfe der untersuchten Interferenzfilter also nicht unabhängig voneinander eingestellt werden.

### 7.4. Semi-transparente, parallel verschaltete Tandem-Solarzellen

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, wie sich die sichtbare Transmission einer semi-transparenten Solarzelle mittels Interferenzfilter frei einstellen lässt. Allerdings hat dieser Ansatz zur Folge, dass auch der Farbeindruck der Solarzelle verändert wird. In diesem Abschnitt wird eine Methode vorgestellt, die es ermöglicht, die sichtbare Transmission unabhängig von den Farbeigenschaften zu verändern.

Die Farbeigenschaften von semi-transparenten organischen Solarzellen lassen sich prinzipiell durch das Zufügen von Farbpartikeln in die Rückelektrode verbessern, ohne dabei den Wirkungsgrad negativ zu beeinflussen [145]. Allerdings kann bei diesem Ansatz das in den Farbpartikeln absorbierte Licht nicht in freie Ladungsträger umgewandelt werden und geht somit für die Stromgeneration verloren. Um diesen Verlust zu verhindern und den Wirkungsgrad zu erhöhen, ist es sinnvoll, die Farbpartikel durch ein zweites Absorbermaterial zu ersetzen, welches andere spektrale Absorptionseigenschaften aufweist als das ursprüngliche aktive Material. Somit lassen sich durch die Einstellung der Schichtdicken der beiden Absorber in dieser semi-transparenten Tandem-Solarzelle die Farbeigenschaften des Bauteils einstellen und der Wirkungsgrad erhöhen. Gleichzeitig kann durch eine entsprechende Wahl der Schichtdicken die sichtbare Transmission maßgeschneidert werden, ohne die Farbeigenschaften zu verändern.

Üblicherweise werden organische Tandem-Solarzellen seriell verschaltet. Das hat jedoch zur Folge, dass für einen optimalen Wirkungsgrad der Bauteile die Photoströme in den beiden Subzellen angeglichen und die Schichtdicken der beiden aktiven Materialien entsprechend angepasst werden müssen und nicht frei einstellbar sind (siehe Kapitel 6). Da dieser Freiheitsgrad jedoch zwingend notwendig für die Einstellung der Farbparameter und der Transmission ist, werden im Folgenden parallele Tandem-Konfigurationen untersucht. In diesem Fall können die Schichtdicken der beiden aktiven Schichten nahezu unabhängig voneinander eingestellt werden, ohne negative Einflüsse auf den Wirkungsgrad zu haben [124]. Es muss allerdings darauf geachtet werden, dass der Unterschied zwischen den Leerlaufspannungen der beiden Subzellen nicht zu groß ist, da die Span-



**Abbildung 7.15.:** (a) Schematische Darstellung des Schichtaufbaus der semitransparenten, parallel verschalteten Tandem-Solarzelle. (b) Komplexe Brechungsindizes der beiden verwendeten Absorbermaterialien  $P3HT:PC_{61}BM$  und  $PSBTBT:PC_{71}BM.^4$ 

nung der parallelen Tandem-Solarzelle von der schwächeren der beiden Leerlaufspannungen dominiert wird.

Im Folgenden wird das Konzept der semi-transparenten parallelen organischen Tandem-Solarzelle exemplarisch anhand der in Abbildung 7.15a schematisch dargestellten Schichtstruktur untersucht. Diese Tandem-Solarzellen haben eine vordere (der Sonne zugewandte) Absorberschicht aus P3HT:PC<sub>61</sub>BM und eine hintere (der Sonne abgewandte) Absorberschicht aus PSBTBT:PC<sub>71</sub>BM. Beide Materialien liefern ungefähr die gleiche Leerlaufspannung. Somit sind sie sehr gut geeignet, um optimale Wirkungsgrade in einer parallelen Tandem-Solarzelle zu erzielen. Die zugehörigen spektral aufgelösten komplexen Brechungsindizes sind in Abbildung 7.15b zu sehen. Während P3HT:PC<sub>61</sub>BM hauptsächlich Wellenlängen von 400 nm

 $<sup>^4</sup>$  Der komplexe Brechungsindex von P3HT:PC<sub>61</sub>BM stammt aus der Literatur [66] und der Brechungsindex von PSBTBT:PC<sub>71</sub>BM wurde von Michael Klein im Rahmen seiner Doktorarbeit am LTI mit Hilfe von spektraler Ellipsometrie bestimmt.

bis 600 nm absorbiert, absorbiert PSBTBT: PC $_{71}\rm BM$  bis zu einer Wellenlänge von 800 nm.

Im Detail besteht die Schichtstruktur aus einem Glassubstrat, einer 125 nm dicken ITO-Schicht als vordere Anode, 40 nm MoO<sub>3</sub>, einer P3HT:PC<sub>61</sub>BM Absorberschicht mit einer variablen Schichtdicke, 10 nm ZnO, einer semitransparenten 12 nm dicken gemeinsamen Silberkathode, 10 nm ZnO, einer PSBTBT:PC<sub>71</sub>BM Absorberschicht mit einer variablen Schichtdicke, 40 nm MoO<sub>3</sub> und einer 60 nm dicken ITO Rückanode. Die funktionalen Schichten haben in Experimenten bewiesen, dass sie gute elektrische Eigenschaften aufweisen [119, 146–148]. Es ist anzumerken, dass dieses Konzept auch mit Hilfe einer anderen Kombination von Absorbermaterialien mit entsprechenden optoelektronischen Eigenschaften realisiert werden kann. Hierfür müssen gegebenenfalls die funktionalen Schichten auf die Transmissionseigenschaften optimiert werden.

Um angenehme Farbeigenschaften des transmittierten Lichts zu erreichen, müssen drei Bedingungen erfüllt sein: Zum einen muss die Farbtemperatur für neutrales Weiß in einem Bereich von 3300 K < CCT < 5000 K liegen (siehe Abschnitt 2.3.3). Zum anderen wird ein hoher Farbwiedergabeindex benötigt. In diesem Fall wird ein Farbwiedergabeindex von CRI > 90 angestrebt, um eine sehr gute Farbwiedergabe zu garantieren. Außerdem muss der Abstand zwischen dem Farbort des transmittierten Lichts der Solarzelle und der Schwarzkörperkurve, wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben, kleiner als  $\Delta = 5.4 \cdot 10^{-3}$  sein, da das Licht sonst nicht mehr farbneutral wirkt und laut der CIE-Norm der CRI nicht bestimmt werden darf.

Im Folgenden werden die Schichtdicken der beiden Absorbermaterialien zwischen 10 nm und 110 nm variiert und für jede Konfiguration die Bauteile für Sonnenbeleuchtung optisch simuliert. Die verschiedenen, aus den simulierten Transmissionsspektren der Tandem-Solarzellen bestimmten optischen Parameter sind in Abbildung 7.16 und Abbildung 7.17 in Abhängigkeit der Schichtdicken der beiden Absorbermaterialien P3HT:PC<sub>61</sub>BM (vorderer Absorber) und PSBTBT:PC<sub>71</sub>BM (hinterer Absorber) dargestellt. In Abbildung 7.16a wird der Abstand zwischen dem Farbort des transmittierten Lichts und der Schwarzkörperkurve im CIE 1960 UCS Farbraum gezeigt. Der dunkelblaue Bereich kennzeichnet die Konfigurationen, welche einen Abstand aufweisen, der kleiner als der geforderte



**Abbildung 7.16.:** (a) Abstand zwischen Farbort und Schwarzkörperkurve im CIE 1960 UCS Farbraum und (b) ähnlichste Farbtemperatur der Tandem-Solarzellen in Abhängigkeit der Schichtdicken der beiden Absorbermaterialien P3HT:PC<sub>61</sub>BM (vorderer Absorber) und PSBTBT:PC<sub>71</sub>BM (hinterer Absorber).

maximale Abstand von  $\Delta = 5.4 \cdot 10^{-3}$  ist. Es ist deutlich zu erkennen, dass diese Bedingung die möglichen Schichtdickenkonfigurationen deutlich einschränkt und z.B. P3HT:PC<sub>61</sub>BM-Schichten dicker als 80 nm nicht erlaubt sind. Abbildung 7.16b zeigt die ähnlichste Farbtemperatur des transmittierten Lichts der Tandem-Solarzellen. Man kann erkennen, dass fast alle Schichtdickenkonfigurationen die geforderte CCT aufweisen. Lediglich Konfigurationen mit sehr dicken PSBTBT:PC71BM-Schichten  $(> 100 \,\mathrm{nm})$  und P3HT:PC<sub>61</sub>BM-Schichten ab ca. 40 nm führen zu kleinen Farbtemperaturen (CCT < 3300 K) und somit zu einem zu warmen Licht. Konfigurationen mit sehr dünnen P3HT:PC<sub>61</sub>BM-Schichten (< 20 nm) und PSBTBT:PC71BM-Schichten im Bereich zwischen ca. 20 nm und 60 nm weisen eine zu hohe Farbtemperatur (CCT > 5000 K) und somit ein zu kaltes Licht auf. In Abbildung 7.17a ist der Farbwiedergabeindex zu sehen. Hier kennzeichnet der dunkelblaue Bereich die Konfigurationen, welche einen CRI größer als 95 besitzen und der hellblaue Bereich die Konfigurationen mit einem CRI größer als 90. In Abbildung 7.17b ist die für das menschliche Auge sichtbare Transmission dargestellt. Diese variiert von 40 % für sehr dünne aktive Schichten bis zu $15\,\%$  für sehr dicke Absorberschichten.



**Abbildung 7.17.:** (a) Farbwiedergabeindex und (b) sichtbare Transmission der Tandem-Solarzellen in Abhängigkeit der Schichtdicken der beiden Absorbermaterialien P3HT:PC<sub>61</sub>BM (vorderer Absorber) und PSBTBT:PC<sub>71</sub>BM (hinterer Absorber).

Unter Berücksichtigung der Bedingungen für den Abstand zwischen Farbort und Schwarzkörperkurve, den Farbwiedergabeindex und die Farbtemperatur lassen sich nun die Konfigurationen bestimmen, die Licht transmittieren, welches angenehme Farbeigenschaften aufweist. Durch die Variation der aktiven Schichtdicken innerhalb dieser Konfigurationen kann die sichtbare Transmission über einen großen Bereich frei eingestellt werden. Somit lassen sich die semi-transparenten Tandem-Solarzellen für verschiedene Anwendungen anpassen. Um diese Flexibilität zu demonstrieren, werden exemplarisch folgende acht verschiedene Konfigurationen (vordere/hintere Absorberschichtdicke) mit angenehmen Farbeigenschaften und Transmissionswerten zwischen 40.1% und 19.3% gewählt: A: 12 nm/12 nm, B: 18 nm/22 nm, C: 24 nm/34 nm, D: 30 nm/46 nm, E: 38 nm/58 nm, F: 44 nm/70 nm, G: 50 nm/82 nm und H: 56 nm/94 nm. Die entsprechenden CIE 1960 UCS Farbörter dieser Konfigurationen sind in Abbildung 7.18 zusammen mit der Schwarzkörperkurve dargestellt. Im unteren rechten Bereich der Abbildung ist der relevante Teil des Farbraums vergrößert gezeigt. In dieser Vergrößerung sind die Farbörter der Schwarzkörper mit den Temperaturen  $T_1 = 3300 \,\mathrm{K}$  und  $T_2 = 5000 \,\mathrm{K}$  zu sehen, welche den CCT-Bereich für neutrales Weiß markieren. Die Farbörter der Bauteile A-H liegen entlang der Schwarzkörperkurve mit einer tenden-



**Abbildung 7.18.:** Farbörter der Tandem-Solarzellen-Konfigurationen A-H im CIE 1960 UCS Farbraum. Der relevante Teil des Farbraums ist im unteren rechten Bereich der Abbildung vergrößert dargestellt.

ziell sinkenden Farbtemperatur von A zu H. Alle Konfigurationen liegen innerhalb des CCT-Bereichs für neutrales Weiß.

#### 7.4.1. Absorption und Wirkungsgrad

Die Transmissionsspektren und somit die Farbeigenschaften der Tandem-Solarzellen sind unabhängig von der Seite der Beleuchtung. Im Gegensatz dazu hängt die Absorption in dem Dünnschichtbauteil davon ab, ob die Beleuchtung durch das Glassubstrat (von der Vorderseite) oder durch die Rückelektrode erfolgt. Um diesen Umstand zu verdeutlichen, sind in Abbildung 7.19 die Summe der Raten der absorbierten Photonen in den beiden aktiven Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke der beiden Absorbermaterialien dargestellt. Hierbei sind in Abbildung 7.19a die Ab-



**Abbildung 7.19.:** Summe der Raten der absorbierten Photonen in den beiden aktiven Schichten in Abhängigkeit der Schichtdicken der beiden Absorbermaterialien  $P3HT:PC_{61}BM$  (vorderer Absorber) und  $PSBTBT:PC_{71}BM$  (hinterer Absorber): (a) unter Beleuchtung von der Vorderseite und (b) unter Beleuchtung von der Rückseite.

sorptionsraten für Beleuchtung von der Vorderseite und in Abbildung 7.19b für Beleuchtung von der Rückseite gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Absorptionsraten nahezu für alle Schichtdickenkonfigurationen für Beleuchtung von der Rückseite größer sind als für Beleuchtung von der Vorderseite. Das kann mit den besseren Absorptionseigenschaften von PSBTBT:PC71BM im Vergleich zu P3HT:PC61BM erklärt werden (siehe Abbildung 7.15b). Dazu sind in Abbildung 7.20 beispielhaft die Reflexionsspektren der Tandem-Solarzellen mit der Schichtdickenkonfiguration F für Beleuchtung von der Vorder- und der Rückseite zu sehen. Die dünne Silberkathode zwischen den beiden Absorberschichten reflektiert einen signifikanten Teil des eingestrahlten Lichts. Im Fall der Beleuchtung von der Rückseite liegt die PSBTBT:PC<sub>71</sub>BM-Schicht auf der der Sonne zugewandten Seite. Somit profitiert die PSBTBT:PC<sub>71</sub>BM-Schicht von der Rückreflexion an der Silberkathode und die Absorption innerhalb dieser Schicht ist entsprechend hoch. Im Fall der Beleuchtung von der Vorderseite liegt die P3HT:PC<sub>61</sub>BM-Schicht auf der der Sonne zugewandten Seite. Da dieser Absorber relativ schlechte Absorptionseigenschaften aufweist, wird ein Großteil des an der Silberkathode reflektierten Lichts nicht absorbiert. Das führt zu einer erhöhten Reflexion des gesamten Bauteils im



**Abbildung 7.20.:** Reflexionsspektren der Tandem-Solarzelle mit Schichtdickenkonfiguration F für Beleuchtung von der Vorder- und der Rückseite.

Vergleich zu der Beleuchtung von der Rückseite (siehe Abbildung 7.20). Es ist hierbei zu beachten, dass dieses Ergebnis spezifisch für die hier verwendeten Absorbermaterialien ist.

Um aus dem Absorptionsverhalten der Bauteile einen Wirkungsgrad zu bestimmen, wird für die acht Konfigurationen A-H eine vollständige elektrische Simulation durchgeführt und die J-U-Kennlinie bestimmt. Hierfür dienen die Absorptionsprofile in den beiden aktiven Schichten, welche durch die optische Simulation der gesamten Bauteile berechnet werden, als Eingangsparameter für die elektrische Simulation. Die J-U-Kennlinien der beiden Subzellen werden zunächst getrennt berechnet. Anschließend wird die J-U-Kennlinien der Tandem-Solarzellen durch Addition der Stromdichtewerte der Subzellen für jeden Spannungswert bestimmt [56]. Für die Konfiguration F sind diese exemplarisch in Abbildung 7.21 für Beleuchtung von der Vorder- und der Rückseite gezeigt. Aus diesen Kennlinien lassen sich jeweils der MPP und somit der Wirkungsgrad der Solarzelle bestimmen. Die Wirkungsgrade für Beleuchtung von der Vorder- und der Rückseite und die sichtbare Transmission der verschiedenen Bauteile mit den Schichtdickenkonfigurationen A-H sind in Abbildung 7.22 dargestellt. Die sichtbare Transmission variiert von 40,1 % für Konfiguration A bis 19,3 % für Konfiguration H. Der Wirkungsgrad steigt mit sinkender Trans-



**Abbildung 7.21.:** *J*-*U*-Kennlinie der Tandem-Solarzelle mit Schichtdickenkonfiguration F für Beleuchtung von der Vorder- und der Rückseite.



**Abbildung 7.22.:** Sichtbare Transmission und Wirkungsgrad für Beleuchtung von der Vorder- und der Rückseite der semi-transparenten Tandem-Solarzellen mit den Schichtdickenkonfigurationen A-H.

mission von 0.5% auf 3.1% für Beleuchtung von der Vorderseite und von 0.6% auf 4.6% für Beleuchtung von der Rückseite. So besitzt beispielsweise Konfiguration F mit einer sichtbaren Transmission von 23.3% einen Wirkungsgrad von 4.1%.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sich durch die Verwendung von organischen semi-transparenten parallelen Tandem-Solarzellen die Farbeigenschaften des transmittierten Lichts variieren und neutrales Weiß und ein guter Farbwiedergabeindex einstellen lassen. Im Gegensatz zu der Hinzufügung von Farbpartikeln in die Rückelektrode findet hierbei die für die Einstellung der Farbe nötige Absorption in einem aktiven Material statt und führt somit zu einer Verbesserung des Wirkungsgrads. Zudem kann die sichtbare Transmission in einem großen Bereich an die gewünschte Anwendung angepasst werden, ohne die guten Farbparameter negativ zu beeinflussen.

