

# **Lichtmanagement in organischen Einzel- und Tandemsolarzellen**

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. Adrian Mertens

geb. in Heidelberg

Tag der mündlichen Prüfung:	29.11.2016
Hauptreferent:	Priv.-Doz. Dr. -Ing. Alexander Colsmann
Korreferent:	Prof. Dr. rer. nat. Wilhelm Stork



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung –  
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 Deutschland Lizenz  
(CC BY-SA 3.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/>

# Inhaltsverzeichnis

<b>Publikationen</b>	<b>iii</b>
<b>Betreute studentische Arbeiten</b>	<b>v</b>
<b>1 Einführung</b>	<b>3</b>
<b>2 Funktionsprinzipien organischer Solarzellen</b>	<b>7</b>
2.1 Organische Halbleiter . . . . .	7
2.2 Kenngrößen und Ersatzschaltbild einer Solarzelle . . . . .	9
2.3 Organische Solarzellen . . . . .	11
2.4 Lichtmanagement . . . . .	17
<b>3 Charakterisierungsmethoden</b>	<b>25</b>
3.1 Messung der Stromdichte-Spannungs-Kennlinien . . . . .	25
3.2 Messung der externen Quanteneffizienz . . . . .	25
3.3 Winkelabhängige Messungen . . . . .	26
3.4 PESA . . . . .	27
3.5 UV-VIS Spektrometer . . . . .	27
3.6 Spektroskopische Ellipsometrie . . . . .	28
3.7 Bildgebende Messmethoden . . . . .	31
3.8 Optische Simulation . . . . .	32
<b>4 Winkelabhängige Absorption organischer Solarzellen</b>	<b>33</b>
4.1 Einzelsolarzellen . . . . .	33
4.2 Semitransparente Solarzellen . . . . .	40
4.3 Tandemsolarzellen . . . . .	43
4.4 Optimierung organischer Tandemsolarzellen für schrägen Lichteinfall . . . . .	50
4.5 Zusammenfassung . . . . .	54
<b>5 Lichtmanagement in organischen Solarzellen mit Streuschichten</b>	<b>55</b>
5.1 Einfluss von Nanopartikeln auf Ladungsträgertransportschichten . . . . .	55
5.2 TiO <sub>2</sub> -Nanopartikel in der Löchertransportschicht . . . . .	59
5.3 TiO <sub>2</sub> -Nanopartikel in der Elektronentransportschicht . . . . .	71
5.4 PEDOT:PSS-Streuschichten . . . . .	76
5.5 Zusammenfassung . . . . .	84
<b>6 Verbesserung der winkelabhängigen Absorption organischer Solarzellen</b>	<b>85</b>
6.1 Verbesserung der winkelabhängigen Absorption in organischen Solarzellen durch streuende Elektroden . . . . .	85
6.2 Verbesserung der winkelabhängigen Absorption durch biomimetische Einkoppelstrukturen . . . . .	89

6.3 Zusammenfassung . . . . .	93
<b>7 Untersuchung organischer ternärer Systeme mittels spektroskopischer Ellipso-</b>	
<b>metrie</b>	<b>95</b>
7.1 Modellierung von einzelnen Materialien . . . . .	95
7.2 Effektive-Medium-Approximation zur Modellierung von Materialmischungen . . . .	100
7.3 Thermische Stabilität organischer ternärer Systeme . . . . .	102
7.4 Zusammenfassung . . . . .	107
<b>8 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>109</b>
<b>Prozessparameter</b>	<b>113</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>115</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>121</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>123</b>
<b>Danksagung</b>	<b>133</b>