### 7.5. Zusammenfassung

Dieses Kapitel befasste sich mit der Simulation von semi-transparenten organischen Solarzellen. Am Anfang wurden die für die umfassende Modellierung von semi-transparenten Solarzellen benötigten Erweiterungen des Simulationsmodells präsentiert. Außerdem wurde ein selbst entwickeltes Programm für die Auswertung der Farbparameter experimentell bestimmter Transmissionsspektren vorgestellt. Nachdem durch einen Vergleich von simulierten und gemessenen Farbeigenschaften einer semi-transparenten Einfach-Solarzelle eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse von Simulation und Experiment nachgewiesen werden konnte, wurden verschiedene Bauteilarchitekturen für die Verbesserung der optoelektronischen Eigenschaften semi-transparenter organischer Solarzellen präsentiert.

Zunächst wurden die Transmissions- und Absorptionseigenschaften der Solarzellen mit Hilfe von Interferenzfiltern auf der Rückseite der Bauteile optimiert. Neben einer signifikant gesteigerten nutzbaren Absorption in der aktiven Schicht konnte auch eine einstellbare sichtbare Transmission erreicht werden. Somit lassen sich diese Bauteile für die Anforderungen in verschiedenen Anwendungen maßschneidern. Es wurde allerdings gezeigt, dass die Variation der sichtbaren Transmission mit einer starken Änderung des Farbeindrucks des transmittierten Lichts einhergeht. Deshalb wurde im letzten Abschnitt eine Bauteilarchitektur vorgestellt, die es ermöglicht, bei konstant gleich guten Farbparametern die sichtbare Transmission frei zu variieren. Mit den dazu verwendeten semi-transparenten parallel verschalteten Tandem-Solarzellen ist es möglich, die geforderte Transmission einer bestimmten Anwendung zu erfüllen und gleichzeitig ein für den Menschen angenehmes Umgebungslicht zu erzeugen.

## 8. Organische Solarzellen unter schrägem Lichteinfall

In diesem Kapitel werden die optoelektronischen Eigenschaften von organischen Solarzellen unter schrägem Lichteinfall untersucht. Als erstes werden die für die Modellierung von winkelabhängiger Beleuchtung notwendigen Modellerweiterungen vorgestellt. Anschließend wird der Einfluss des Einfallswinkels auf die Absorption und somit auf die Stromerzeugung von organischen Einfach- und Tandem-Solarzellen analysiert. Hierbei kann in beiden Fällen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentell bestimmten Ergebnissen erzielt werden. Außerdem wird detailliert untersucht, wie die Winkelabhängigkeit der Absorption durch die Dicke der aktiven Schicht verbessert werden kann. Bei geeigneter Schichtdicke kann bis zu einem Winkel von 70° eine sehr hohe Absorption erzielt werden. Im zweiten Teil dieses Kapitels werden die winkelabhängigen Transmissionseigenschaften von semi-transparenten Bauteilen untersucht. Hierzu wird sowohl eine semi-transparente Einfachals auch Tandem-Solarzelle verwendet. Es kann gezeigt werden, dass diese Bauteile trotz ihres komplexen Schichtaufbaus gleichbleibende Farbeigenschaften und eine ausreichend hohe sichtbare Transmission bis zu einem Einfallswinkel von ungefähr 70° aufweisen. <sup>1</sup>

Einer der Hauptvorteile der organischen Photovoltaik ist die Druckbarkeit und die mechanische Flexibilität der Bauteile [10–13]. Somit können die Solarzellen auf gebogenen oder flexiblen Oberflächen wie beispielsweise Häuserfassaden oder Kleidung angebracht werden [152, 153]. In all diesen Anwendungsgebieten fällt das Sonnenlicht in der Regel unter einem variierenden, schrägen Winkel auf die organische Solarzelle. Folglich ist eine

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Teile der in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse sind in der Referenz [149] veröffentlicht bzw. wurden zur Publikation eingereicht [150, 151].

gute Lichtabsorption unter winkelabhängiger Beleuchtung entscheidend und muss beim Design der Bauteile berücksichtigt werden [43]. Im Fall von semi-transparenten Solarzellen ist neben der Absorption auch die Transmission unter variierendem Einfallswinkel maßgeblich. Hierbei muss sichergestellt werden, dass sowohl der Wert der sichtbaren Transmission als auch die Farbeigenschaften des transmittierten Lichts möglichst wenig vom Einfallswinkel beeinflusst werden.

Aus diesen Gründen beschäftigt sich dieses Kapitel mit dem Einfluss von schrägem Lichteinfall auf die optoelektronischen Eigenschaften von organischen Solarzellen. Zunächst werden die hierfür nötigen Modellerweiterungen vorgestellt, bevor die winkelabhängige Absorption und Transmission der Bauteile untersucht werden.

### 8.1. Erweiterung des Simulationsmodells

Die Transfer-Matrix-Methode ist prinzipiell für beliebige Einfallswinkel ausgelegt (siehe Abschnitt 3.1.1). Somit lassen sich alle optischen Eigenschaften eines Dünnschichtstapels für beliebige Einfallswinkel des eingestrahlten Lichts berechnen. Generell muss bei nicht senkrechtem Lichteinfall aber zwischen TE- und TM-polarisiertem Licht unterschieden werden. Bei TE-polarisiertem Licht liegt das elektrische Feld unabhängig vom Einfallswinkel immer in der gleichen Ebene wie die Grenzflächen der Bauteils. Im Fall von TM-Polarisation ist dagegen das magnetische Feld immer parallel zu den Grenzflächen orientiert. Da die Sonne unpolarisiertes Licht emittiert, muss die optische Simulation der Solarzelle für jeden Winkel sowohl für TE-Polarisation als auch für TM-Polarisation durchgeführt werden. Die optischen Eigenschaften ergeben sich dann aus der Mittelung der beiden Simulationsergebnisse.

#### 8.1.1. Räumliches Absorptionsprofil

Ein wesentliches Ergebnis der optischen Simulation ist das räumliche Absorptionsprofil innerhalb des Bauteils, da es zum einen als Eingangsparameter für die elektrische Simulation dient und zum anderen entscheidend zum Verständnis der Stromgeneration in organischen Solarzellen beiträgt.



**Abbildung 8.1.:** Reflexion und Transmission von TE-polarisiertem Licht an einer Grenzfläche. Das elektrische Feld ist hierbei immer parallel zu der Grenzfläche orientiert.

Wie in Abschnitt 3.1.2 gezeigt wurde, lässt sich die absorbierte Leistung für senkrechten Lichteinfall mit

$$Q(z,\lambda) = \frac{2\pi c\epsilon_0 k' n'}{\lambda} |E_{||}(z)|^2$$
(8.1)

berechnen, wobei sich das elektrische Feld aus der Summe des vorwärts und des rückwärts laufenden Felds zusammensetzt. Im Folgenden wird beschrieben, wie die absorbierte Leistung für schrägen Lichteinfall berechnet werden kann.

Im Fall von TE-polarisiertem Licht ist das elektrische Feld für alle Einfallswinkel, wie bei senkrechtem Lichteinfall, parallel zu den Grenzflächen des Bauteils orientiert (Abbildung 8.1). Somit ergibt sich für diese Polarisation analog zu Gleichung 8.1

$$Q_{\rm TE}(z) = \frac{2\pi c\epsilon_0 k' n'}{\lambda} |E_{||}(z)|^2.$$
(8.2)

Für schrägen Einfall von TM-polarisiertem Licht besitzt das elektrische Feld neben der parallelen auch eine zu der Grenzfläche senkrechte Komponente. Es kann ohne Einschränkung der Allgemeinheit angenommen werden, dass das elektrische Feld nur eine Komponente in x- und in z-Richtung besitzt (Abbildung 8.2). Die senkrechte Komponente des Feldes berechnet sich zu



**Abbildung 8.2.:** Reflexion und Transmission von TM-polarisiertem Licht an einer Grenzfläche. Das elektrische Feld hat hierbei eine zu der Grenzfläche senkrechte und eine zu der Grenzfläche parallele Komponente.

$$E_{\mathbf{z}}(z) = \frac{k_{\mathbf{x}}}{k_{\mathbf{z}}} E_{||}(z), \qquad (8.3)$$

mit der x-Komponente  $k_x$  und der z-Komponente  $k_z$  des Wellenvektors  $\vec{k}$ . Hierbei ist zu beachten, dass die z-Komponente des vorwärts und des rückwärts laufenden elektrischen Felds eine entgegengesetzte Orientierung besitzen. Die Summe der beiden Felder der unterschiedlichen Ausbreitungsrichtungen muss folglich mit Hilfe der Vektoraddition bestimmt werden [154]. Das elektrische Feld berechnet sich zu

$$E(z) = \begin{pmatrix} E_{||}^{+}(z) + E_{||}^{-}(z) \\ 0 \\ \frac{k_{x}}{k_{z}} \left( E_{||}^{+}(z) - E_{||}^{-}(z) \right) \end{pmatrix}$$
(8.4)

und somit die absorbierte Leistung zu

$$Q_{\rm TM}(z) = \frac{2\pi c\epsilon_0 k' n'}{\lambda} \left( \left| E_{||}^+(z) + E_{||}^-(z) \right|^2 + \left| \frac{k_{\rm x}}{k_{\rm z}} \left( E_{||}^+(z) - E_{||}^-(z) \right) \right|^2 \right).$$
(8.5)

Um das Absorptionsprofil für eine unpolarisierte Lichtquelle zu bestimmen, muss, analog zu der Bestimmung der optischen Eigenschaften, die Absorption für beide Polarisationen bestimmt und der Mittelwert gebildet werden.



**Abbildung 8.3.:** Schematische Darstellung des Schichtaufbaus der untersuchten organischen Solarzelle mit einer aktiven Schicht aus PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM.

# 8.2. Einfach-Solarzellen unter schrägem Lichteinfall

Mit Hilfe von optischen Simulationsmodellen lässt sich das winkelabhängige Verhalten von organischen Solarzellen vorhersagen [66, 154–156]. In diesem Abschnitt wird das gezeigte erweiterte Simulationsmodell verwendet, um den Einfluss der Schichtdicke des Absorbers auf die winkelabhängige Lichtabsorption zu untersuchen. Hierbei wird die Ursache dieses schichtdickenabhängigen Effekts identifiziert und eine sehr gute Übereinstimmung zwischen simulierten und gemessenen Daten für einen sehr großen Bereich von Schichtdicken und Einfallswinkeln erzielt.

In Abbildung 8.3 ist der Schichtaufbau der untersuchten Einfach-Solarzelle mit einer aktiven Schicht aus PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM, einer ITO-Kathode und einer Ag-Anode schematisch dargestellt. Er besteht aus einem Glassubstrat, 125 nm ITO, 30 nm ZnO, einem PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM-Absorber, 10 nm MoO<sub>3</sub> und 100 nm Silber. Die Lichtabsorption innerhalb der organischen Solarzelle wird durch Interferenzeffekte dominiert. Aus diesem Grund wird zunächst der Einfluss der aktiven Schichtdicke auf die Lichtabsorption unter senkrechtem Lichteinfall untersucht. Dafür wurden Solarzelle mit verschiedenen aktiven Schichtdicken von d = 55 nm, 70 nm, 100 nm und 120 nm hergestellt.<sup>2</sup>

Die gemessenen Kurzschlussstromdichten  $(J_{SC})$ , Leerlaufspannungen  $(U_{OC})$ , Füllfaktoren (FF) und Wirkungsgrade  $(\eta)$  der Bauteile sind in Ta-

 $<sup>^2</sup>$  Die Herstellung und Charakterisierung der Bauteile wurde von Adrian Mertens im Rahmen seiner Doktorarbeit am LTI durchgeführt.

**Tabelle 8.1.:** Gemessene elektrische Kenngrößen der untersuchten Einfach-Solarzellen in Abhängigkeit von der aktiven Schichtdicke d bei senkrechtem Lichteinfall.

d	$J_{\rm SC}$	$U_{\rm OC}$	$\mathbf{FF}$	$\eta$
$55\mathrm{nm}$	11,4 $\frac{mA}{cm^2}$	$722\mathrm{mV}$	64%	$5{,}6\%$
$70\mathrm{nm}$	$13,3 \frac{\mathrm{mA}}{\mathrm{cm}^2}$	$777\mathrm{mV}$	63%	$6{,}5\%$
$100\mathrm{nm}$	$15,1 \frac{\mathrm{mA}}{\mathrm{cm}^2}$	$771\mathrm{mV}$	61%	$7{,}1\%$
$120\mathrm{nm}$	$14.6 \frac{mA}{cm^2}$	$783\mathrm{mV}$	61%	$7{,}0\%$

belle 8.1 dargestellt. Bis zu einer aktiven Schichtdicke von d = 100 nm steigt aufgrund der vergrößerten Lichtabsorption die Kurzschlussstromdichte mit steigender Schichtdicke bis zu einem Maximum von  $15,1 \text{ mA/cm}^2$ . Für eine größere Schichtdicke von d = 120 nm sinkt die Kurzschlussstromdichte auf  $14,6 \text{ mA/cm}^2$ . Der Abfall der Kurzschlussstromdichte für größere Schichtdicken entsteht durch die Interferenzeffekte innerhalb des Bauteils.

Für das Verständnis dieser Effekte ist in Abbildung 8.4 das räumliche Absorptionsprofil innerhalb zweier organischer Solarzellen dargestellt. Es wird hierbei die simulierte Anzahl der lokal absorbierten Photonen unter Sonnenbeleuchtung gezeigt. Wegen der hohen Reflexion für alle Wellenlängen an der Grenzfläche zwischen MoO<sub>3</sub> und Silber ist der Betrag des elektrischen Felds an dieser Stelle sehr klein und steigt mit größerem Abstand zu der Anode. Somit führen die spektral gemittelten Interferenzeffekte zu einem ersten ausgeprägten Maximum des Absorptionsprofils vor dieser Grenzfläche. Unter senkrechtem Lichteinfall und mit einer aktiven Schichtdicke von 55 nm wird nur ein Teil dieses Maximums von der aktiven Schicht abgedeckt (siehe Abbildung 8.4a). Für dickere aktive Schichten steigt die Anzahl der absorbierten Photonen zunächst, weil sich dadurch ein größerer Teil des Absorptionsmaximums innerhalb der aktiven Schicht befindet. Durch eine weitere Erhöhung der Schichtdicke auf 120 nm wird ein Minimum des Absorptionsprofils in die aktive Schicht geschoben (siehe Abbildung 8.4b). In diesem Fall führen die Interferenzeffekte innerhalb des Bauteils zu einer verringerten Absorption in der aktiven Schicht und die generierte Kurzschlussstromdichte sinkt. Dieser Effekt führt allgemein zu einem Maximum der nutzbaren Lichtabsorption für organische Solarzellen mit aktiven Schichten von ungefähr  $70 - 100 \,\mathrm{nm}$  [121].



**Abbildung 8.4.:** Räumliches Absorptionsprofil innerhalb der untersuchten Solarzelle mit einer (a) 55 nm und einer (b) 120 nm dicken aktiven Schicht aus PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM unter Sonnenbeleuchtung für verschiedene Einfallswinkel.

Die optimale aktive Schichtdicke ist jedoch vom Einfallswinkel des Sonnenlichts abhängig, da schräger Lichteinfall zu einer anderen Lichtpropagation innerhalb der Solarzelle führt. Aus diesem Grund sind in Abbildung 8.4a und b die Absorptionsprofile innerhalb der untersuchten Solarzelle mit einer aktiven Schichtdicken von 55 nm bzw. 120 nm für Einfallswinkel von 0° bis 70° dargestellt. Um den Einfluss der Interferenzeffekte von der winkelabhängigen Verkleinerung der effektiven sonnenzugewandten Bauteilfläche zu trennen, wurden die gezeigten Werte für eine konstante einfallende Strahlungsleistung simuliert. Das gilt auch für alle weiteren simulierten Absorptionswerte in diesem Kapitel.

Es lässt sich beobachten, dass ein ansteigender Einfallswinkel eine räumliche Verbreiterung des Absorptionsmaximums zur Folge hat. Das kann damit erklärt werden, dass ein steigender Einfallswinkel zu einer Verringerung der z-Komponente  $k_z$  des Wellenvektors führt (siehe Abbildung 8.2) und somit die Wellenlänge des elektrischen Felds entlang dieser Achse vergrößert wird. Da die dünne aktive Schicht (d = 55 nm) in Abbildung 8.4a nur einen Teil des Absorptionsmaximums abdeckt, schiebt die Verbreiterung des Interferenzmusters das Absorptionsmaximum weiter aus der aktiven Schicht heraus. Infolgedessen sinkt die Gesamtanzahl der absorbierten Photonen in der aktiven Schicht kontinuierlich mit steigendem Einfallswinkel. Im Gegensatz dazu bleibt im Fall der dicken aktiven Schicht (d = 120 nm) in Abbildung 8.4b das Absorptionsmaximum auch für hohe Einfallswinkel innerhalb der aktiven Schicht. Während die Verbreiterung des Interferenzmusters auch in diesem Fall zu einer Verringerung der Anzahl der absorbierten Photonen in der Nähe der Ag-Anode führt, steigt die Absorption gleichzeitig auf der Kathodenseite an. Das führt insgesamt zu einer Zunahme der Gesamtanzahl der absorbierten Photonen in der aktiven Schicht bis zu einem Winkel von 50°.

Für einen besseren Überblick über diesen Effekt ist in Abbildung 8.5 die simulierte Gesamtanzahl der absorbierten Photonen in der aktiven Schicht in Abhängigkeit der Absorberschichtdicke für verschieden Einfallswinkel des Sonnenlichts zu sehen. Es wird deutlich, dass die Abhängigkeit der Anzahl der absorbierten Photonen vom Einfallswinkel sehr stark von der Absorberschichtdicke beeinflusst wird. So zeigen aktive Schichtdicken kleiner als 60 nm einen kontinuierlichen und relativ starken Abfall der absorbierten Photonen mit steigendem Einfallswinkel. Im Gegensatz dazu weisen Schichtdicken zwischen ungefähr 90 nm und 140 nm eine deutlich geringere Winkelabhängigkeit auf. Eine weitere Erhöhung der Schichtdicke führt, unabhängig vom Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften, wieder zu einem kontinuierlichen Abfall der absorbierten Photonen mit steigendem Einfallswinkel. Das kann damit erklärt werden, dass in diesem Fall die aktive Schicht einen Teil des zweiten Maximums des Absorptionsprofils abdeckt und die Verbreiterung des Interferenzmusters dieses aus dem Absorber heraus schiebt. Dieses Ergebnis stimmt gut mit vorangegangenen



**Abbildung 8.5.:** Anzahl der absorbierten Photonen in der aktiven Schicht aus PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM in Abhängigkeit der Schichtdicke der aktiven Schicht unter Sonnenbeleuchtung für verschiedene Einfallswinkel.