# Publikationen

## Publikationen in referierten Fachjournalen

- J. Mescher, Siegfried W. Kettlitz, N. Christ, M. F. G. Klein, A. Puetz, **A. Mertens**, A. Colsmann, U. Lemmer, „Design rules for semi-transparent organic tandem solar cells for window integration“, *Organic Electronics*, **5**, 077188 (2014).
- J. Mescher, **A. Mertens**<sup>1</sup>, A. Egel, Siegfried W. Kettlitz, U. Lemmer, A. Colsmann „Illumination angle and layer thickness influence on the photo current generation in organic solar cells: A combined simulative and experimental study“, *AIP Advances*, **15**, 1476–1480 (2015).
- D. Bahro, M. Koppitz, **A. Mertens**, K. Glaser, J. Mescher, A. Colsmann „ Understanding the External Quantum Efficiency of Organic Homo-Tandem Solar Cells Utilizing a Three-Terminal Device Architecture“, *Advanced Energy Materials*, **5**, 1501019 (2015).
- **A. Mertens**, J. Mescher, D. Bahro, M. Koppitz, A. Colsmann „Understanding the angle-independent photon harvesting in organic homo-tandem solar cells“, *Optics Express*, **24**, A898-A906 (2016).
- Ruben Hünig, **A. Mertens**<sup>1</sup>, Moritz Stephan, Alexander Schulz, Benjamin Richter, Michael hette- rich, Michael Powalla, Uli lemmer, Alexander Colsmann, and Guillaume Gomard „Flower Power: Exploiting Plants’ Epidermal Structures for Enhanced Light Harvesting in Thin-Film Solar Cells“, *Advanced Optical Materials*, **4**, 1487–1493 (2016).
- M. Zhang, S. Hoeffle, J. Czolk, **A. Mertens**, A. Colsmann „All-solution processed transparent organic light emitting diodes“, *Nanoscale*, **7**, 20009-20014 (2015).
- M. Pfohl, K. Glaser, A. Graf, **A. Mertens**, D. D. Tune, T. Puerckhauer, A. Alam, L. Wei, Y. Chen, J. Zaumseil, A. Colsmann, R. Krupke, B. S. Flavel „Probing the Diameter Limit of Single Walled Carbon Nanotubes in SWCNT: Fullerene Solar Cells“, *Advanced Energy Materials*, DOI:10.1002/aenm.201600890, (2016).

## Publikationen in Konferenzbänden

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

## Vorträge auf Konferenzen

- **A. Mertens**, J. Mescher, D. Bahro, M. Koppitz, A. Colsmann, „Angle-dependent light absorption in organic solar cells“, *EST Doktoranten Symposium*, Karlsruhe/Deutschland (2015).

---

<sup>1</sup>Gleichberechtigter Erstautor.

### Posterpräsentationen auf Konferenzen

- **A. Mertens**, M. Klein, U. Lemmer and A. Colsmann, „Determining optical constants of organic thin films using spectroscopic ellipsometry“, *Next Generation Solar Energy*, Erlangen/Deutschland (2013).
- **A. Mertens**, J. Mescher, D. Bahro, M. Koppitz, U. Lemmer and A. Colsmann, „Angle-Dependent Light Absorption in Organic Homo-Tandem Solar Cells“, *Bayern Innovativ - Energie Innovativ*, Nürnberg/Deutschland (2014).
- **A. Mertens** „Understanding the angle-independent photon harvesting in organic homo-tandem solar cells“, *Karlsruhe Days of Optics & Photonics*, Karlsruhe/Deutschland (2015).

## Betreute studentische Arbeiten

- T. Leonhard, „Lichtmanagement in organischen Solarzellen mit  $SiO_2$ -Nanopartikeln“, *Bachelorarbeit*, Physik (2013).
- J. C. Stang, „Der Einfluss von  $SiO_2$ - und  $TiO_2$ -Nanopartikeln auf die optoelektronischen Eigenschaften organischer Solarzellen“, *Masterarbeit*, Elektrotechnik und Informationstechnik (2014).
- C. E. Garza Lozano, „Characterization of comprising scattering particles thickness-gradient solar cells“, *KSOP Projektkurs*, Elektrotechnik und Informationstechnik (2014).
- M. Kritzer, „Streuschichten zur Lichteinkopplung in organische Solarzellen“, *Bachelorarbeit*, Elektrotechnik und Informationstechnik (2015).
- J. Schmid, „Einfluss von Additiven auf die Morphologie von PEDOT:PSS-Schichten“, *Bachelorarbeit*, Elektrotechnik und Informationstechnik (2016).
- R. Droll, „Spektroskopische Ellipsometrie zur Untersuchung organischer ternärer Systeme“, *Masterarbeit*, Physik (2016).
- J. Chen, „Unterdrückung von Dünnschichtinterferenzen zur Verbesserung der winkelabhängigen Absorption von organischen Solarzellen“, *Bachelorarbeit*, Elektrotechnik und Informationstechnik (2016).





# Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Möglichkeiten zur Lichteinkopplung in organische Solarzellen sowie deren winkelabhängige Absorption untersucht. Ferner wurden mittels spektroskopischer Ellipsometrie die optischen Konstanten organischer Dünnschichten ermittelt.

Da eine der potentiellen Hauptanwendung organischer Solarzellen die Integration in Fenster oder Gebäudefassaden ist, spielt die winkelabhängige Absorption dieser Bauteile eine wichtige Rolle. Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die winkelabhängige Absorption organischer Solarzellen maßgeblich von der Schichtdicke des Absorbers bestimmt wird. Hierbei wurden sowohl organische Solarzellen mit einem opaken, als auch mit einem transparenten Rückkontakt untersucht. Ebenso wurden die Untersuchungen auf organische Tandemsolarzellen erweitert. Trotz der großen Anzahl verschiedener Schichten und dem damit verbundenen komplexen Interferenzmuster in der Solarzelle zeigte sich für diese Bauteile keine Abhängigkeit des Photostromes vom Beleuchtungswinkel  $\theta$  bis  $\theta = 65^\circ$  aufgrund einer spektralen Kompensation der beiden Subzellen.

Ferner wurden  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel als Streuzentren in die Ladungsträgertransportschichten organischer Solarzellen integriert. Durch die Streuung wird der Weg der Photonen im Bauteil und somit die Wahrscheinlichkeit einer Absorption erhöht. Auf diese Weise konnte der Wirkungsgrad organischer Solarzellen um bis zu 13 % gesteigert werden.

Des Weiteren wurden diese Streuschichten dazu genutzt, die Dünnschichtinterferenzen innerhalb einer organischen Solarzelle zu unterdrücken und somit die winkelabhängige Absorption zu optimieren. Auf diese Weise ließ sich ein bis  $\theta = 75^\circ$  konstanter Photostrom unabhängig der Absorberschichtdicke erzielen. Dieser Ansatz wurde auch auf semitransparente Solarzellen übertragen. Hier wurde anstelle einer  $\text{TiO}_2$ -Streuschicht eine streuende Hybridelektrode aus PEDOT:PSS und Silber-Nanodrähten verwendet, wodurch der Photostrom bis  $65^\circ$  konstant gehalten werden konnte.

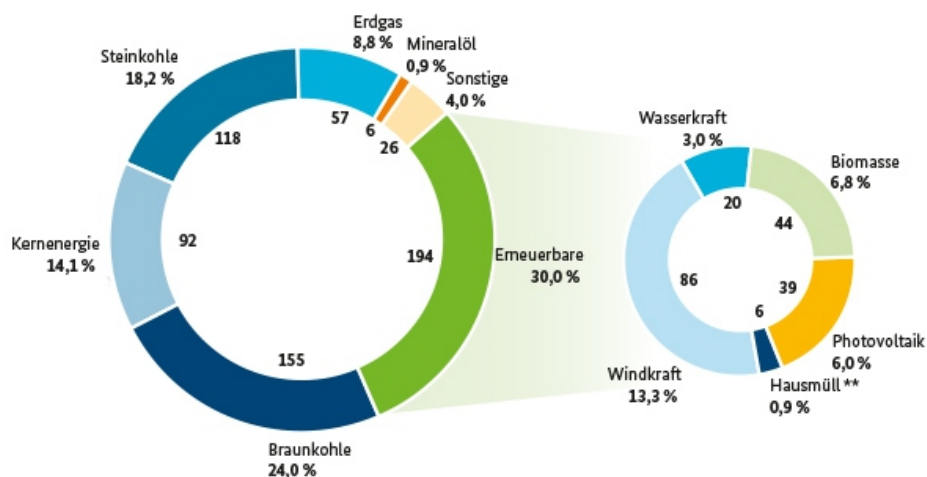
Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Dünnschichten mittels spektroskopischer Ellipsometrie untersucht. Über ein parametrisiertes Oszillatormodell wurden zunächst die optischen Konstanten von Einzelmaterialien aus den Messdaten extrahiert. Durch ein effektives Medium konnten ferner die optischen Konstanten von binären und sogar ternären Mischsystemen ermittelt werden. Anhand einer speziellen Auswertung der Daten konnten aus dieser Beschreibung auch Rückschlüsse auf die Morphologie der untersuchten Schichten gezogen werden.