Beobachtungen in der Literatur überein und kann für Absorbermaterialien wichtig werden, welche als dickere Schichten appliziert werden können [66].

Um den vorhergesagten Einfluss der aktiven Schichtdicke auf die Winkelabhängigkeit der Anzahl der absorbierten Photonen zu überprüfen, werden im Folgenden die simulierte Gesamtanzahl der absorbierten Photonen mit den gemessenen Kurzschlussstromdichten verglichen. Zu diesem Zweck sind die normierte Anzahl der absorbierten Photonen und die normierten Kurzschlussstromdichten in Abbildung 8.6a und b in Abhängigkeit vom Einfallswinkel für verschiedene Dicken der aktiven Schicht dargestellt. Die gemessenen Stromdichten werden hierbei durch  $\cos(\theta)$ geteilt, um die winkelabhängige Verkleinerung der sonnenzugewandten Solarzellenfläche zu berücksichtigen.

Die Solarzelle mit einer 55 nm dicken aktiven Schicht zeigt einen kontinuierlichen Abfall der Kurzschlussstromdichte für steigende Einfallswinkel und spiegelt somit die simulierte Verschiebung des Absorptionsmaximums aus der dünnen aktiven Schicht (siehe Abbildung 8.4a) sehr gut wider. Für eine aktive Schicht mit einer Dicke von 70 nm wird eine kleinere Winkelabhängigkeit der Kurzschlussstromdichte beobachtet, da in diesem Fall



**Abbildung 8.6.**: (a) Simulierte normierte winkelabhängige Anzahl der absorbierten Photonen in der aktiven Schicht aus PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM und (b) gemessene normierte winkelabhängige Kurzschlussstromdichte der untersuchten Solarzellen mit verschiedenen Dicken der aktiven Schicht [150].

der Absorber einen größeren Teil des Absorptionsmaximums abdecken kann. Bei den Solarzellen mit noch dickeren Absorbern steigt die Kurzschlussstromdichte für mittlere Einfallswinkel (40° <  $\theta$  < 60°) sogar an. Insbesondere das Bauteil mit einem 120 nm dicken Absorber erreicht eine maximale Kurzschlussstromdichte bei einem Winkel von 50°, welche 6,9 % größer als unter senkrechtem Lichteinfall ist. Für Einfallswinkel größer als 60° sinkt auch die Kurzschlussstromdichte der Solarzellen mit dickeren aktiven Schichten aufgrund der erhöhten Reflexion an den Bauteilen.

Die simulierten Ergebnisse in Abbildung 8.6a zeigen die gleiche schichtdickenabhängige Winkelabhängigkeit wie die gemessenen Stromdichten. Obwohl der beobachtete Trend in den experimentellen Daten ein wenig stärker ist, ist die Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment gut. Die Anzahl der absorbierten Photonen in den dünneren aktiven Schichten (55 nm und 70 nm) sinkt kontinuierlich mit steigendem Einfallswinkel. Die dickeren aktiven Schichtdicken (100 nm und 120 nm) hingegen führen zu einem Anstieg der Absorption für Einfallswinkel bis 50°.

Es kann also festgehalten werden, dass dünne aktive Schichten zu einem starken Abfall der Absorption mit steigendem Einfallswinkel führen, während dicke Schichten zunächst sogar einen Anstieg der Absorption aufweisen. Die Ursache hierfür ist eine räumliche Verbreiterung der Interferenzmuster innerhalb des Bauteils. Es ist daher entscheidend diesen Effekt bei dem Design von organischen Solarzellen zu berücksichtigen. Das gilt vor allem für Anwendungen, in welchen das Sonnenlicht unter variierendem Winkel auf die Solarzelle fällt.

# 8.3. Tandem-Solarzellen unter schrägem Lichteinfall

Im vorangegangen Abschnitt wurde der Einfluss der Schichtdicke des Absorbers auf die Abhängigkeit der Photostromdichte vom Einfallswinkel des Sonnenlichts in Einfach-Solarzellen untersucht. Dieser Effekt wirkt sich insbesondere auf das Design von effizienten organischen Tandem-Solarzellen aus. Da in diesem Fall zwei Absorberschichten vorhanden sind und die jeweils schwächere der beiden den Strom des Tandem-Bauteils beschränkt (siehe Abschnitt 2.2.2), muss die Winkelabhängigkeit in zwei Schichten analysiert und optimiert werden. Im Folgenden soll untersucht werden, wie sich diese Winkelabhängigkeit auf die Stromerzeugung in organischen Tandem-Solarzellen auswirkt.

In Abbildung 8.7a ist eine schematische Darstellung der in diesem Abschnitt untersuchten Tandem-Architektur abgebildet. Es handelt sich hierbei um eine Solarzelle mit zwei aktiven Schichten aus PTB7:PC<sub>71</sub>BM. Der komplexe Brechungsindex dieses Materials ist in Abbildung 8.7b dargestellt. Die



**Abbildung 8.7.:** (a) Schematische Darstellung des Schichtaufbaus der untersuchten Tandem-Solarzelle. Mithilfe der leitfähigen Schicht aus FHC-Solar lassen sich die beiden Subzellen getrennt voneinander kontaktieren und charakterisieren. (b) Wellenlängenabhängiger komplexer Brechungsindex des in diesem Abschnitt verwendeten aktiven Materials PTB7:PC<sub>71</sub>BM.<sup>3</sup>

restlichen Schichten entsprechen im Wesentlichen dem Schichtaufbau der in Kapitel 6 gezeigten Tandem-Solarzellen. Die Rückelektrode aus Silber ist in diesem Fall nur 70 nm dick und die Rekombinationszone zwischen den beiden Absorbern wird modifiziert, um beide Subzellen der Tandem-Zelle getrennt voneinander vermessen zu können. Deswegen besteht die Rekombinationszone neben der 35 nm dicken ZnO-Schicht aus 40 nm HTL-Solar und 40 nm FHC-Solar. FHC-Solar ist eine spezielle PEDOT:PSS-Formulierung, welche eine erhöhte Leitfähigkeit aufweist. Diese leitfähige Schicht kann als Kontakt für die direkte elektrische Charakterisierung der beiden Subzellen verwendet werden.

Zunächst wird die Anzahl der absorbierten Photonen in Abhängigkeit von den Dicken der beiden aktiven Schichten für senkrechten Sonnenlichteinfall in Abbildung 8.8 gezeigt. Es wird hierbei, wie in Kapitel 6 beschrieben, die Absorption in der bei der jeweiligen Schichtdickenkonfiguration limitierenden aktiven Schicht dargestellt. Für eine Schichtdicke der vorderen PTB7:PC<sub>71</sub>BM-Schicht von 60 nm bis 90 nm und einer Schichtdicke des hinteren Absorbers von 50 nm bis 80 nm weist die gezeigte limitierende Absorption ein ausgeprägtes Maximum auf. Die maximale limitierende

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Der komplexe Brechungsindex von PTB7:PC<sub>71</sub>BM wurde von Adrian Mertens im Rahmen seiner Doktorarbeit am LTI mit Hilfe von spektraler Ellipsometrie bestimmt.



**Abbildung 8.8.:** Anzahl der absorbierten Photonen in dem jeweils limitierenden Absorber der untersuchten Tandem-Solarzelle mit zwei aktiven Schichten aus PTB7:PC<sub>71</sub>BM in Abhängigkeit von den Schichtdicken der aktiven Schichten unter senkrechter Sonnenbeleuchtung.

Absorption wird für eine Schichtdicke von  $d_1 = 75$  nm und  $d_2 = 55$  nm für den vorderen bzw. den hinteren Absorber erreicht.

Für die Untersuchung der Winkelabhängigkeit ist in Abbildung 8.9 die limitierende Absorption in Abhängigkeit von den beiden Absorberschichtdicken für einen Einfallswinkel von 70° zu sehen. Im Vergleich zur senkrechten Sonneneinstrahlung ist eine deutliche Veränderung zu erkennen. Die limitierende Absorption ist nun für Schichtdicken des vorderen Absorbers von 60 nm bis 80 nm und ab einer hinteren aktiven Schichtdicke von 70 nm am größten. Das Maximum hat sich also unter diesem Einfallswinkel zu deutlich dickeren Schichten des hinteren Absorbers verschoben. Die Konfiguration mit der höchsten limitierenden Absorption liegt in diesem Fall bei  $d_1 = 70$  nm und  $d_2 = 85$  nm.



**Abbildung 8.9.:** Anzahl der absorbierten Photonen in dem jeweils limitierenden Absorber der untersuchten Tandem-Solarzelle mit zwei aktiven Schichten aus PTB7:PC<sub>71</sub>BM in Abhängigkeit von den Schichtdicken der aktiven Schichten unter Sonnenbeleuchtung unter einem Winkel von 70°.

Diese deutliche Winkelabhängigkeit der limitierenden Absorption führt dazu, dass die Schichtdicken der beiden Absorber die Abhängigkeit der Photostromdichte vom Einfallswinkel entscheidend beeinflussen. Um das zu demonstrieren, werden im Folgenden zwei Schichtdickenkonfigurationen der Tandem-Zelle untersucht und miteinander verglichen. Dafür werden die unter senkrechter Sonneneinstrahlung optimale Konfiguration A ( $d_1 = 75$  nm und  $d_2 = 55$  nm) und eine leicht davon abweichende Konfiguration B ( $d_1 = 75$  nm und  $d_2 = 65$  nm) gewählt. Die aus der optischen Simulation bestimmten Photostromdichten der Subzellen dieser beiden Konfigurationen sind in Abbildung 8.10 in Abhängigkeit des Einfallswinkels dargestellt. Hierfür wird jeweils die Rate der absorbierten Photonen in dem gesamten Absorber mit der Elementarladung und dem Faktor 0,88 multipliziert. Dieser Faktor entspricht einer empirisch bestimmten, spektral gemittelten internen Quanteneffizienz von 88 % (siehe Abschnitt 6.1.3). Die durch-



**Abbildung 8.10.:** Aus der optischen Simulation bestimme Photostromdichte der beiden Subzellen der untersuchten Tandem-Solarzelle mit der Schichtdickenkonfiguration A ( $d_1 = 75 \text{ nm}$  und  $d_2 = 55 \text{ nm}$ ) und B ( $d_1 = 75 \text{ nm}$  und  $d_2 = 65 \text{ nm}$ ). Hierfür wird eine spektral gemittelte interne Quanteneffizienz von 88% angenommen.

gezogenen Linien beziehen sich auf die Subzellen der unter senkrechtem Lichteinfall optimalen Konfiguration A und die gestrichelten Linien auf die leicht modifizierte Konfiguration B. Es sei hierbei noch einmal darauf hingewiesen, dass der Strom des Tandem-Bauteils immer durch die schwächere Subzelle limitiert wird.

Wie zu erwarten, liefert Konfiguration A unter senkrechtem Lichteinfall die höhere Photostromdichte. Der vordere und der hintere Absorber generieren unter diesen Bedingungen fast den gleichen Wert. Allerdings weist der vordere Absorber bei steigendem Einfallswinkel eine kontinuierlich sinkende Absorption auf, welche die Stromerzeugung der Tandem-Zelle limitiert. Im Fall von Konfiguration B wird die Photostromdichte unter senkrechter Beleuchtung von der hinteren Subzelle begrenzt und liegt mit 7,50 mA/cm<sup>2</sup> nur geringfügig unter dem Wert von Konfiguration A (7,61 mA/cm<sup>2</sup>). Für steigende Einfallswinkel kann beobachtet werden, dass für Konfiguration B die Stromdichte des limitierenden hinteren Absorbers zunächst ansteigt, bis sie ab einem Winkel von 40° sogar größer als die Stromdichte des vorderen Absorbers ist. Ab diesem Winkel wird die Stromdichte dieser Konfiguration durch den vorderen Absorber begrenzt. Insgesamt führt das zu einer Stromdichte des Tandem-Bauteils, welche bis 40° ansteigt und für größere Einfallswinkel abfällt. Dieses Verhalten hat einen großen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Solarzelle. Ab einem Winkel von 20° liefert die Tandem-Solarzelle mit Konfiguration B eine größere Stromdichte als Konfiguration A. Das führt bei einem Winkel von 40° mit 7,68 mA/cm<sup>2</sup> zu einer deutlich erhöhten Stromdichte im Vergleich zu 7,22 mA/cm<sup>2</sup> von Konfiguration A. Konfiguration A liefert unter senkrechtem Lichteinfall zwar eine leicht erhöhte Photostromdichte, betrachtet man allerdings das winkelabhängige Verhalten der Absorption, so wird deutlich, dass Konfiguration B für einen großen Winkelbereich eine deutlich höhere Photostromdichte aufweist.

Es konnte also gezeigt werden, dass die exakte Wahl der Schichtdicken auch im Fall von Tandem-Solarzellen entscheidend für die Absorption und somit für die Stromerzeugung unter winkelabhängiger Beleuchtung ist. So kann eine bestimmte Schichtdickenkonfiguration zu sehr guten Werten unter einem bestimmten Winkel, z.B. unter senkrechter Einstrahlung, führen. Das bedeutet aber nicht notwendigerweise, dass diese Konfiguration unter allen Winkeln die beste Absorption aufweist. Mit den gewonnen Erkenntnissen kann das Design einer organischen Tandem-Solarzelle an die winkelabhängige eingestrahlte Leistung des jeweiligen Anwendungsszenarios angepasst werden und somit der Wirkungsgrad des Bauteils optimiert werden.

Im Folgenden werden die simulierten Ergebnisse mit experimentellen Daten verglichen. Dazu sind in Abbildung 8.11 die gemessenen Kurzschlussstromdichten der beiden Subzellen einer Tandem-Solarzelle dargestellt.<sup>4</sup> Die vordere, der Sonne zugewandte aktive Schicht dieser Tandem-Zelle ist 90 nm dick und der hintere Absorber hat eine Schichtdicke von 70 nm. Wie im vorangegangenen Abschnitt werden hierbei die Werte durch  $\cos(\theta)$  geteilt, um die Verkleinerung der effektiven, zur Sonne gerichteten Bauteilfläche zu kompensieren. Die Stromdichten beider Subzellen sind bis zu einem Einfallswinkel von 40° bis 50° sehr stabil und fallen für höhere Einfallswinkel ab. Die Stromdichte steigt im Vergleich zu senkrechter Einstrahlung des Sonnenlichts zunächst sogar im Fall der vorderen Subzelle leicht bzw. im Fall der hinteren Subzelle stark an.

 $<sup>^4</sup>$  Die Herstellung und Charakterisierung des Bauteils wurden von Daniel Bahro und Adrian Mertens im Rahmen ihrer Doktorarbeiten am LTI durchgeführt.



**Abbildung 8.11.:** Gemessene Kurzschlussstromdichten der beiden Subzellen der untersuchten Tandem-Solarzelle in Abhängigkeit des Einfallswinkels des Sonnenlichts [151]. Außerdem werden die entsprechenden optisch simulierten Stromdichten der beiden Subzellen gezeigt. Hierfür wird eine spektral gemittelte interne Quanteneffizienz von 88 % angenommen.

Zusätzlich ist in der Abbildung die aus der optischen Simulation bestimmte Photostromdichte der beiden Subzellen dargestellt. Es wird für die Berechnung eine spektral gemittelte interne Quanteneffizienz von 88 % angenommen. Zunächst ist zu sehen, dass die gemessene und die simulierte Photostromdichte unter senkrechtem Lichteinfall sowohl für den vorderen als auch für den hinteren Absorber sehr gut übereinstimmen. Die Verteilung der Absorption innerhalb der Tandem-Solarzelle kann also mit dem verwendeten Simulationsmodell ohne zusätzliche Anpassungsparameter sehr gut beschrieben werden. Auch die Winkelabhängigkeit der Kurzschlussstromdichte der beiden Subzellen weist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation auf. Die Simulationsergebnisse zeigen ebenfalls einen leichten Anstieg bis 40° bzw. 50° und einen deutlichen Abfall der Photostromdichte für größere Winkel.



Abbildung 8.12.: Transmissionsspektrum der untersuchten semi-transparenten Solarzelle in Abhängigkeit des Winkels des einstrahlenden Lichts.

# 8.4. Semi-transparente Solarzellen unter schrägem Lichteinfall

Dass organische Solarzellen in den meisten Anwendungen unter einem variierenden und beliebigen Winkel von der Sonne bestrahlt werden, trifft auch für semi-transparente Bauteile zu, beispielsweise, wenn diese in Fenster integriert werden. Aus diesem Grund ist es entscheidend, wie sich die in Kapitel 7 beschriebenen und optimierten Farbeigenschaften des transmittierten Lichts unter schrägem Lichteinfall verhalten. Hierbei geht es zum einen darum, ob der Wert der sichtbaren Transmission ausreichend stabil ist. Zum anderen ist ausschlaggebend, wie sich die Farbparameter des transmittierten Lichts verändern und bis zu welchem Winkel eine für den Menschen komfortable Beleuchtung gewährleistet wird. Das wird im Folgenden anhand einer Einfach-Solarzelle und einer Tandem-Solarzelle untersucht.