# 1 Einführung

Die Energiemenge, die täglich von der Sonne in Form von elektromagnetischer Strahlung geliefert wird, reicht aus, um den aktuellen jährlichen Stromverbrauch der Menschheit für mehr als ein Jahr zu decken [1]. Dies verdeutlicht das gewaltige Potential der Photovoltaik und Solarthermie, mittels derer sich die von der Sonne gelieferte Energie umwandeln und damit nutzbar machen lässt. Derzeit erfolgt ein großer Teil der weltweiten Energieversorgung durch Verwendung fossiler Brennstoffe. Diese sind aber nur endlich vorhanden und werden daher nicht dauerhaft für die Energieerzeugung zur Verfügung stehen. Zudem führt ihre Verbrennung zur Bildung des Treibhausgases CO<sub>2</sub>, das sich immer mehr in der Atmosphäre anreichert [2]. Ein weiterer Aspekt ist die massive Umweltverschmutzung, die mit der Energieerzeugung aus fossilen Brennstoffen einhergeht. Auch die Energieerzeugung durch Kernkraft stellt aufgrund der hohen Risiken in der Produktion, sowie den nach wie vor nicht vorhandenen Lösungen zur Lagerung der radioaktiven Abfallprodukte keine sinnvolle Alternative da.

Gleichzeitig sagen Hochrechnungen der Internationalen Energie-Agentur (IEA) einen Anstieg des globalen Energieverbrauchs um ca. 36% bis zum Jahr 2035 voraus [3]. Diese Entwicklungen machen deutlich, wie nötig ein Ausbau der regenerativen Energien in der absehbaren Zukunft sein wird. In Deutschland ist der Umstieg bereits in vollem Gange. Wie in Abbildung 1.1 zu erkennen wurden im Jahr 2015 30% des Stromverbrauches über regenerative Energien gedeckt. Der Anteil, der durch Photovoltaik erzeugten Stromes, lag 2015 bei 6%. Das 2014 verabschiedete Erneuerbare-Energien-Gesetz sieht ferner eine Steigerung des Anteils der regenerativen Energiequellen auf 55-60% bis 2035 vor.



**Abbildung 1.1:** Anteile der verschiedenen Energiequellen an der Bruttostromgewinnung in Deutschland 2015 [4].

Der Anteil der Photovoltaik (PV) an der Energieerzeugung soll bis 2035 auf 15% wachsen. Bisher wird der PV-Markt von Solarzellen aus poly-, bzw. monokristallinem Silizium dominiert. Die Herstellung

dieser Solarzellen ist allerdings sehr energieintensiv und führt daher zu relativ hohen Modulkosten. Die geschätzten Energierücklaufzeiten für Module aus Silizium liegen daher bei einer Nutzung in Deutschland bei über zwei Jahren [5].

Dabei ist Silizium nicht das einzige Material, das zur Herstellung von Solarzellen in Frage kommt. Neben einer Vielzahl verschiedener anorganischer Halbleitermaterialien wie Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (CIGS), Cadmiumtellurid (CdTe) oder Indiumgalliumarsenid (InGaS), kommen auch immer häufiger organische Halbleiter zum Einsatz. Organische Solarzellen konnten in den letzten 30 Jahren einen beeindruckenden Anstieg des Wirkungsgrades von knapp 1% im Jahr 1986 auf bis zu über 11% im Jahre 2015 vorweisen [6]. Aufgrund der optoelektronischen Eigenschaften organischer Halbleiter ergeben sich für die aus ihnen gefertigten Solarzellen einige wesentliche Vorteile gegenüber anorganischen Halbleitern. Zunächst handelt es sich um Dünnschichtbauteile mit Schichtdicken im Bereich weniger 100 nm, wodurch sich organische Halbleiterbauelemente sehr materialsparend realisieren lassen. Diese Materialien können auf mechanisch flexiblen Substraten wie PET-Folie aus der Flüssigphase abgeschieden werden, was den Weg zu einer großflächigen und kostengünstigen Herstellung per Rolle-zu-Rolle Verfahren ebnet [7, 8]. Durch die Herstellung von mechanisch flexiblen und leichten Solarzellen eröffnen sich durch organische Halbleiter auch komplett neue Einsatzgebiete für die Photovoltaik, wie z. B. die Integration in Hausfassaden oder die Herstellung leichter, faltbarer Solarzellen für mobile Anwendungen. Aufgrund der dünnen Schichten lassen sich auch semitransparente Solarzellen aus organischen Materialien realisieren [9]. Dadurch wird das Einsatzspektrum dieser Technologie gegenüber konventioneller, anorganischer Solarzellen noch einmal stark verbreitert, da nun auch Anwendungen in Fenstern oder Kleidung denkbar sind [10].