#### 8.4.1. Einfach-Solarzelle

In diesem Abschnitt wird der Einfluss des Einstrahlwinkels auf die Eigenschaften des transmittieren Lichts anhand der in Abschnitt 7.2 vor-



**Abbildung 8.13.:** Farbörter der untersuchten Solarzelle im CIE 1960 UCS Farbraum in Abhängigkeit von dem Winkel des einstrahlenden Lichts. Im unteren rechten Bereich der Abbildung ist der relevante Teil des Farbraums vergrößert dargestellt.

gestellten semi-transparenten Einfach-Solarzelle untersucht. Dazu wird in Abbildung 8.12 zunächst die spektrale Transmission des Bauteils für verschiedene Einfallswinkel gezeigt. Es ist zu sehen, dass die Transmission aufgrund von Reflexionsverlusten kontinuierlich mit steigendem Einfallswinkel im gesamten spektralen Bereich sinkt. Allerdings ist diese Abnahme für Winkel bis zu 40° sehr klein. Für weiter steigende Winkel sinkt die Transmission stärker, bis sie bei 85° für alle Wellenlängen unter 10 % liegt. Des Weiteren ist zu beobachten, dass der qualitative Verlauf des Spektrums für Winkel bis zu 70° kaum verändert wird, was auf eine hohe Winkelstabilität der Farbeigenschaften des transmittierten Lichts schließen lässt.

Um diese Farbeigenschaften detaillierter zu untersuchen, sind in Abbildung 8.13 die winkelabhängigen Farbörter im CIE 1960 UCS Farbraum des transmittierten Lichts des Bauteils unter Sonnenbeleuchtung dargestellt.

Winkel	Abstand	CCT	$\operatorname{CRI}$	$T_{\rm vis}$
0°	$11,\!3\cdot10^{-3}$	$4213\mathrm{K}$	$85,\!9$	33,4%
$40^{\circ}$	$12{,}7\cdot10^{-3}$	$4114\mathrm{K}$	$85,\!0$	$31{,}3\%$
$70^{\circ}$	$14{,}3\cdot10^{-3}$	$4259\mathrm{K}$	$83,\!0$	$19{,}9\%$
80°	$15{,}7\cdot10^{-3}$	$4484\mathrm{K}$	$79,\!9$	$9{,}8\%$
$85^{\circ}$	$17{,}8\cdot10^{-3}$	$4612{\rm K}$	75,7	$_{3,7\%}$

 Tabelle 8.2.: Farbeigenschaften der untersuchten semi-transparenten Solarzelle

 in Abhängigkeit von dem Winkel des einstrahlenden Lichts.

Der Einfluss des Einstrahlwinkels des Sonnenlichts auf den Farbort der untersuchten Solarzelle ist relativ klein. Aus diesem Grund ist im unteren rechten Bereich der Abbildung der relevante Teil des Farbraums vergrößert abgebildet. Der Farbort bewegt sich für steigende Winkel entlang einer gebogenen Linie von leicht orange nach leicht violett.

In Tabelle 8.2 wird der Abstand zur Schwarzkörperkurve des transmittierten Lichts des Bauteils für verschiedene Einfallswinkel des Sonnenlichts gezeigt. Wie schon in Abbildung 8.13 zu sehen, steigt der Abstand zur Schwarzkörperkurve kontinuierlich mit steigendem Einfallswinkel. Allerdings fällt dieser Anstieg relativ moderat aus und der Abstand liegt bei 85° immer noch in der gleichen Größenordnung wie unter senkrechter Einstrahlung. Der Abstand ist zwar für alle Winkel größer als der Grenzwert  $\Delta = 5.4 \cdot 10^{-3}$ , da sich die Farbörter aber insgesamt relativ nahe an der Schwarzkörperkurve befinden, werden die ähnlichste Farbtemperatur und der Farbwiedergabe-Index trotzdem für alle Winkel angegeben (siehe Tabelle 8.2). Außerdem ist die für das menschliche Auge sichtbare winkelabhängige Transmission zu sehen. Die Farbtemperatur liegt für alle Einfallswinkel in dem Bereich für neutrales Weiß (3300 K < CCT < 5000 K). Der CRI sinkt von knapp 86 unter senkrechter Einstrahlung auf knapp 80 für einen Einfallswinkel von 80°. Gemessen an den Werten unter senkrechtem Lichteinfall werden die Farbparameter nur wenig vom Einfallswinkel beeinflusst. Das gleiche gilt für die sichtbare Transmission. Sie liegt bei einem Winkel von  $70^{\circ}$  noch bei knapp 20%.

Insgesamt zeigt diese semi-transparente Einfach-Solarzelle ein sehr konstantes Verhalten der Farbparameter des transmittierten Lichts unter schrägem
Lichteinfall. Somit eignet sich ein derartiges Bauteil für die Integration in Häuserfassaden oder Autofenster, wo das Sonnenlicht unter beliebigem Winkel auf das Bauteil trifft.

#### 8.4.2. Tandem-Solarzelle

Wie in Abschnitt 7.4 beschrieben können unter Verwendung parallel geschalteter Tandem-Solarzellen die Farbeigenschaften des transmittierten Lichts von semi-transparenten organischen Solarzellen sehr gut optimiert werden. Im Vergleich zu der im vorangegangen Abschnitt untersuchten Einfach-Solarzelle besteht diese Tandem-Konfiguration aus deutlich mehr Schichten. Da auch für diese Solarzellenstrukturen die Winkelabhängigkeit der Transmission und der Farbeigenschaften entscheidend ist, wird im Folgenden untersucht, wie sich diese komplexe Bauteilarchitektur auf die für senkrechten Lichteinfall optimierten exzellenten Farbeigenschaften unter schrägem Lichteinfall auswirkt. Dazu wird exemplarisch die Winkelabhängigkeit der Transmissionseigenschaften der Tandem-Solarzelle mit der Schichtdickenkonfiguration F (siehe Abschnitt 7.4) untersucht. Diese beinhaltet eine 44 nm dicke aktive Schicht aus P3HT:PC<sub>61</sub>BM und eine aktive Schicht aus PSBTBT:PC<sub>71</sub>BM mit einer Dicke von 70 nm.

Abbildung 8.14 zeigt das Transmissionsspektrum der Solarzelle für Winkel von 0° bis 85°. Es ist deutlich zu erkennen, dass ein steigender Einfallswinkel aufgrund von Reflexionsverlusten generell zu einer sinkenden Transmission über alle gezeigten Wellenlängen hinweg führt. Allerdings ist diese Abnahme bis zu einem Winkel von 40° vernachlässigbar klein. Auch ein Einfallswinkel von 70° führt nur zu relativ kleinen Einbußen in der Transmission. Für Winkel von 80° und 85° sinkt die Transmission im sichtbaren Bereich rapide ab.

Der Farbort im CIE 1960 UCS Farbraum des transmittierten Lichts der Tandem-Solarzelle unter Sonnenbeleuchtung in Abhängigkeit des Einstrahlwinkels ist in Abbildung 8.15 dargestellt. Für die verschiedenen Winkel bewegt sich der Farbort entlang einer gebogenen Linie, die zwischen 40° und 60° die Schwarzkörperkurve kreuzt. Der Abstand zur Schwarzkörperkurve bleibt auch für hohe Einstrahlwinkel relativ klein.



**Abbildung 8.14.:** Transmissionsspektrum der untersuchten Tandem-Solarzelle in Abhängigkeit des Winkels des einstrahlenden Lichts.

Eine genaue Auflistung des Abstands zur Schwarzkörperkurve, der Farbtemperatur, des Farbwiedergabeindex und der sichtbaren Transmission wird in Tabelle 8.3 gezeigt. Wie in Abschnitt 7.4 gefordert, hat das Bauteil für senkrechten Lichteinfall einen ausreichend kleinen Abstand zur Schwarzkörperkurve ( $\Delta < 5.4 \cdot 10^{-3}$ ), eine angenehme Farbtemperatur für neutrales Weiß (3300 K < CCT < 5000 K) und einen sehr guten Farbwiedergabeindex (CRI > 90). Zudem weist das Bauteil eine sichtbare Transmission von 23,3% auf.

Winkel	Abstand	$\mathbf{CCT}$	CRI	$T_{\rm vis}$
0°	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$4003\mathrm{K}$	97,2	$23,\!3\%$
$40^{\circ}$	$0{,}7\cdot10^{-3}$	$4095\mathrm{K}$	97,7	$22{,}0\%$
$70^{\circ}$	$6{,}2\cdot10^{-3}$	$3726\mathrm{K}$	$96,\!9$	$17{,}0\%$
$80^{\circ}$	$9{,}9\cdot10^{-3}$	$3260\mathrm{K}$	$95,\!2$	$10{,}7\%$
$85^{\circ}$	$11,8 \cdot 10^{-3}$	$2960\mathrm{K}$	94,3	$5{,}0\%$

**Tabelle 8.3.:** Farbeigenschaften der Tandem-Solarzelle in Abhängigkeit von dem Winkel des einstrahlenden Lichts.



**Abbildung 8.15.:** Farbörter der untersuchten Tandem-Solarzelle im CIE 1960 UCS Farbraum in Abhängigkeit von dem Winkel des einstrahlenden Lichts. Im unteren rechten Teil ist der relevante Bereich des Farbraums vergrößert dargestellt.

Bei einem Einstrahlwinkel von 70° liegt der Abstand zur Schwarzkörperkurve nur knapp über dem Grenzwert und die Farbtemperatur weiterhin innerhalb des geforderten Bereichs. Der Farbwiedergabeindex beträgt knapp 97 und die sichtbare Transmission weist einen Wert von 17% auf. Das Bauteil besitzt also auch für Sonneneinstrahlungen unter relativ großen Winkeln exzellente Farbeigenschaften und eine relativ hohe sichtbare Transmission. Selbst für Einstrahlwinkel von 80° und 85° sind die Abweichungen von den idealen Farbeigenschaften nur minimal. Der Abstand zur Schwarzkörperkurve überschreitet den Grenzwert  $\Delta$  lediglich um den Faktor zwei und auch die Farbtemperatur verschiebt sich nur leicht in den warm weißen Bereich.

Es konnte also gezeigt werden, dass auch im Fall einer komplexen Tandem-Architektur mit optimierten Farbeigenschaften diese Farbeigenschaften bis zu sehr großen Einfallswinkeln des Sonnenlichts erhalten bleiben. Folglich eignet sich die untersuchte semi-transparente Tandem-Solarzelle ebenfalls sehr gut für die Anwendung in abgedunkelten Fenstern in Gebäudefassaden oder Autos.

#### 8.5. Zusammenfassung

Dieses Kapitel beschäftigte sich mit der Simulation von organischen Solarzellen unter winkelabhängiger Sonneneinstrahlung. Zunächst wurden die hierfür notwendigen Modellerweiterungen vorgestellt. Anschließend wurde der Einfluss des Einfallswinkels auf die Absorption in Einfach-Solarzellen untersucht. Neben einer sehr guten Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment wurde gezeigt, wie mit Hilfe der Dicke der Absorberschicht die Winkelabhängigkeit optimiert werden kann. Bei geeigneter Schichtdicke erhöht sich sogar die Absorption für steigende Einfallswinkel bis ungefähr 50° im Vergleich zur senkrechten Einstrahlung. Im darauf folgenden Abschnitt wurde die Winkelabhängigkeit der Stromerzeugung in Tandem-Solarzellen untersucht. Auch im Fall von Tandem-Solarzellen ist das Design der Bauteile für eine gute Absorption unter schrägem Lichteinfall entscheidend. Zudem konnten auch hier die experimentellen Resultate sehr gut mit dem Simulationsmodell beschrieben werden.

Im zweiten Teil dieses Kapitels wurde die Transmission von semitransparenten Bauteilen unter variierendem Einfallswinkel der Sonne untersucht. Dies wurde anhand einer semi-transparenten Einfach- und Tandem-Solarzelle durchgeführt. In beiden Fällen konnte gezeigt werden, dass die sichtbare Transmission bis zu Winkeln von ungefähr 70° einen relativ hohen Wert behält. Außerdem sind die Farbeigenschaften des transmittierten Lichts bis zu diesem Winkel gleichbleibend gut.

### 9. Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit beschäftigte sich mit der optoelektronischen Modellierung und Simulation von organischen Solarzellen. Es wurde vorgestellt, wie mit Hilfe des verwendeten Simulationsmodells Kenntnisse über den Ladungsträgertransport innerhalb der Solarzelle gewonnen und die elektrischen und optischen Eigenschaften der Bauteile optimiert werden können. Hierfür wurde ein umfassendes Softwarepaket entworfen und implementiert, welches die winkelabhängige Beschreibung von opaken und semi-transparenten organischen Solarzellen ermöglicht und für die Optimierung des Wirkungsgrads von organischen Mehrfach-Solarzellen verwendet werden kann. Es wurde zudem ein webbasiertes Programm für eine schnelle und umfassende Bestimmung von Farbeigenschaften von Lichtquellen entwickelt.

Für die Beschreibung der elektrischen Eigenschaften einer organischen Solarzelle sind die Material- und somit Simulationsparameter der verwendeten organischen Halbleiter entscheidend. Die Bestimmung dieser Parameter erfolgt üblicherweise durch den Vergleich von simulierten und gemessenen Daten. Neben dem Vergleich von J-U-Kennlinien bietet sich hierfür eine Parameterbestimmung anhand von transienten Messungen an. Diese sind aufgrund der benötigten Bauteilgeometrie oft von RC-Effekten überlagert und daher für die Extraktion von Materialparametern unbrauchbar. Zu Beginn dieser Arbeit wurde deshalb eine numerische Methode vorgestellt, welche es ermöglicht diese RC-Effekte aus gemessenen Photostromtransienten zu eliminieren. Auf diese Weise konnten von RC-Effekten dominierte experimentelle Daten genutzt werden, um Aussagen über die energetische Unordnung des verwendeten organischen Halbleiters zu treffen.

Außerdem wurde der Einfluss des im Allgemeinen nicht vernachlässigbaren Flächenwiderstands der transparenten Elektroden in organischen Solarzellen und Photodioden untersucht. Dieser führt zu einer nicht trivialen Beeinflussung der RC-Konstante des Bauteils. Diese muss jedoch bekannt sein, um die präsentierte Methode für die Kompensation der RC-Effekte anwenden zu können. Aus diesem Grund wurde die exakte RC-Konstante eines großflächigen rechteckigen Bauteils analytisch hergeleitet. Es konnte gezeigt werden, dass diese exakte RC-Konstante bis zu fast 60 % kleiner als der aus der Bauteilgeometrie abgeschätzte Wert ist.

Mit Hilfe dieser beiden Methoden können zukünftig anhand von transienten Photostrommessungen an entsprechenden Bauteilen Aussagen über Materialparameter getroffen werden, ohne dazu zeitaufwendige Simulationen zu benötigen. Diese Erkenntnisse können zudem genutzt werden, um aus dem Messsignal den Abstand zwischen der Kontaktierung der Photodiode und der Lichteinstrahlung zu bestimmen und somit Positionssensoren zu entwerfen.

Gegenüber Solarzellen aus anorganischen Halbleitern bietet die Technologie der organischen Photovoltaik den zentralen Vorteil einer kostengünstigeren Herstellung. Durch die potenziell mechanisch flexiblen Bauteile erschließen sich neue Anwendungsbereiche wie z.B. die Integration in Gebäudefassaden. Trotzdem müssen die Wirkungsgrade der organischen Solarzellen weiter verbessert werden, um eine ökonomische Wettbewerbsfähigkeit dieser Bauteile zu erreichen. Aus diesem Grund wurde zunächst der Einfluss des räumlichen Absorptionsprofils innerhalb der aktiven Schicht einer organischen Solarzelle auf ihre Leistungsfähigkeit untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass für eine maximale Leistung die Absorption möglichst in der Mitte der aktiven Schicht stattfinden sollte. Aufgrund des komplexen Zusammenspiels zwischen Drift und Diffusion der Ladungsträger können auf diese Weise Verluste aufgrund von Oberflächenrekombination an den Grenzflächen zwischen den Elektroden und dem Absorber minimiert werden. Da sowohl die Drift als auch die Diffusion direkt von der Mobilität der Ladungsträger abhängen, wurde der Einfluss der Mobilität auf dieses Ergebnis untersucht. Es stellte sich heraus, dass auch bei stark asymmetrischen Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern die Absorption mittig in der aktiven Schicht erfolgen sollte. Die gewonnenen Erkenntnisse können in Zukunft in der Bauteilarchitektur von organischen Solarzellen berücksichtigt werden, um ihren Wirkungsgrad zu optimieren.

Ein weiterer vielversprechender Ansatz, höhere Wirkungsgrade zu erzielen, ist die Verwendung von Mehrfach-Solarzellen. Im Fall der üblicherweise

169

verwendeten seriell verschalteten Mehrfach-Solarzellen wird die Leistungsfähigkeit der Bauteile maßgeblich durch die Wahl der Absorberschichtdicken bestimmt. Es wurde gezeigt, wie diese Schichtdicken mit Hilfe des präsentierten Simulationsmodells zeit- und materialschonend optimiert werden können. Die auf diese Weise vorhergesagten Effizienzen stimmen sehr gut mit experimentell gewonnenen Werten überein. Unter Verwendung der Ergebnisse dieses Optimierungsprozesses konnten am LTI organische Tandem-Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von über 9% realisiert werden. Zudem wurde eine Erweiterung der Optimierungsmethode vorgestellt, welche es ermöglicht, schichtdickenabhängige Auswirkungen auf die interne Quanteneffizienz der Absorbermaterialien zu berücksichtigen. Somit wird ein Überschätzen des simulierten Wirkungsgrads der Bauteile vermieden. Des Weiteren wurde das Potenzial von Mehrfach-Solarzellen aus aktuell verfügbaren Materialien untersucht. Die potenziellen Wirkungsgrade dieser Bauteile liegen bei deutlich über 10 % bzw. 11 % für organische Tandembzw. Tripel-Solarzellen. Großes Potenzial, die Wirkungsgrade weiter zu steigern, liegt in der Entwicklung verbesserter Absorbermaterialien. Diese sollten idealerweise einen größeren spektralen Bereich des Sonnenlichts in elektrische Energie umwandeln und eine höhere interne Quanteneffizienz aufweisen. Zudem würden bessere elektrische Eigenschaften die Verwendung von dickeren aktiven Schichten und somit die Verringerung der Reflexionsverluste ermöglichen. Des Weiteren muss versucht werden die Dicke der Rekombinationszonen zu verkleinern, um die Verluste durch parasitäre Absorption zu minimieren.

Ein weiterer Vorteil der Technologie der organischen Photovoltaik ist die Möglichkeit der Herstellung von semi-transparenten Bauteilen. In diesem Fall sind neben dem Wirkungsgrad der Solarzellen auch die Eigenschaften des durch das Bauteil transmittierten Lichts von enormer Wichtigkeit. Für die Anwendung in Gebäudefassaden oder Autoscheiben müssen hierbei verschiedene Parameter untersucht werden. Zum einen muss die sichtbare Transmission der Zielvorgabe der entsprechenden Anwendung genügen. Zum anderen muss das transmittierte Licht eine angenehme Farbtemperatur und einen guten Farbwiedergabe-Index aufweisen, um eine für den Menschen angenehme Beleuchtung zu gewährleisten. Folglich wurde das Simulationsmodell für die Berechnung dieser Parameter entsprechend erweitert. Es wurde gezeigt, dass die mit diesem Modell simulierten und die experimentell bestimmten Farbeigenschaften von semi-transparenten Solarzellen sehr gut miteinander übereinstimmen. Zudem wurde vorgestellt, wie unter Verwendung von in die Bauteilarchitektur integrierten Interferenzfiltern die sichtbare Transmission der Solarzellen frei eingestellt und somit an verschiedene Anwendungen angepasst werden kann. Gleichzeitig kann durch diesen Ansatz die Absorption innerhalb der aktiven Schicht verbessert werden. Allerdings wird durch diese Filterstrukturen auch der Farbeindruck der Solarzellen beeinflusst. Anschließend wurde gezeigt, dass es durch die Verwendung von parallel verschalteten semi-transparenten Tandem-Solarzellen möglich ist, den Wert der sichtbaren Transmission frei an eine Anwendung anzupassen und gleichzeitig exzellente Farbeigenschaften des transmittierten Lichts zu gewährleisten. Mit Hilfe dieser Bauteilarchitekturen können semi-transparenten organische Solarzellen für die Anwendung beispielsweise in Gebäudefassaden realisiert werden.

Aufgrund der potenziellen mechanischen Flexibilität von organischen Solarzellen können diese auf flexiblen und gekrümmten Oberflächen angebracht werden. Das hat zur Folge, dass das Sonnenlicht im Allgemeinen unter einem variierendem und schrägem Winkel auf das Bauteil fällt. Folglich ist der Einfluss des Einfallswinkels auf die Leistungsfähigkeit von organischen Solarzellen von entscheidender Bedeutung. Das Simulationsmodell wurde entsprechend erweitert, um die optoelektronischen Eigenschaften der Bauteile unter einem beliebigen Einfallswinkel berechnen zu können. Es konnte gezeigt werden, dass die damit simulierten Photostromdichten unter schrägem Lichteinfall sehr gut mit experimentell bestimmten Daten übereinstimmen. Des Weiteren stellte sich heraus, dass die Winkelabhängigkeit des Photostroms stark von der Dicke der verwendeten aktiven Schicht beeinflusst wird. Dieser Effekt wurde auf eine räumliche Verbreiterung des Absorptionsprofils unter schrägem Lichteinfall zurückgeführt. Es wurde demonstriert, dass bei einer geeigneten Wahl der Schichtdickenkonfiguration sowohl bei Einfach- als auch bei Tandem-Solarzellen für einen sehr großen Winkelbereich eine relativ konstante Stromgeneration erzielt werden kann.

Außerdem wurden die optischen Eigenschaften von semi-transparenten Solarzellen unter schrägem Lichteinfall untersucht. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die semi-transparenten Einfach-Solarzellen bis zu Einfallswinkeln von 70° eine ausreichend hohe sichtbare Transmission und relativ konstante Farbeigenschaften aufweisen. Das gleiche wurde für semi-transparente Tandem-Solarzellen gezeigt. Mit Hilfe der gewonnen Erkenntnisse lassen sich zukünftig organische Solarzellen realisieren, welche für den Einsatz unter variierendem und schrägem Lichteinfall optimiert sind. Unter Kenntnis der winkelabhängigen eingestrahlten Leistung in einem Anwendungsszenario kann das Design der organischen Solarzellen an die jeweilige Anwendung angepasst werden und so der Wirkungsgrad der Bauteile optimiert werden.

#### A. SpectrAsis

SpectrAsis ist ein Programm für eine schnelle und umfassende Bestimmung und Illustration von Farbeigenschaften. Damit SpectrAsis von möglichst vielen Nutzern ohne großen Aufwand verwendet werden kann, handelt es sich um eine webbasierte Anwendung. Dies ermöglicht zudem eine deutlich einfachere Wartung und eine potentielle Erweiterung des Programms. SpectrAsis ist unter der Adresse http://spectrasis.lti.kit.edu erreichbar.

Das Programm basiert auf einer ausführbaren Datei, welche über ein Web-Interface bedient wird. Abbildung A.1 zeigt die Startseite von SpectrAsis. Nutzer können sich hier mit ihrem persönlichen Benutzerkonto oder einem offenen Testkonto anmelden und Spektren beliebiger Lichtquellen auf ihre Farbeigenschaften untersuchen. Die Spektren können in verschiedenen Formatierungen vorliegen und es können bis zu 100 Spektren gleichzeitig hochgeladen und verarbeitet werden. Die Software berechnet u.a. alle in dieser Arbeit verwendeten Farbparameter wie Abstand zur Schwarzkörperkurve, ähnlichste Farbtemperatur und Farbwiedergabeindex. Es werden aber auch weitere Parameter wie z.B. die ersten neun speziellen Farbwiedergabeindizes und die Farbverhältnisfaktoren bestimmt [157]. Des Weiteren werden die Farbörter der Spektren in verschiedenen Farbräumen bestimmt. Diese können, wie auch die Spektren selbst, qualitativ hochwertig illustriert werden. Dazu stehen diverse Einstellmöglichkeiten bereit.

In Abbildung A.2 ist beispielhaft die Ergebnisseite von SpectrAsis für zwei Testspektren zu sehen. Hier können alle berechneten Parameter der hochgeladen Spektren und die entsprechenden graphischen Illustrationen der Spektren und der Farbörter betrachtet werden. Des Weiteren besteht die Möglichkeit alle Ergebnisse herunterzuladen.



REGISTER

For further information please take a look at the User Guide.

LOGIN

To test SPECTRASIS, you can use the trial user account 'trial' with the password 'trial'. ATTENTION: This is a free access account.

SPECTRASIS v1.02 - A fast and comprehensive way to determine and illustrate spectral properties

**Abbildung A.1.:** Startseite des SpectrAsis Programms. Hier kann man sich mit seinem persönlichen Benutzerkonto anmelden bzw. ein Testkonto nutzen, um mit Hilfe der Software die Farbeigenschaften von beliebigen Lichtspektren zu berechnen.



**Abbildung A.2.:** Ergebnisseite des SpectrAsis Programms. Hier können alle berechneten Parameter der hochgeladenen Spektren und die entsprechenden graphischen Illustrationen betrachtet und heruntergeladen werden.

# Abbildungsverzeichnis

1.1.	Struktur der Bruttostromerzeugung in Deutschland im Jahr 2014 [5].	2
2.1.	Schematische Darstellung der Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen. Die Bindung besteht aus einer stark gebundenen $\sigma$ -Bindung und einer schwach gebundenen $\pi$ -Bindung	
2.2.	[25]	6
	Bulk-Heterojunction-Solarzelle.	9
2.3.	Schematische Darstellung des Banddiagramms einer organi- schen Solarzelle im Kurzschlussfall. Durch ein absorbiertes Photon wird ein Exziton erzeugt, welches an einer Grenzfläche zwischen Donator und Akzeptor einen CT-Zustand bildet. Der CT-Zustand wird in ein freies Elektron und Loch getrennt, wel- che im Built-in-Feld zu den Elektroden driften, dort extrahiert	
0.4	werden und somit einen Strom erzeugen.	10
2.4.	Chemische Strukturformeln der Akzeptor-Materialien (a) PC-BM und (b) PC-BM	19
2.5.	Chemische Strukturformeln der Donator-Materialien (a)	12
	P3HT, (b) PCDTBT und (c) PTB7-Th	13
2.6.	Chemische Strukturformeln der Donator-Materialien (a) PDTP-DFBT, (b) PSBTBT und (c) PTB7	14

2.7.	Schematische Darstellung des Banddiagramms einer ideali- sierten seriell verschalteten organischen Tandem-Solarzelle im	
	Kurzschlussfall. Durch Lichtabsorption werden in beiden Ab-	
	sorbern freie Ladungsträger erzeugt. Während die Löcher in	
	Absorber 1 und die Elektronen in Absorber 2 im Built-in-Feld	
	zu den Elektroden driften, driften die übrigen Ladungsträger	
	in die Mitte des Bauteils zu der Rekombinationszone, wo sie	
	ohne Energieverlust rekombinieren.	16
2.8.	Schematische Darstellung der <i>J-U</i> -Kennlinien der einzelnen Absorber einer beleuchteten Tandem-Solarzelle und die Kenn-	
	linien des gesamten Bauteils mit serieller bzw. paralleler Ver-	
	schaltung. Während sich bei serieller Verschaltung die Span-	
	nung der einzelnen Subzellen addiert, erhöht sich bei paralleler	
	Verschaltung die Stromdichte.	17
2.9.	Schematische Darstellung des Banddiagramms einer ideali-	
	sierten parallel verschalteten organischen Tandem-Solarzelle	
	im Kurzschlussfall. Durch Lichtabsorption werden in beiden	
	Absorbern freie Ladungsträger erzeugt. Die photogenerierten	
	Löcher driften zu den beiden äußeren Elektroden, während die	
	Elektronen zu der mittleren gemeinsamen Kathode driften.	18
2.10.	CIE 1960 UCS Farbraum mit Schwarzkörperkurve und	
	Weißpunkt.	21
3.1.	Verwendetes Simulationsmodell.	28
3.2.	Schematische Darstellung des beleuchteten Dünnschicht-	
	Bauteils in dem verwendeten Koordinatensystem. Für	
	die Modellierung des Bauteils müssen der komplexe Bre-	
	chungsindex $n_i$ und die Dicke $d_i$ von jeder Schicht bekannt	
	sein	29
3.3.	Terrestrische spektrale Intensitätsverteilung der Sonnenein-	
	strahlung (ASTM AM1,5 Global) [63]	33
3.4.	Schematische Darstellung einer organischen Solarzelle mit di-	
	cker Substratschicht auf der Einstrahlungsseite.	34
3.5.	Schematische Darstellung des CT-Dissoziations-Prozesses. Der	
	CT-Zustand kann mit der Rate $k_{\rm f}$ in den Grundzustand zer-	
	fallen oder mit der Rate $k_{\rm d}$ in freie Ladungsträger getrennt	
	werden. Zusätzlich können die freien Ladungsträger mit $k_{\rm r}$	
	wieder zu CT-Zuständen rekombinieren.	37

3.6.	Schematische Darstellung des Multiple-Trapping-Modells für Elektronen. Im Transportniveau können sich die Elektro- nen mit einer konstanten Mobilität bewegen. Darunter be- finden sich Trapzustände mit einer exponentiellen Dichte- verteilung, welche in dem Modell mit diskretisierten Ener- gieniveaus beschrieben werden. Elektronen können sowohl vom Transportniveau in die Trapzustände übergehen als auch thermisch angeregt wieder in das Transportniveau gelan- gen. Die Elektronen in diesen Trapzuständen weisen keine Beweglichkeit auf.	44
4.1.	Schematische Darstellung der numerischen Methode. Mit diesem Ansatz können die $RC$ -Effekte aus transienten Stromantworten eliminiert und somit der Leitungsstrom extrahiert werden.	48
4.2.	<ul> <li>(a) Foto eines Arrays von typischen organischen Photodioden</li> <li>[96]. (b) Schematische Darstellung des Schichtaufbaus der Pho- todioden mit einem P3HT:PCctBM-Absorber</li> </ul>	49
4.3.	Ersatzschaltbild der Messung. Die photogenerierten Ladungs- träger werden mit einer Stromquelle modelliert, während sich parallel dazu durch die Elektroden und das organische Ab- sorbermaterial ein Kondensator bildet. $R_{\rm S}$ ist der Serienwi- derstand und $R_{\rm L}$ der Lastwiderstand, an dem die abfallende Spannung $u_{\rm L}$ gemessen wird. $u_{\rm B}$ steht für die angelegte Span- nung. $i_{\rm tot}$ , $i_{\rm dis}$ und $i_{\rm cond}$ sind der Gesamt-, der Verschiebungs-	10
4.4.	bzw. der Leitungsstrom	50
	10  ns in linearer Darstellung.	52

4.5.	Gemessener transienter Gesamtstrom $(i_{tot})$ der untersuchten	
	Photodioden mit einer aktiven Schichtdicke von (a) 65 nm	
	und (b) 165 nm bei einer angelegten Spannung von UV in	
	doppeit logarithmischer Darstellung. Auberdem sind der aus	
	dem gemessenen Gesamtstrom rekonstruerte Leitungsstrom $(i - )$ and investigation $(i - )$	
	$(i_{cond})$ und jeweils zwei darah angepasste lineare Geraden zu	<b>F</b> 9
16	Schematische (a) Draufeicht und (h) Seitenengicht einer nachte	55
4.0.	schematische (a) Drausicht und (b) Seitenansicht einer rechte-	
	ckigen organischen Flotodiode. Die kontaktierte Seite bei $x = i$ ist mit einer dieken Linie gekennzeighnet. In der Seitenansight	
	ist der angeschlessene Lastwiderstand $B_{\rm r}$ dergestellt	56
47	Diskrotisiortos $BC$ Modell für die rechteckige organische Pho	50
4.1.	todiode in Abbildung 4.6. Das Modell gilt für $t > 0$ (nach der	
	Ladungsträgergeneration am Zeitnunkt $t = 0$ ). Es befinden	
	sich in jedem Längenelement $\Lambda x$ ein Widerstandselement $\Lambda B_{\rm E}$	
	des Elektrodenwiderstands $B_{\rm E}$ und ein Kondensatorelement	
	$\Delta C_{\rm E}$ der Bauteilkapazität $C_{\rm E}$ ,	57
4.8.	Vergleich zwischen der exakten Zeitkonstante $\tilde{\tau}$ und der Zeit-	•••
	konstante unter voller Berücksichtigung des Elektrodenwider-	
	stands $\tau_{\text{full}}$ . Das Verhältnis dieser beiden Konstanten ist über	
	dem Verhältnis zwischen dem Elektroden- und dem Lastwi-	
	derstand aufgetragen	61
5.1.	(a) Schematische Darstellung des Schichtaufbaus der unter-	
	suchten Solarzelle mit einem optionalen optical Spacer aus	
	ZnO:Al. (b) Absorptionsprofil innerhalb der aktiven Schicht	
50	mit und ohne optical Spacer.	65
5.2.	Skalierte J-U-Kennlinie der untersuchten Solarzelle unter Be-	00
F 9	leuchtung mit und ohne optical Spacer.	60
5.3.	Schematische Darstellung der Kunstlich erzeugten Extremialie	
	Schicht und (b) Absorption in den Dandgebisten der aktiven	
	Schicht (b) Absorption in den Aangebieten der aktiven	
	reiche des Absorbers der Anode (A) und der Kathode (K)	
	angegehen	67
5.4	J-U-Kennlinie der untersuchten Solarzelle mit der künstlich	01
J. 1.	erzeugten Absorption in der Mitte und künstlich erzeugten	
	Absorption in den Randgebieten.	68
	r · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	

5.5.	Räumlich aufgelöste Löcherstromdichten innerhalb der ak- tiven Schicht unter Kurzschlussbedingungen $(U = 0 V)$ für Absorption (a) in der Mitte und (b) in den Bandgebieten	69
5.6.	Räumliche Verteilung der Ladungsträgerdichten $(n_e \text{ und } n_h)$ und des elektrischen Felds $E$ innerhalb der aktiven Schicht unter Kurzschlussbedingungen $(U = 0 \text{ V})$ für Absorpti- on (a) in der Mitte und (b) in den Randgebieten der aktiven Schicht	70
5.7.	Räumlich aufgelöste Löcherstromdichten innerhalb der aktiven Schicht bei einer angelegten Spannung von 0,7 V für Absorption	70
5.8.	(a) in der Mitte und (b) in den Randgebieten	12
5.9.	wird	73
5.10.	verschoben	74
6.1.	(a) Schematische Darstellung des Schichtaufbaus der unter- suchten Tandem-Solarzelle mit zwei aktiven Schichten aus PTB7-Th:PC <sub>71</sub> BM. (b) Komplexer Brechungsindex des Ab-	70
	Wellenlänge	82