Im Verhältnis zu ihren anorganischen Gegenstücken, weisen organische Solarzellen allerdings vergleichbar geringe Wirkungsgrade auf. Auch wenn diese in den letzten Jahren signifikant verbessert wurden, sind organische Solarzellen nach dem derzeitigen Stand noch nicht ökonomisch wettbewerbsfähig. Daher ist es unabdingbar, den Wirkungsgrad durch geschicktes Lichtmanagement und neuartige Solarzellen-Architekturen, wie z. B. Tandemsolarzellen weiter zu steigern. Gleichzeitig erlauben die meisten der erwähnten Anwendungen keine Ausrichtung der Solarzellen auf die Sonne, weshalb der Einfluss des Beleuchtungswinkels auf organische Solarzellen weiter untersucht werden muss.

### **Gliederung der Arbeit**

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung von Streuschichten zur Lichteinkopplung in organische Solarzellen, sowie auf der Untersuchung deren winkelabhängigen Absorption. Zunächst werden in Kapitel 2 die theoretischen Grundlagen organischer Halbleiter sowie den aus ihnen gefertigten Solarzellen beschrieben. Ferner wird die Ausbreitung von Licht in Materie diskutiert. Kapitel 3 gibt einen Überblick über die im Rahmen der Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden.

Der Einfluss des Beleuchtungswinkels auf die Funktion organischer Solarzellen wird in Kapitel 4 untersucht. Es wird gezeigt, dass der Einfluss des Beleuchtungswinkels stark von der Absorberschichtdicke abhängt. Anschließend wird die Untersuchung auf Tandemsolarzellen erweitert. Am Ende des Kapitels wird untersucht, inwieweit sich Tandemsolarzellen auf einen schrägen Beleuchtungswinkel hin optimieren lassen.

In Kapitel 5 werden Streuschichten zur Lichteinkopplung in organische Solarzellen untersucht. Dabei werden  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel als Streuzentren in die Ladungsträgertransportschichten der untersuchten Solarzellen eingebracht. Um die beobachteten elektrische Verluste durch Einbringen von Nanopartikeln zu umgehen, wird am Ende des Kapitels eine Möglichkeit diskutiert, die PEDOT:PSS-Löchertransportschicht

durch die Zugabe von Additiven zu strukturieren und so eine Streuwirkung zu erzielen.

Die in Kapitel 5 diskutierten Streuschichten werden in Kapitel 6 auf ihre Auswirkungen auf die winkelabhängige Absorption organischer Solarzellen hin untersucht. Ebenso befasst sich das Kapitel mit dem Einsatz von biomimetrischen Strukturen, hier die Oberfläche einer Rosenblüte, als Anti-Reflexions-Schicht. Auch hier stehen die Auswirkungen auf die winkelabhängige Absorption im Vordergrund.

Die Untersuchung organischer Filme mittels spektroskopischer Ellipsometrie wird in Kapitel 7 diskutiert. Die dielektrischen Funktionen einzelner Materialien werden durch ein parametrisiertes Oszillatormodell beschrieben. Durch eine Zusammenfassung mehrerer Materialmodelle in einem sog. effektiven Medium können so auch die dielektrischen Funktionen von verschiedenen Mischsystemen bestimmt werden. Abschließend wird diese Auswertemethode auf die Untersuchung von Materialdomänen in organischen ternären Systeme erweitert.

Kapitel 8 beinhaltet eine Zusammenfassung der Arbeit sowie einen Ausblick auf weitere mögliche Fragestellungen in den vorgestellten Forschungsbereichen.