6.2.	Anzahl der absorbierten Photonen in dem jeweils limitie- renden Absorber der untersuchten Tandem-Solarzelle mit zwei aktiven Schichten aus PTB7-Th:PC <sub>71</sub> BM in Abhän- gigkeit von den Schichtdicken der aktiven Schichten unter Sonnenbeleuchtung.	83
6.3.	Spektrale Absorption und Reflexion der untersuchten Tandem- Solarzelle mit zwei aktiven Schichten aus PTB7-Th:PC <sub>71</sub> BM für die optimale Schichtdickenkonfiguration ( $d_1 = 60$ nm und $d_2 = 65$ nm). Die Absorption ist in die Absorption im vorderen und im hinteren Absorber sowie in die parasitäre Absorption unterteilt.	84
6.4.	Gemessene $J$ - $U$ -Kennlinie einer Tandem-Solarzelle mit einer 55 nm dicken vorderen und einer 65 nm dicken hinteren Absorberschicht aus PTB7-Th:PC <sub>71</sub> BM für den beleuchteten und	01
6.5.	den unbeleuchteten Zustand	86
6.6.	DFBT:PC <sub>71</sub> BM in Abhängigkeit von der Wellenlänge [20] Anzahl der absorbierten Photonen in dem jeweils limitieren- den Absorber der untersuchten Tandem-Solarzelle mit einem vorderen Absorber aus PTB7-Th:PC <sub>71</sub> BM und einem hin- teren Absorber aus PDTP-DFBT:PC <sub>71</sub> BM und einem hin- teren Absorber aus PDTP-DFBT:PC <sub>71</sub> BM in Abhängigkeit von den Schichtdicken der aktiven Schichten unter Sonnenbe- leuchtung. Hierbei wird für PTB7-Th:PC <sub>71</sub> BM und PDTP- DFBT:PC <sub>71</sub> BM eine interne Quanteneffizienz von 100 % bzw. 80 % angenommen	87
6.7.	Spektrale Absorption und Reflexion der untersuchten Tandem- Solarzelle mit aktiven Schichten aus PTB7-Th:PC <sub>71</sub> BM und PDTP-DFBT:PC <sub>71</sub> BM für die optimale Schichtdickenkonfi- guration ( $d_1 = 85$ nm und $d_2 = 85$ nm). Die Absorption ist in die Absorption im vorderen und im hinteren Absorber sowie in die parasitäre Absorption unterteilt.	89
6.8.	Anzahl der absorbierten Photonen in dem jeweils limitie- renden Absorber der untersuchten Tandem-Solarzelle mit zwei aktiven Schichten aus PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM in Abhän- gigkeit von den Schichtdicken der aktiven Schichten unter	00
	Sonnenbeleuchtung	92

6.9.	Gemessene und aus der optischen Simulation bestimmte	
	Kurzschlussstromdichte einer Einfach-Solarzelle mit einem	
	PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM-Absorber in Abhängigkeit von der	
	Schichtdicke der aktiven Schicht. Die gemessenen Werte	
	stammen aus der Literatur [121]	93
6.10.	Schichtdickenabhängiger IQE-Faktor für das Absorbergemisch	
	$PCDTBT:PCM_{71}BM.$	94
6.11.	Anzahl der absorbierten Photonen in dem jeweils limitieren-	
	den Absorber der untersuchten Tandem-Solarzelle mit zwei	
	aktiven Schichten aus PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM in Abhängigkeit von	
	den Schichtdicken der aktiven Schichten unter Sonnenbeleuch-	
	tung. Hierbei wurde der schichtdickenabhängige IQE-Faktor	
	berücksichtigt.	95
6.12.	Schematische Darstellung des Schichtaufbaus der untersuch-	
	ten Tripel-Solarzelle mit drei aktiven Schichten aus PTB7-	
	Th: $PC_{71}BM$	97
6.13.	Anzahl der absorbierten Photonen in dem jeweils limitie-	
	renden Absorber der untersuchten Tripel-Solarzelle mit	
	drei aktiven Schichten aus PTB7-Th:PC <sub>71</sub> BM in Abhän-	
	gigkeit von den Schichtdicken der aktiven Schichten unter	
	Sonnenbeleuchtung.	98
6.14.	Spektrale Absorption und Reflexion der untersuchten Tripel-	
	Solarzelle mit drei aktiven Schichten aus PTB7-Th:PC <sub>71</sub> BM	
	fur die optimale Schichtdickenkonfiguration ( $d_1 = 35$ nm, $d_2 = 20$	
	$b0 \text{ nm und } d_3 = 70 \text{ nm}$ ). Die Absorption ist in die Absorption	
	im vorderen, mittleren und hinteren Absorber, sowie in die	00
6 15	Angehl der abgerbierten Dietenen in dem immeile limitieren der	99
0.15.	Alizani der absorbierten Photonen in dem jewens nintterenden	
	ren und mittleren Abgerber aug DTP7 ThiDC - DM und einem	
	hinteren Abgerber aug DTP DEBT-PC. BM in Abhängigkeit	
	von den Schichtdicken der aktiven Schichten unter Sonnenbe	
	lauchtung Hierbei wird für PTB7-Th PC-, BM und PDTP	
	DEBT-PC-, BM eine interne Quanteneffizienz von 100 % hzw	
	80% angenommen	101
	oo /u angenonmien.	101

6.16.	Spektrale Absorption und Reflexion der untersuchten Tripel- Solarzelle mit einer vorderen und mittleren aktiven Schicht aus PTB7-Th:PC <sub>71</sub> BM und einer hinteren aktiven Schicht aus PDTP-DFBT:PC <sub>71</sub> BM für die optimale Schichtdicken- konfiguration ( $d_1 = 60$ nm, $d_2 = 140$ nm und $d_3 = 100$ nm). Die Absorption ist in die Absorption im vorderen, mittleren und hinteren Absorber, sowie in die parasitäre Absorption unterteilt.	102
7.1.	Schematische Darstellung einer semi-transparenten organischen Solarzelle mit der dicken Substratschicht auf der der Lichtquelle	100
7.2.	abgewandten Seite	108
7.3.	(a) Transmissionsspektren der in Abschnitt 7.2 beschriebenen semi-transparenten Solarzelle für Beleuchtung von der Rücksei- te. In Schwarz sind die Transmissionsspektren für verschiedene Schichtdicken des Glassubstrats zu sehen, wenn das Substrat als kohärente Schicht simuliert wird. Hierbei wird die Schicht- dicke des Substrats exemplarisch zwischen 850 nm und 1150 nm variiert. Das simulierte Spektrum unter Verwendung der Si- mulationserweiterung, welche eine inkohärente Berechnung des Substrats ermöglicht, ist in Rot dargestellt. (b) Transmissi- onsspektrum der Solarzelle bei inkohärenter Berechnung des Substrats mit und ohne Verkapselung für Beleuchtung von der	
7.4.	Vorder- und der Rückseite	113
7.5.	PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM-Absorberschicht	115
7.6.	von der Vorder- und der Rückseite	116
	suchten semi-transparenten Solarzelle mit und ohne Verkapse- lung.	117

7.7.	Simulierter und gemessener Farbort im CIE 1960 UCS Far- braum der untersuchten nicht verkapselten semi-transparenten	
	Solarzelle mit einem PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM-Absorber für Sonnen-	
	beleuchtung. Der relevante Teil des Farbraums ist im unteren	
	rechten Bereich der Abbildung vergrößert dargestellt	118
7.8.	V-Lambda-Kurve $(V(\lambda))$ des menschlichen Auges und der	
	Imaginarteil des Brechungsindex $k'(\lambda)$ des Absorbermaterials	
	$PCDTBT:PC_{71}BM.$	120
7.9.	Photostromdichte in Abhängigkeit der sichtbaren Transmissi- on der untersuchten PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM-Solarzelle mit einem	
	Filter aus TiO <sub>2</sub> , ZnO und MoO <sub>3</sub> mit verschiedenen Schichtdi-	
	ckenkonfigurationen des Filters. Zusätzlich sind als Referenz	
	die Werte der Solarzelle ohne Auskoppelschicht und die Wer-	
	te der Solarzelle mit einer einfachen MoO <sub>3</sub> -Auskoppelschicht	
	(siehe Abbildung 7.4) dargestellt.	123
7.10.	Schematische Darstellung des Schichtaufbaus der untersuchten	
	semi-transparenten organischen Solarzelle mit Filter A und	
	mit Filter B. Es sind jeweils die Schichtdicken der verwendeten	
	Filterschichten angegeben.	124
7.11.	(a) Spektrale Transmission des gesamten Bauteils und (b)	
	spektrale Absorption in der PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM-Schicht für	
	die Solarzelle mit Filter A und Filter B. Zusatzlich werden	
	jeweils die Werte der Referenzsolarzeile ohne Auskoppelschicht	105
<del>7</del> 10	gezeigt.	125
7.12.	Schematische Darstellung des Schichtaufbaus einer aus der	
	Flussigpnase prozessierbaren semi-transparenten organischen	100
719	Solarzelle (a) onne Filter und (b) mit Filter	126
(.15.	der untersuchten fügsig progessionharen DCDTPT.DC DM	
	Consider the subscription of the set of the	
	vorschiedenen Schiehtdiekenkonfigurationen Zusätzlich sind	
	als Referenz die Werte der Selarzelle ehne Filter zu sehen	197
714	Earbörtor dos transmittiorton Lichts dor in Abschnitt 7.3.1	121
(.14.	vorgestellten PCDTBT·PC-, BM Selargelle mit Filter in Ab	
	hängigkeit von der Schichtstruktur des Filters im CIE 1960	
	UCS Farbraum unter Sonnenbeleuchtung Der relevante Teil	
	des Farbraums ist im unteren rechten Bereich der Abbildung	
	vergrößert dargestellt.	130
		100

7.15.	(a) Schematische Darstellung des Schichtaufbaus der semi-	
	transparenten, parallel verschalteten Tandem-Solarzelle. (b)	
	Komplexe Brechungsindizes der beiden verwendeten Absor-	
	bermaterialien P3HT:PC <sub>61</sub> BM und PSBTBT:PC <sub>71</sub> BM	132
7.16.	(a) Abstand zwischen Farbort und Schwarzkörperkurve im CIE	
	1960 UCS Farbraum und (b) ähnlichste Farbtemperatur der	
	Tandem-Solarzellen in Abhängigkeit der Schichtdicken der bei-	
	den Absorbermaterialien P3HT:PC <sub>61</sub> BM (vorderer Absorber)	
	und PSBTBT:PC <sub>71</sub> BM (hinterer Absorber).	134
7.17.	(a) Farbwiedergabeindex und (b) sichtbare Transmission der	
	Tandem-Solarzellen in Abhängigkeit der Schichtdicken der bei-	
	den Absorbermaterialien P3HT:PC <sub>61</sub> BM (vorderer Absorber)	
	und PSBTBT:PC <sub>71</sub> BM (hinterer Absorber).	135
7.18.	Farbörter der Tandem-Solarzellen-Konfigurationen A-H im	
	CIE 1960 UCS Farbraum. Der relevante Teil des Farbraums	
	ist im unteren rechten Bereich der Abbildung vergrößert	
	dargestellt.	136
7.19.	Summe der Raten der absorbierten Photonen in den bei-	
	den aktiven Schichten in Abhängigkeit der Schichtdicken	
	der beiden Absorbermaterialien $P3HT:PC_{61}BM$ (vorderer	
	Absorber) und PSBTBT:PC <sub>71</sub> BM (hinterer Absorber):(a) un-	
	ter Beleuchtung von der Vorderseite und (b) unter Beleuchtung	
	von der Rückseite	137
7.20.	Reflexionsspektren der Tandem-Solarzelle mit Schichtdicken-	
	konfiguration F für Beleuchtung von der Vorder- und der	
	Rückseite	138
7.21.	J-U-Kennlinie der Tandem-Solarzelle mit Schichtdicken-	
	konfiguration F für Beleuchtung von der Vorder- und der	
	Rückseite	139
7.22.	Sichtbare Transmission und Wirkungsgrad für Beleuchtung	
	von der Vorder- und der Rückseite der semi-transpa-	
	renten Tandem-Solarzellen mit den Schichtdickenkonfiguratio-	
	nen A-H	139
8 1	Reflection und Transmission von TE polarisiertem Licht an ei	
0.1.	ner Granzfläche. Das elektrische Feld ist hierbei immer parallel	
	zu der Grenzfläche orientiert	145
		- 110

8.2.	Reflexion und Transmission von TM-polarisiertem Licht an einer Grenzfläche. Das elektrische Feld hat hierbei eine zu der Grenzfläche senkrechte und eine zu der Grenzfläche parallele	
	Komponente	146
8.3.	Schematische Darstellung des Schichtaufbaus der untersuchten organischen Solarzelle mit einer aktiven Schicht aus PTB7-	1 / 1
0.4	$Th: PC_{71}BM.$	147
8.4.	Raumicnes Absorptionsprofil innernalb der untersuchten So- larzelle mit einer (a) 55 nm und einer (b) 120 nm dicken aktiven Schicht aus PTB7-Th:PC7-BM unter Sonnenbeleuchtung für	
	verschiedene Einfallswinkel	149
8.5.	Anzahl der absorbierten Photonen in der aktiven Schicht aus PTB7-Th:PC71BM in Abhängigkeit der Schichtdicke der ak-	1 10
	tiven Schicht unter Sonnenbeleuchtung für verschiedene Ein-	
	fallswinkel.	151
8.6.	(a) Simulierte normierte winkelabhängige Anzahl der absor-	
	bierten Photonen in der aktiven Schicht aus PTB7-Th:PC <sub>71</sub> BM	
	und (b) gemessene normierte winkelabhängige Kurzschluss-	
	stromdichte der untersuchten Solarzellen mit verschiedenen	
	Dicken der aktiven Schicht [150]	152
8.7.	(a) Schematische Darstellung des Schichtaufbaus der unter-	
	suchten Tandem-Solarzelle. Mithilfe der leitfähigen Schicht aus	
	FHC-Solar lassen sich die beiden Subzellen getrennt vonein-	
	ander kontaktieren und charakterisieren. (b) Wellenlängenab-	
	hängiger komplexer Brechungsindex des in diesem Abschnitt	1 - 1
0.0	verwendeten aktiven Materials $PTB7:PC_{71}BM$	154
8.8.	Anzahl der absorbierten Photonen in dem jeweils limitieren-	
	aktiven Schichten aus PTR7:PC, PM in Abhängigkeit von	
	don Schichtdickon der aktiven Schichten unter sonkrechter	
	Somenbeleuchtung	155
8.9.	Anzahl der absorbierten Photonen in dem jeweils limitierenden	100
	Absorber der untersuchten Tandem-Solarzelle mit zwei akti-	
	ven Schichten aus PTB7:PC <sub>71</sub> BM in Abhängigkeit von den	
	Schichtdicken der aktiven Schichten unter Sonnenbeleuchtung	
	unter einem Winkel von 70°.	156

8.10.	Aus der optischen Simulation bestimme Photostromdichte der	
	beiden Subzellen der untersuchten Tandem-Solarzelle mit der	
	Schichtdickenkonfiguration A $(d_1 = 75 \text{ nm und } d_2 = 55 \text{ nm})$	
	und B ( $d_1 = 75 \text{ nm}$ und $d_2 = 65 \text{ nm}$ ). Hierfür wird eine spektral	
	gemittelte interne Quanteneffizienz von 88% angenommen.	157
8.11.	Gemessene Kurzschlussstromdichten der beiden Subzellen der	
	untersuchten Tandem-Solarzelle in Abhängigkeit des Einfalls-	
	winkels des Sonnenlichts [151]. Außerdem werden die entspre-	
	chenden optisch simulierten Stromdichten der beiden Subzellen	
	gezeigt. Hierfür wird eine spektral gemittelte interne Quan-	
	teneffizienz von 88 % angenommen.	159
8.12.	Transmissionsspektrum der untersuchten semi-transparenten	
	Solarzelle in Abhängigkeit des Winkels des einstrahlenden	
	Lichts.	160
8.13.	Farbörter der untersuchten Solarzelle im CIE 1960 UCS Far-	
	braum in Abhängigkeit von dem Winkel des einstrahlenden	
	Lichts. Im unteren rechten Bereich der Abbildung ist der rele-	
	vante Teil des Farbraums vergrößert dargestellt	161
8.14.	Transmissionsspektrum der untersuchten Tandem-Solarzelle in	
	Abhängigkeit des Winkels des einstrahlenden Lichts.	164
8.15.	Farbörter der untersuchten Tandem-Solarzelle im CIE 1960	
	UCS Farbraum in Abhängigkeit von dem Winkel des einstrah-	
	lenden Lichts. Im unteren rechten Teil ist der relevante Bereich	
	des Farbraums vergrößert dargestellt.	165
A 1	Ctartaite das Crasta Aris Duramanus II: a lang anna sich wit	
A.1.	startseite des Spectrasis Programms. Hier kann man sich mit	
	konto nutzen um mit Hilfe der Software die Farbeigenschaften	
	konto hutzen, uni init inne dei Software die Farbeigenschaften	174
1 2	Freebniggeite des SpeetrAsis Programmes Hier können alle	1/4
A.2.	berechnsten Parameter der bestegledenen Spektren und die	
	ontenrechanden granhischen Illustrationen betrachtet und her	
	untergeladen werden	175
		110

# Tabellenverzeichnis

5.1.	Durch das Anpassen an experimentelle Ergebnisse bestimmte wichtige Simulationsparameter für die Beschreibung des La- dungsträgertransports in PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM.	65
7.1.	Vergleich der simulierten und gemessenen Farbeigenschaften der nicht verkapselten semi-transparenten Solarzelle.	117
8.1.	Gemessene elektrische Kenngrößen der untersuchten Einfach- Solarzellen in Abhängigkeit von der aktiven Schichtdicke <i>d</i> bei senkrechtem Lichteinfall.	148
8.2.	Farbeigenschaften der untersuchten semi-transparenten So- larzelle in Abhängigkeit von dem Winkel des einstrahlenden	
	Lichts	162
8.3.	Farbeigenschaften der Tandem-Solarzelle in Abhängigkeit von	
	dem Winkel des einstrahlenden Lichts.	164

#### Literaturverzeichnis

- [1] International Energy Agency, 2015.
- [2] World Metereological Organisation, *Greenhouse Gas Bulletin No.* 10, 2014.
- [3] BP, Statistical Review of World Energy, 2014.
- [4] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, *Erneuerbare-Energien-Gesetz*, 2014.
- [5] AG Energiebilanzen, Bruttostromerzeugung in Deutschland ab 1990 nach Energietägern, 2015.
- [6] V. Quaschning, Regenerative Energiesysteme: Technologie Berechnung - Simulation. Volker Quaschning, 2013.
- [7] Fraunhofer ISE, *Photovoltaics Report*, 2014.
- [8] F. C. Krebs, "Polymer solar cell modules prepared using roll-toroll methods: Knife-over-edge coating, slot-die coating and screen printing," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 4, pp. 465–475, 2009.
- [9] T. R. Andersen, H. F. Dam, M. Hosel, M. Helgesen, J. E. Carle, T. T. Larsen-Olsen, S. A. Gevorgyan, J. W. Andreasen, J. Adams, N. Li, F. Machui, G. D. Spyropoulos, T. Ameri, N. Lemaitre, M. Legros, A. Scheel, D. Gaiser, K. Kreul, S. Berny, O. R. Lozman, S. Nordman, M. Valimaki, M. Vilkman, R. R. Sondergaard, M. Jorgensen, C. J. Brabec, and F. C. Krebs, "Scalable, ambient atmosphere roll-to-roll manufacture of encapsulated large area, flexible organic tandem solar cell modules," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 9, pp. 2925–2933, 2014.