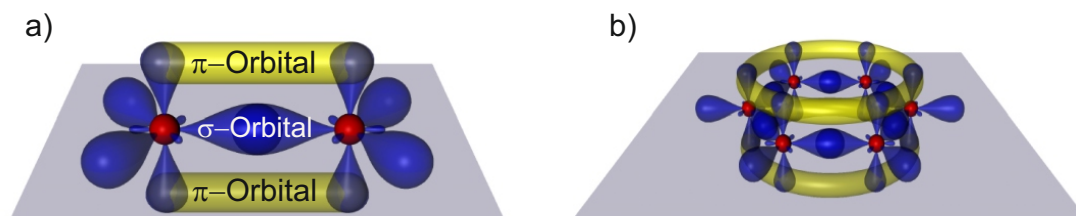
## 2 Funktionsprinzipien organischer Solarzellen

*In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der Funktionsweise organischer Solarzellen, der Lichtausbreitung und des Lichtmanagements erläutert. Zunächst erfolgt in 2.1 und 2.2 eine Einführung in die optoelektronischen Eigenschaften organischer Halbleiter sowie in die Kenngrößen einer Solarzelle. Anschließend wird in 2.3 auf die Funktionsweise organischer Einzel- und Tandemsolarzellen eingegangen. Neben der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie, behandelt 2.4 die optischen Verluste in organischen Solarzellen sowie Konzepte zu deren Minimierung.*

### 2.1 Organische Halbleiter

Organische Halbleiter unterscheiden sich fundamental von klassischen, anorganischen Halbleitern. Während in letzteren die Bandstruktur durch eine kristalline atomare Ordnung gebildet wird, weisen organische Halbleiter amorphe Strukturen auf. Daher bilden sich hier auch keine Valenz-, bzw. Leitungsbänder im klassischen Sinne aus. Allerdings bilden sich aufgrund des Ausschlussprinzips für Fermionen diskretisierte Energieniveaus, wodurch eine makroskopische Beschreibung durch ein Bandschema ermöglicht wird.

Organische Halbleiter bestehen größtenteils aus konjugierten Kohlenwasserstoffverbindungen. Kohlenstoff besitzt vier Valenzelektronen, welche im Grundzustand die Konfiguration  $1s^2 2s^2 2p^2$  aufweisen. In dieser Konfiguration sind die beiden s-Orbitale vollständig besetzt, während sich im 2p-Orbital zwei ungebundene Elektronen befinden. Geht der Kohlenstoff nun eine Bindung ein, so kann es energetisch günstiger sein, außer den beiden 2p-Elektronen auch die 2s-Elektronen an der Bindung zu beteiligen. Dies ist allerdings nur möglich, wenn die durch die Bindung freiwerdende Energie größer ist, als die Energie, die benötigt wird um die 2s-Elektronen in energetisch höhere Orbitale anzuheben [11].



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der Doppelbindung in einem Ethen-Molekül. (a) Zwischen zwei Kohlenstoffatomen entsteht neben der starken  $\sigma$ -Bindung auch eine schwächere  $\pi$ -Bindung. (b) Diese  $\pi$ -Orbitale können sich auch über mehrere Atome in einem Molekül erstrecken. Abbildung aus [12].

Die auf diese Weise geformten Hybridorbitale lassen sich durch eine Linearkombination aus den Wellenfunktionen der Elektronen im s- und p-Orbital beschreiben. Da die einzelnen Wellenfunktionen die Schrödingergleichung lösen, gilt dies auch für jede Linearkombination, die aus ihnen gebildet wird. Anhand der Anzahl der an der Bindung beteiligten 2p-Orbitale lässt sich zwischen sp-, sp<sup>2</sup>- oder sp<sup>3</sup>-Hybridisierung unterteilen. Im Falle einer sp<sup>2</sup>-Hybridisierung findet man drei Linearkombinationen aus s, p<sub>x</sub> und p<sub>y</sub>, es werden also drei Hybridorbitale ausgebildet. Die Winkelanteile dieser Orbitalfunktionen haben für 120° ihr energetisches Optimum. Das sp<sup>2</sup>-hybridisierte Kohlenstoffatom kann also vier Bindungen mit benachbarten Atomen eingehen. Hierbei bilden die drei sp<sup>2</sup>-Hybridorbitale starke σ-Bindungen aus, während das dritte, nicht hybridisierte 2p<sub>z</sub>-Orbital eine schwache π-Bindung eingeht. Auf diese Weise kann es zwischen zwei sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen zu einer Doppelbindung kommen (siehe Abbildung 2.1a). In einem konjugierten Molekül sind mehrere sp<sup>2</sup>-hybridisierte Kohlenstoffatome alternierend mit einer Einfachbindung (σ-Bindung) und einer Doppelbindung (σ- und π-Bindung) miteinander verbunden. Durch die räumliche Überlappung der p<sub>z</sub>-Orbitale innerhalb einer Konjugationslänge sind die π-Elektronen in diesem Bereich delokalisiert.

Aufgrund der Delokalisierung der π-Elektronen weisen konjugierte Moleküle innerhalb der Konjugationslänge hohe Ladungsträgermobilitäten auf [13]. Zwischen zwei Molekülen können Ladungsträger über ein thermisch angeregtes Hüpfen transportiert werden (engl. *Hopping Transport*). Konjugierte Polymere weisen daher zwar eine makroskopische Leitfähigkeit auf, diese ist aber aufgrund des intermolekularen Hopping-Transports deutlich geringer als die der einzelnen Moleküle [14].

Aus den freien 2p-Orbitalen zweier benachbarter Atome werden zwei Orbitale gebildet, ein bindendes π-Orbital und ein antibindendes π\*-Orbital. Das π-Orbital ist der höchste besetzte Zustand (eng. *Highest Occupied Molecular orbital*, HOMO), während das π\*-Orbital den niedrigsten nicht besetzten Zustand (eng. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, LUMO) darstellt. Die Bildung dieser Energieniveaus erlaubt eine Beschreibung des makroskopischen Ladungstransportes in organischen Halbleitern mit ähnlichen Gesetzmäßigkeiten wie bei der Beschreibung von anorganischen Halbleitern. Aufgrund der unperiodischen Struktur organischer Halbleiter werden aber auch Energieniveaus ausgebildet, die einen großen energetischen Abstand zum jeweiligen Transportniveau haben. Gerät ein Ladungsträger in einen solchen Zustand, besitzt er keine Beweglichkeit mehr, da er wie in einem Potentialtopf gefangen ist. Daher bezeichnet man solche Zustände auch als Fallen-Zustände (eng. *Trap States*).

Wird nun ein Photon in einem organischen Halbleiter absorbiert, so wird ein Elektron aus dem HOMO in das LUMO angehoben werden, wodurch ein Exziton gebildet wird. Aufgrund der verhältnismäßig niedrigen Permittivität organischer Materialien ( $\epsilon_r \approx 3 - 4$ ) gegenüber anorganischen Halbleitern, wie beispielsweise Silizium ( $\epsilon_r \approx 12$ ), wird die Coulomb-Wechselwirkung  $E_B$  zwischen Elektron und Loch nur gering abgeschirmt [15].

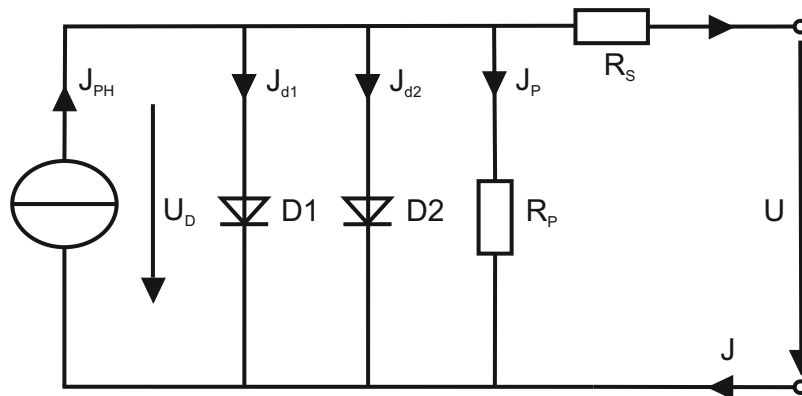
$$E_B = \frac{1}{2} \frac{\mu^* e^4}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar)^2} \quad (2.1)$$

Dabei ist  $\mu^*$  die effektive Masse des Exzitons,  $e$  die Elementarladung,  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante,  $\epsilon_r$  die Permittivität des umgebenden Materials und  $\hbar$  das reduzierte Plank'sche Wirkungsquantum. Daraus ergeben sich vergleichbar hohe Bindungsenergien  $E_B \geq 0,3 \text{ eV}$ , weshalb die Exziton bei Raumtemperatur nicht thermisch zu einem freien Elektron und Loch dissoziieren können ( $E_{\text{thermisch}}(300 \text{ K}) = 26 \text{ meV}$ ) [16].