- [10] M. Pagliaro, R. Ciriminna, and G. Palmisano, "Flexible solar cells," *ChemSusChem*, vol. 1, no. 11, pp. 880–891, 2008.
- [11] R. Sondergaard, M. Hösel, D. Angmo, T. T. Larsen-Olsen, and F. C. Krebs, "Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells," *Materials Today*, vol. 15, no. 1–2, pp. 36–49, 2012.
- [12] S.-B. Kang, Y.-J. Noh, S.-I. Na, and H.-K. Kim, "Brush-painted flexible organic solar cells using highly transparent and flexible ag nanowire network electrodes," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 122, pp. 152–157, 2014.
- [13] 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*, vol. 130, pp. 317–321, 2014.
- [14] R. F. Bailey-Salzman, B. P. Rand, and S. R. Forrest, "Semitransparent organic photovoltaic cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 23, pp. 233502–3, 2006.
- [15] J. Huang, G. Li, and Y. Yang, "A semi-transparent plastic solar cell fabricated by a lamination process," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 3, pp. 415–419, 2008.
- [16] Q. Dong, Y. Zhou, J. Pei, Z. Liu, Y. Li, S. Yao, J. Zhang, and W. Tian, "All-spin-coating vacuum-free processed semi-transparent inverted polymer solar cells with PEDOT:PSS anode and PAH-D interfacial layer," *Organic Electronics*, vol. 11, no. 7, pp. 1327–1331, 2010.
- [17] T. Winkler, H. Schmidt, H. Flügge, F. Nikolayzik, I. Baumann, S. Schmale, T. Weimann, P. Hinze, H.-H. Johannes, T. Rabe, S. Hamwi, T. Riedl, and W. Kowalsky, "Efficient large area semitransparent organic solar cells based on highly transparent and conductive ZTO/Ag/ZTO multilayer top electrodes," *Organic Electronics*, vol. 12, no. 10, pp. 1612–1618, 2011.

- [18] R. Koeppe, D. Hoeglinger, P. A. Troshin, R. N. Lyubovskaya, V. F. Razumov, and N. S. Sariciftci, "Organic solar cells with semitransparent metal back contacts for power window applications," *Chem-SusChem*, vol. 2, no. 4, pp. 309–313, 2009.
- [19] J. Meiss, F. Holzmueller, R. Gresser, K. Leo, and M. Riede, "Nearinfrared absorbing semitransparent organic solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 19, pp. 193307–3, 2011.
- [20] C.-C. Chen, W.-H. Chang, K. Yoshimura, K. Ohya, J. You, J. Gao, Z. Hong, and Y. Yang, "An efficient triple-junction polymer solar cell having a power conversion efficiency exceeding 11%," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 32, pp. 5670–5677, 2014.
- [21] J. You, L. Dou, K. Yoshimura, T. Kato, K. Ohya, T. Moriarty, K. Emery, C.-C. Chen, J. Gao, G. Li, and Y. Yang, "A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency," *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 1446, 2013.
- [22] NREL, "http://www.nrel.gov," 15.04.2015.
- [23] A. Hädener and H. Kaufmann, Grundlagen der organischen Chemie. Birkhäuser Basel, 2006.
- [24] W. Demtröder, Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper. Berlin: Springer, 3. überarb. aufl. ed., 2005.
- [25] A. Colsmann, Ladungstransportschichten für effiziente organische Halbleiterbauelemente. PhD thesis, 2008.
- [26] P. Prins, F. C. Grozema, F. Galbrecht, U. Scherf, and L. D. A. Siebbeles, "Charge transport along coiled conjugated polymer chains," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 29, pp. 11104–11112, 2007.
- [27] N. Christ, S. W. Kettlitz, J. Mescher, and U. Lemmer, "Extracting the charge carrier mobility from the nanosecond photocurrent response of organic solar cells and photodiodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 5, p. 053302, 2014.
- [28] W. Brütting and C. Adachi, eds., Physics of Organic Semiconductors. 2012.

- [29] A. O. Gärtner, Dynamik von Exzitonen in elektrostatisch definierten Potentiallandschaften. PhD thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2006.
- [30] M. Knupfer, "Exciton binding energies in organic semiconductors," Applied Physics A, vol. 77, no. 5, pp. 623–626, 2003.
- [31] J. Nelson, "Polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells," Materials Today, vol. 14, no. 10, pp. 462–470, 2011.
- [32] S. Günes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, "Conjugated polymerbased organic solar cells," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 4, pp. 1324–1338, 2007.
- [33] C. W. Tang, "Two-layer organic photovoltaic cell," Appl. Phys. Lett., vol. 48, no. 2, pp. 183–185, 1986.
- [34] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, "Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions," *Science*, vol. 270, no. 5243, pp. 1789– 1791, 1995.
- [35] H. Hoppe and N. Sariciftci, "Polymer solar cells," in Advances in Polymer Science (S. Marder and K.-S. Lee, eds.), vol. 214, pp. 1–86, Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [36] G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock, and J. C. Scott, "Photovoltaic measurement of the built-in potential in organic light emitting diodes and photodiodes," *J. Appl. Phys.*, vol. 84, no. 3, pp. 1583–1587, 1998.
- [37] 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*, vol. 3, no. 9, pp. 795–799, 2002.
- [38] V. D. Mihailetchi, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, and M. T. Rispens, "Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 10, pp. 6849–6854, 2003.

- [39] A. Puetz, T. Stubhan, M. Reinhard, O. Loesch, E. Hammarberg, S. Wolf, C. Feldmann, H. Kalt, A. Colsmann, and U. Lemmer, "Organic solar cells incorporating buffer layers from indium doped zinc oxide nanoparticles," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no. 2, pp. 579–585, 2011.
- [40] G. Dennler, M. C. Scharber, T. Ameri, P. Denk, K. Forberich, C. Waldauf, and C. J. Brabec, "Design rules for donors in bulkheterojunction tandem solar cells - towards 15 % energy-conversion efficiency," Adv. Mater., vol. 20, no. 3, pp. 579–583, 2008.
- [41] T. Ameri, G. Dennler, C. Lungenschmied, and C. J. Brabec, "Organic tandem solar cells: A review," *Energy Environ. Sci.*, vol. 2, no. 4, pp. 347–363, 2009.
- [42] R. Timmreck, "Highly doped layers as efficient electron-hole recombination contacts for tandem organic solar cells," J. Appl. Phys., vol. 108, no. 3, p. 033108, 2010.
- [43] M. Riede, C. Uhrich, J. Widmer, R. Timmreck, D. Wynands, G. Schwartz, W.-M. Gnehr, D. Hildebrandt, A. Weiss, J. Hwang, S. Sundarraj, P. Erk, M. Pfeiffer, and K. Leo, "Efficient organic tandem solar cells based on small molecules," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 16, pp. 3019–3028, 2011.
- [44] W. Li, A. Furlan, K. H. Hendriks, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen, "Efficient tandem and triple-junction polymer solar cells," J. Am. Chem. Soc., vol. 135, no. 15, pp. 5529–5532, 2013.
- [45] Vision and Visual Perception. Clarence H. Graham, 1965.
- [46] "DIN 5033 Teil 2: Farbmessung Normvalenz-Systeme," 1992.
- [47] "CIE 15.2: Colormetry," 2004.
- [48] E. Theiß, Gebäudetechnik, vol. 1: Beleuchtungstechnik: neue Technologien der Innen- und Außenbeleuchtung. Oldenbourg-Industrieverl., 2000.
- [49] "CIE 13.3: Method of measuring and specifying colour rendering properties of light sources," 1995.

- [50] D. B. Judd, D. L. Macadam, G. Wyszecki, H. W. Budde, H. R. Condit, R., S. T. Henderson, and J. L. Simonds, "Spectral distribution of typical daylight as a function of correlated color temperature," J. Opt. Soc. Am., vol. 54, no. 8, pp. 1031–1040, 1964.
- [51] "DIN 6169 Teil 2: Farbwiedergabe Farbwiedergabe-Eigenschaften von Lichtquellen in der Beleuchtungstechnik," 1976.
- [52] Osram, "http://www.osram-oled.com," 15.04.2015.
- [53] Philips, "http://www.philips.de," 15.04.2015.
- [54] H.-G. H. Buschendorf, ed., Licht- und Beleuchtungstechnik. VDE-Verl., 1989.
- [55] L. A. A. Pettersson, L. S. Roman, and O. Inganäs, "Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films," J. Appl. Phys., vol. 86, no. 1, pp. 487–496, 1999.
- [56] P. Peumans, A. Yakimov, and S. R. Forrest, "Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 7, pp. 3693–3723, 2003.
- [57] L. Yongbing, "Red and near-infrared absorption enhancement for low bandgap polymer solar cells by combining the optical microcavity and optical spacers," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no. 12, pp. 3400–3407, 2011.
- [58] N.-K. Persson, H. Arwin, and O. Inganas, "Optical optimization of polyfluorene-fullerene blend photodiodes," J. Appl. Phys., vol. 97, no. 3, pp. 034503–8, 2005.
- [59] D. P. Gruber, G. Meinhardt, and W. Papousek, "Spatial distribution of light absorption in organic photovoltaic devices," *Solar Energy*, vol. 79, pp. 697–704, 2005.
- [60] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*. 1998.
- [61] G. Letay, Modellierung von III V Solarzellen. PhD thesis, 2003.
- [62] M. Born and E. Wolf, Principles of optics : electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light. 2006.
- [63] ASTM, "http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5," 15.04.2015.

- [64] N. Christ, Modellierung und Simulation der Stromtransienten und U-I-Kennlinien organischer Photodioden und Solarzellen. PhD thesis, KIT, 2012.
- [65] P. Peumans, A. Yakimov, and S. R. Forrest, "Erratum: Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells [j. appl. phys. 93, 3693 (2003)]," J. Appl. Phys., vol. 95, no. 5, pp. 2938–2938, 2004.
- [66] G. Dennler, K. Forberich, M. C. Scharber, C. J. Brabec, I. Tomis, K. Hingerl, and T. Fromherz, "Angle dependence of external and internal quantum efficiencies in bulk-heterojunction organic solar cells," J. Appl. Phys., vol. 102, no. 5, p. 054516, 2007.
- [67] C. J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. D. Silvestri, S. Luzzati, J. C. Hummelen, and S. Sariciftci, "Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 340, no. 3-4, pp. 232–236, 2001.
- [68] L. Onsager, "Initial recombination of ions," Phys. Rev., vol. 54, no. 8, pp. 554–557, 1938.
- [69] C. L. Braun, "Electric field assisted dissociation of charge transfer states as a mechanism of photocarrier production," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 80, no. 9, pp. 4157–4161, 1984.
- [70] T. E. Goliber and J. H. Perlstein, "Analysis of photogeneration in a doped polymer system in terms of a kinetic model for electricfield-assisted dissociation of charge-transfer states," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 80, no. 9, pp. 4162–4167, 1984.
- [71] L. J. A. Koster, E. C. P. Smits, V. D. Mihailetchi, and P. W. M. Blom, "Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells," *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 8, p. 085205, 2005.
- [72] V. D. Mihailetchi, L. J. A. Koster, J. C. Hummelen, and P. W. M. Blom, "Photocurrent generation in polymer-fullerene bulk heterojunctions," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, no. 21, p. 216601, 2004.
- [73] P. Langevin, "Recombinaison et mobilite des ions dans les gaz," Ann. Chim. Phys., vol. 28, no. 7, pp. 433–450, 1903.

- [74] U. Albrecht and H. Bässler, "Efficiency of charge recombination in organic light emitting diodes," *Chem. Phys.*, vol. 199, no. 2-3, pp. 207–214, 1995.
- [75] A. Pivrikas, G. Juska, R. Österbacka, M. Westerling, M. Viliunas, K. Arlauskas, and H. Stubb, "Langevin recombination and space-charge-perturbed current transients in regiorandom poly(3hexylthiophene)," *Phys. Rev. B*, vol. 71, no. 125205, p. 125205, 2005.
- [76] G. Sliauzys, G. Juska, K. Arlauskas, A. Pivrikas, R. Österbacka, M. Scharber, A. Mozer, and N. S. Sariciftci, "Recombination of photogenerated and injected charge carriers in π-conjugated polymer/fullerene blends," *Thin Solid Films*, vol. 511, pp. 224–227, 2006.
- [77] A. L. Burin and M. A. Ratner, "Exciton migration and cathode quenching in organic light emitting diodes," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 104, no. 20, pp. 4704–4710, 2000.
- [78] C. Pflumm, Simulation homogener Barrierenentladungen inklusive der Elektrodenbereiche. PhD thesis, 2003.
- [79] C. Pflumm, C. Gärtner, and U. Lemmer, "A numerical scheme to model current and voltage excitation of organic light-emitting diodes," *IEEE J. Quantum. Electron.*, vol. 44, no. 8, pp. 790–798, 2008.
- [80] N. S. Christ, S. W. Kettlitz, S. Valouch, S. Züfle, C. Gärtner, M. Punke, and U. Lemmer, "Nanosecond response of organic solar cells and photodetectors.," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 10, pp. 104513–104522, 2009.
- [81] C. Pflumm, C. Karnutsch, M. Gerken, and U. Lemmer, "Parametric study of modal gain and threshold power density in electrically pumped single-layer organic optical amplifier and laser diode structures," *IEEE J. Quantum. Electron.*, vol. 41, no. 3, pp. 316–336, 2005.
- [82] C. Gärtner, C. Pflumm, C. Karnutsch, V. Haug, and U. Lemmer, "Numerical study of annihilation processes in electrically pumped organic semiconductor laser diodes," in *Proceedings of SPIE*, vol. 6333, p. 63331J, 2006.
- [83] S. Zufle, N. Christ, S. W. Kettlitz, S. Valouch, and U. Lemmer, "Influence of temperature-dependent mobilities on the nanosecond response of organic solar cells and photodetectors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 6, p. 063306, 2010.
- [84] O. W. Richardson, "Electron emission from metals as a function of temperature," *Phys. Rev.*, vol. 23, no. 2, pp. 153–155, 1924.
- [85] J. C. Scott and G. G. Malliaras, "Charge injection and recombination at the metal-organic interface," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 299, no. 2, pp. 115–119, 1999.
- [86] J. A. Barker, C. M. Ramsdale, and N. C. Greenham, "Modeling the current-voltage characteristics of bilayer polymer photovoltaic devices," *Phys. Rev. B*, vol. 67, no. 7, p. 075205, 2003.
- [87] S. Lacic and O. Inganäs, "Modeling electrical transport in blend heterojunction organic solar cells," J. Appl. Phys., vol. 97, no. 12, p. 124901, 2005.
- [88] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, and D. G. Lidzey, "Space-charge limited conduction with traps in poly(phenylene vinylene) light emitting diodes," *J. Appl. Phys.*, vol. 82, no. 6326, pp. 6326–6342, 1997.
- [89] J. Noolandi, "Multiple-trapping model of anomalous transit-time dispersion in a-Se," *Phys. Rev. B*, vol. 16, no. 10, pp. 4466–4473, 1977.
- [90] F. W. Schmidlin, "Theory of trap-controlled transient photoconduction," Phys. Rev. B, vol. 16, no. 6, pp. 2362–2385, 1977.
- [91] H. Scher and E. W. Montroll, "Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids," *Phys. Rev. B*, vol. 12, no. 6, pp. 2455–2477, 1975.
- [92] J. Nelson, "Diffusion-limited recombination in polymer-fullerene blends and its influence on photocurrent collection," *Phys. Rev. B*, vol. 67, no. 155209, p. 155209, 2003.
- [93] N. Christ, S. W. Kettlitz, S. Züfle, S. Valouch, and U. Lemmer, "Nanosecond response of organic solar cells and photodiodes: Role of trap states," *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 19, p. 195211, 2011.

- [94] N. Christ, S. W. Kettlitz, S. Valouch, J. Mescher, M. Nintz, and U. Lemmer, "Intensity dependent but temperature independent charge carrier generation in organic photodiodes and solar cells," *Organic Electronics*, vol. 14, no. 3, pp. 973–978, 2013.
- [95] N. Christ, S. Kettlitz, J. Mescher, S. Valouch, and U. Lemmer, "Dispersive transport in the temperature dependent transient photoresponse of organic photodiodes and solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 23, pp. 234503–6, 2013.
- [96] S. Kettlitz, J. Mescher, N. Christ, M. Nintz, S. Valouch, A. Colsmann, and U. Lemmer, "Eliminating RC-effects in transient photocurrent measurements on organic photodiodes," *Photonics Technology Letters*, *IEEE*, vol. 25, no. 7, pp. 682–685, 2013.
- [97] J. Mescher, S. Kettlitz, A. Egel, C. Moosmann, N. Christ, S. Valouch, and U. Lemmer, "RC-constant in organic photodiodes comprising electrodes with a significant sheet resistance," *Photonics Technology Letters, IEEE*, vol. 26, no. 6, pp. 579–582, 2014.
- [98] S. Kettlitz, J. Mescher, and U. Lemmer, "Compensation for RCeffects in organic photodiodes with large sheet resistances," in Numerical Simulation of Optoelectronic Devices (NUSOD), 2014 14th International Conference on, pp. 177–178, 2014.
- [99] S. Valouch, M. Nintz, S. W. Kettlitz, N. S. Christ, and U. Lemmer, "Thickness-dependent transient photocurrent response of organic photodiodes," *Photonics Technology Letters, IEEE*, vol. 24, no. 7, pp. 596–598, 2012.
- [100] M. Neukom, N. Reinke, and B. Ruhstaller, "Charge extraction with linearly increasing voltage: A numerical model for parameter extraction," *Solar Energy*, vol. 85, no. 6, pp. 1250–1256, 2011.
- [101] L. Mattias Andersson and O. Inganäs, "From short to long optical and electrical transients in photovoltaic bulk heterojunctions of polyfluorene/fullerenes," *Chemical Physics*, vol. 357, pp. 120–123, 2009.
- [102] S. W. Kettlitz, Partikeldetektion in Mikrofluidischen Systemen. PhD thesis, KIT, 2015.

- [103] V. I. Arkhipov, V. A. Kolesnikov, and A. I. Rudenko, "Dispersive transport of charge carriers in polycrystalline pentacene layers," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 17, no. 6, pp. 1241–1254, 1984.
- [104] T. M. Clarke, F. C. Jamieson, and J. R. Durrant, "Transient absorption studies of bimolecular recombination dynamics in polythiophene/fullerene blend films," J. Phys. Chem. C, vol. 113, no. 49, pp. 20934–20941, 2009.
- [105] R. C. I. MacKenzie, C. G. Shuttle, M. L. Chabinyc, and J. Nelson, "Extracting microscopic device parameters from transient photocurrent measurements of P3HT:PCBM solar cells," *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, no. 6, pp. 662–669, 2012.
- [106] A. Colsmann, F. Stenzel, G. Balthasar, H. Do, and U. Lemmer, "Plasma patterning of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) anodes for efficient polymer solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 5, pp. 1750–1752, 2009.
- [107] D. Baierl, B. Fabel, P. Lugli, and G. Scarpa, "Efficient indium-tinoxide (ITO) free top-absorbing organic photodetector with highly transparent polymer top electrode," *Organic Electronics*, vol. 12, no. 10, pp. 1669–1673, 2011.
- [108] J. G. Tait, B. J. Worfolk, S. A. Maloney, T. C. Hauger, A. L. Elias, J. M. Buriak, and K. D. Harris, "Spray coated high-conductivity PEDOT:PSS transparent electrodes for stretchable and mechanicallyrobust organic solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 110, pp. 98–106, 2013.
- [109] J. Mescher, N. Christ, S. Kettlitz, A. Colsmann, and U. Lemmer, "Influence of the spatial photocarrier generation profile on the performance of organic solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 7, pp. 073301–4, 2012.
- [110] J. Y. Kim, S. H. Kim, H.-H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, and A. J. Heeger, "New architecture for high-efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as an optical spacer," Adv. Mater., vol. 18, no. 5, pp. 572–576, 2006.

- [111] J. Gilot, I. Barbu, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen, "The use of ZnO as optical spacer in polymer solar cells: Theoretical and experimental study," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 11, p. 113520, 2007.
- [112] A. Roy, S. H. Park, S. Cowan, M. H. Tong, S. Cho, K. Lee, and A. J. Heeger, "Titanium suboxide as an optical spacer in polymer solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 1, p. 013302, 2009.
- [113] D. W. Zhao, P. Liu, X. W. Sun, S. T. Tan, L. Ke, and A. K. K. Kyaw, "An inverted organic solar cell with an ultrathin Ca electrontransporting layer and MoO3 hole-transporting layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 15, p. 153304, 2009.
- [114] Panasonic Pressemitteilung, "Panasonic HIT® solar cell achieves world's highest energy conversion efficiency of 25.6% at research level," 2014.
- [115] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (version 45)," *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 23, no. 1, pp. 1–9, 2015.
- [116] P. Boland, K. Lee, J. Dean, and G. Namkoong, "Design of organic tandem solar cells using low- and high-bandgap polymer:fullerene composites," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, no. 12, pp. 2170–2175, 2010.
- [117] J. Gilot, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen, "Optimizing polymer tandem solar cells," Adv. Mater., vol. 22, no. 8, pp. E67–E71, 2010.
- [118] D. Moet, P. de Bruyn, J. Kotlarski, and P. Blom, "Enhanced efficiency in double junction polymer:fullerene solar cells," *Organic Electronics*, vol. 11, pp. 1821–1827, 2010.
- [119] A. Puetz, F. Steiner, J. Mescher, M. Reinhard, N. Christ, D. Kutsarov, H. Kalt, U. Lemmer, and A. Colsmann, "Solution processable, precursor based zinc oxide buffer layers for 4.5% efficient organic tandem solar cells," *Organic Electronics*, vol. 13, no. 11, pp. 2696–2701, 2012.

- [120] M. Lenes, L. J. A. Koster, V. D. Mihailetchi, and P. W. M. Blom, "Thickness dependence of the efficiency of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 24, p. 243502, 2006.
- [121] F. Nickel, C. Sprau, M. F. Klein, P. Kapetana, N. Christ, X. Liu, S. Klinkhammer, U. Lemmer, and 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*, vol. 104, pp. 18–22, 2012.
- [122] W. Eerenstein, L. Slooff, S. Veenstra, and J. Kroon, "Optical modeling as optimization tool for single and double junction polymer solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 20, pp. 7188–7192, 2008.
- [123] J. Meiss, T. Menke, K. Leo, C. Uhrich, W.-M. Gnehr, S. Sonntag, M. Pfeiffer, and M. Riede, "Highly efficient semitransparent tandem organic solar cells with complementary absorber materials," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 4, pp. 043301–3, 2011.
- [124] N.-K. Persson and O. Inganäs, "Organic tandem solar cells-modelling and predictions," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, no. 20, pp. 3491–3507, 2006.
- [125] V. D. Christoph Brabec, Ullrich Scherf, ed., Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies. 2014.
- [126] J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante, and A. J. Heeger, "Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing," *Science*, vol. 317, no. 222, pp. 222–225, 2007.
- [127] T. Ameri, N. Li, and C. J. Brabec, "Highly efficient organic tandem solar cells: a follow up review," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 8, pp. 2390–2413, 2013.
- [128] D. W. Sievers, V. Shrotriya, and Y. Yang, "Modeling optical effects and thickness dependent current in polymer bulk-heterojunction solar cells," J. Appl. Phys., vol. 100, no. 11, p. 114509, 2006.

- [129] S. Wakim, S. Beaupre, N. Blouin, B. 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*, vol. 19, no. 30, pp. 5351–5358, 2009.
- [130] S. Kouijzer, S. Esiner, C. Frijters, M. Turbiez, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen, "Efficient inverted tandem polymer solar cells with a solution-processed recombination layer," *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, no. 8, pp. 945–949, 2012.
- [131] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupre, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, and A. J. Heeger, "Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%," *Nat. Photonics*, vol. 3, no. 5, pp. 297–302, 2009.
- [132] J. Mescher, S. W. Kettlitz, N. Christ, M. F. Klein, A. Puetz, A. Mertens, A. Colsmann, and U. Lemmer, "Design rules for semitransparent organic tandem solar cells for window integration," *Or*ganic Electronics, vol. 15, no. 7, pp. 1476–1480, 2014.
- [133] T. Ameri, G. Dennler, C. Waldauf, H. Azimi, A. Seemann, K. Forberich, J. Hauch, M. Scharber, K. Hingerl, and C. J. Brabec, "Fabrication, optical modeling, and color characterization of semitransparent bulk-heterojunction organic solar cells in an inverted structure," Adv. Funct. Mater., vol. 20, no. 10, pp. 1592–1598, 2010.
- [134] F. Nickel, A. Puetz, M. Reinhard, H. Do, C. Kayser, A. Colsmann, and U. Lemmer, "Cathodes comprising highly conductive poly(3,4ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) for semi-transparent polymer solar cells," *Organic Electronics*, vol. 11, no. 4, pp. 535–538, 2010.
- [135] Z. Tang, Z. George, Z. Ma, J. Bergqvist, K. Tvingstedt, K. Vandewal, E. Wang, L. M. Andersson, M. R. Andersson, F. Zhang, and O. Inganäs, "Semi-transparent tandem organic solar cells with 90% internal quantum efficiency," *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, no. 12, pp. 1467–1476, 2012.
- [136] A. Bauer, T. Wahl, J. Hanisch, and E. Ahlswede, "ZnO:Al cathode for highly efficient, semitransparent 4aluminum interlayers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 7, pp. 073307–3, 2012.

- [137] A. Colsmann, A. Puetz, A. Bauer, J. Hanisch, E. Ahlswede, and U. Lemmer, "Efficient semi-transparent organic solar cells with good transparency color perception and rendering properties," *Adv. Energy Mater.*, vol. 1, no. 4, pp. 599–603, 2011.
- [138] M. Jorgensen, K. Norrman, and F. C. Krebs, "Stability/degradation of polymer solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92, no. 7, pp. 686–714, 2008.
- [139] R. Betancur, P. Romero-Gomez, A. Martinez-Otero, X. Elias, M. Maymo, and J. Martorell, "Transparent polymer solar cells employing a layered light-trapping architecture," *Nat Photon*, vol. 7, no. 12, pp. 995–1000, 2013.
- [140] F. L. Pedrotti, L. S. Pedrotti, W. Bausch, and H. Schmidt, *Optik für Ingenieure : Grundlagen; 28 Tab.* Berlin, Heidelberg: Springer, 4., bearb. aufl. ed., 2008.
- [141] T. Miyazaki, A. Akisawa, and T. Kashiwagi, "Energy savings of office buildings by the use of semi-transparent solar cells for windows," *Renewable Energy*, vol. 30, no. 3, pp. 281–304, 2005.
- [142] Pilkington, "http://www.pilkington.com," 15.04.2015.
- [143] M. Mallak, M. Bockmeyer, and P. Löbmann, "Liquid phase deposition of TiO<sub>2</sub> on glass: Systematic comparison to films prepared by so-gel processing," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 20-21, pp. 8072–8077, 2007.
- [144] J. Xia, N. Masaki, K. Jiang, and S. Yanagida, "Fabrication and characterization of thin Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> blocking layers for ionic liquid-based dye-sensitized solar cells," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 188, no. 1, pp. 120–127, 2007.
- [145] J. Czolk, A. Puetz, D. Kutsarov, M. Reinhard, U. Lemmer, and A. Colsmann, "Inverted semi-transparent polymer solar cells with transparency color rendering indices approaching 100," *Adv. Energy Mater.*, vol. 3, pp. 386–390, 2012.
- [146] K.-S. Chen, J.-F. Salinas, H.-L. Yip, L. Huo, J. Hou, and A. K.-Y. Jen, "Semi-transparent polymer solar cells with 6transmittance and a color rendering index close to 100 for power generating window

applications," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 11, pp. 9551–9557, 2012.

- [147] H. Schmidt, H. Flugge, T. Winkler, T. Bulow, T. Riedl, and W. Kowalsky, "Efficient semitransparent inverted organic solar cells with indium tin oxide top electrode," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 24, pp. 243302–3, 2009.
- [148] Y. Ka, E. Lee, S. Y. Park, J. Seo, D.-G. Kwon, H. H. Lee, Y. Park, Y. S. Kim, and C. Kim, "Effects of annealing temperature of aqueous solution-processed ZnO electron-selective layers on inverted polymer solar cells," *Organic Electronics*, vol. 14, no. 1, pp. 100–104, 2013.
- [149] J. Mescher, S. Kettlitz, N. Christ, M. Klein, A. Putz, A. Mertens, A. Colsmann, and U. Lemmer, "Simulation of semi-transparent organic tandem solar cells for solar shading," in *Numerical Simulation* of Optoelectronic Devices (NUSOD), 2014 14th International Conference on, pp. 165–166, 2014.
- [150] J. Mescher, A. Mertens, S. W. K. A. Egel, U. Lemmer, and A. Colsmann, "Influence of the active layer thickness on the photocurrent generation in organic solar cells under angle-dependent illumination," *Eingereicht*, 2015.
- [151] A. Mertens, J. Mescher, D. Bahro, M. Koppitz, and A. Colsmann, "Angle-dependent light absorption in organic homo-tandem solar cells," *Eingereicht*, 2015.
- [152] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, and Y. Cao, "Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure," *Nat Photon*, vol. 6, no. 9, pp. 591–595, 2012.
- [153] M. B. Schubert and J. H. Werner, "Flexible solar cells for clothing," *Materials Today*, vol. 9, no. 6, pp. 42–50, 2006.
- [154] A. Meyer and H. Ade, "The effect of angle of incidence on the optical field distribution within film organic solar cells," J. Appl. Phys., vol. 106, no. 11, p. 113101, 2009.
- [155] J. Kim, S. Jung, and I. Jeong, "Optical modeling for polarizationdependent optical power dissipation of thin-film organic solar cells at

oblique incidence," Journal of the Optical Society of Korea, vol. 16, no. 1, pp. 6–12, 2012.

- [156] S. Lee, I. Jeong, H. P. Kim, S. Y. Hwang, T. J. Kim, Y. D. Kim, J. Jang, and J. Kim, "Effect of incidence angle and polarization on the optimized layer structure of organic solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 118, pp. 9–17, 2013.
- [157] "DIN EN 15153-1 Bahnanwendungen Optische und akustische Warneinrichtungen für Schienenfahrzeuge - Teil 1: Fernlichter, Spitzensignale und Zugschlusssignale," 2013.

## Danksagung

- Als erstes möchte ich Prof. Dr. Uli Lemmer dafür danken, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, meine Promotion am Lichttechnischen Institut (LTI) durchzuführen und am Doktoranden Programm der Karlsruhe School of Optics & Photonics (KSOP) teilzunehmen. Dadurch konnte ich mich während der letzten Jahren mit so einem spannenden und aktuellen Thema wie der organischen Photovoltaik beschäftigen. Ich möchte mich zudem ganz besonders für die wertvollen Ratschläge und das mir entgegengebrachte Vertrauen bedanken.
- Prof. Dr. Klaus Lips möchte ich ganz herzlich für das Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme des Korreferats danken.
- Mein Dank geht zudem an Dr. Alex Colsmann für die gute Betreuung innerhalb der OPV-Arbeitsgruppe. Die exzellente Koordination und die Unterstützung ermöglichten mir ein erfolgreiches und zielgerichtetes Arbeiten. Vor allem im Bereich der Präsentationstechniken habe ich viel von ihm gelernt.
- Mein besonderer Dank gebührt meinen beiden Kollegen Nico Christ und Siegfried Kettlitz. Ich konnte immer auf ihre Hilfe zählen und durch ihre Ideen und die endlosen gemeinsamen Diskussionen leisteten sie einen entscheidenden Beitrag zu dieser Arbeit.
- Ich möchte mich bei der ganzen OPV-Gruppe für die tolle Zusammenarbeit bedanken. In diesem Zusammenhang seien insbesondere Adrian Mertens, Daniel Bahro, Jenz Czolk und Michael Klein genannt.
- Großer Dank geht an Amos Egel und Carola Moosmann für die Unterstützung und die Hilfe durch unzählbar viele Diskussionen über Inhalte dieser Arbeit.

- Der Besetzung von Büro 118.2 rund um Amos Egel, Carola Moosmann, Jonathan Lehr, Nico Christ, Philipp Brenner, Sebastian Valouch und Siegfried Kettlitz danke ich für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre und die interessanten Gespräche auch abseits von wissenschaftlichen Themen.
- Tanja Pürckhauer danke ich für die Erstellung der chemischen Strukturformeln der Absorbermaterialien und dafür, dass sie immer ein offenes Ohr für Fragen zu chemischen Themen hatte.
- Ich danke Adrian Mertens, Amos Egel, Andreas Arndt, Carola Moosmann, Jonathan Lehr, Siegfried Kettlitz und Simon Wendel für das Korrekturlesen meiner Arbeit und die nützlichen Anmerkungen.
- Aurelien Leguy und Andres Rösch danke ich für die gute Zusammenarbeit während ihrer Diplom- bzw. Bachelorarbeit.
- Ein herzliches Dankeschön geht an Simon Wendel für die gute Zusammenarbeit bei der Entwicklung von "SpectrAsis".
- Ich danke Astrid Henne und Claudia Holeisen, die bei sämtlichen bürokratischen Problemen immer freundlich zu helfen wussten.
- Bei meinen Kollegen am LTI möchte ich mich für die tolle gemeinsame Zeit in den vergangenen Jahren bedanken. Bei Fragen und Problemen fand sich immer jemand, der mir mit Rat und Tat zur Seite stand. Aber auch die Freizeitgestaltung kam nicht zu kurz. Ob die Filmabende im Seminarraum, die LAN-Partys, die gemütlichen Skat-Runden oder einfach das gemeinsame Feierabendbier - es hat mit euch immer eine Menge Spaß gemacht!
- Ich danke dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die finanzielle Unterstützung im Rahmen der Projekte TAURUS und POPUP.
- Der Karlsruhe School of Optics & Photonics (KSOP) danke ich ebenfalls für die finanzielle Unterstützung und die vielen interessanten Einblicke in fachfremde Gebiete und für die Möglichkeit an dem "MBA Fundamentals Program" teilzunehmen.

• In ganz besonderer Weise möchte ich mich bei meinen Eltern, bei meinem Bruder und bei Hanna dafür bedanken, dass sie mich während meiner Promotion und darüber hinaus jederzeit unterstützt haben und immer für mich da sind.



Diese Arbeit beschäftigt sich mit den elektrischen und optischen Eigenschaften semitransparenter organischer Solarzellen. Hierzu wird ein optoelektronisches Simulationsmodell entwickelt und die simulierten Ergebnisse mit experimentell bestimmten Daten verglichen. Neben dem Wirkungsgrad der Solarzellen liegt ein besonderes Augenmerk auf den Farbeigenschaften des durch die semi-transparenten Solarzellen transmittierten Lichts. Die Untersuchung der Abhängigkeit dieser Parameter von dem Einfallswinkel des Sonnenlichts bildet einen weiteren Schwerpunkt dieser Arbeit.