## 2.2 Kenngrößen und Ersatzschaltbild einer Solarzelle

Zur elektischen Beschreibung einer Solarzelle stehen verschiedene Ersatzschaltbilder zur Verfügung. Prinzipiell lässt sich eine Solarzelle als eine Diode beschreiben, deren Kennlinie um den Kurzschlussstrom der Solarzelle unter Beleuchtung in negative y-Richtung verschoben ist (siehe Abbildung 2.3 b). Um den Einfluss von Zuleitungswiderständen im Bauteil zu berücksichtigen, wird das Diodenmodell um einen Serienwiderstand  $R_S$  erweitert. Verluste durch Leckströme, wie z. B. durch Materialdefekte, werden durch einen Parallelwiderstand  $R_P$  beschrieben. Wie in Abbildung 2.3 b ersichtlich, sollte für eine optimal Funktion der Solarzelle  $R_S$  einen möglichst kleinen und  $R_P$  einen möglichst großen Wert annehmen. Mit diesem erweiterten Ein-Dioden Ersatzschaltbild lassen sich die meisten Solarzellen bereits recht genau beschreiben. Rekombination durch Defekte im Kristallgitter oder Dotieratome können mit dem Ein-Dioden-Ersatzschaltbild nicht mehr exakt beschrieben werden. Hierzu bedient man sich häufig dem in Abbildung 2.2 dargestellten 2-Dioden-Ersatzschaltbild.



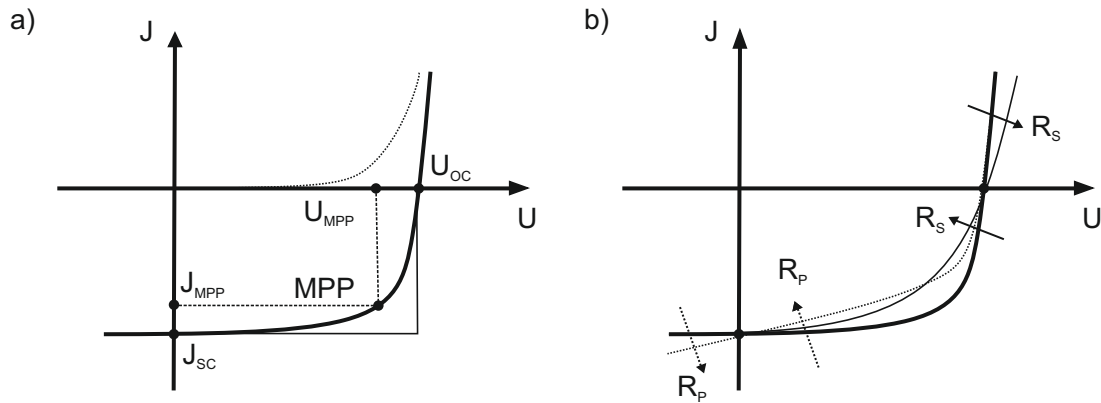
**Abbildung 2.2:** Zwei-Dioden-Ersatzschaltbild einer Solarzelle. Abbildung nach [1].

Aus der Kirchhoffschen Knotenregel ergibt sich für die Stromdichte  $J(U)$  der Solarzelle eine implizite Gleichung, die nur numerisch lösbar ist.

$$J = -J_{Ph} + \underbrace{J_{S1} \left( \exp \left( \frac{U + J \cdot R_S}{m_1 \cdot U_T} \right) - 1 \right)}_{\text{Diodenterm D1}} + \underbrace{J_{S2} \left( \exp \left( \frac{U + J \cdot R_S}{m_2 \cdot U_T} \right) - 1 \right)}_{\text{Diodenterm D2}} + \underbrace{\frac{U + J \cdot R_S}{R_P}}_{\text{Widerstandsterm}} \quad (2.2)$$

$J_{Ph}$  ist die in von der Solarzelle generierte Photostromdichte,  $m_1$  und  $m_2$  sind die Idealitätsfaktoren der Dioden D1 und D2.  $J_{S1}$  und  $J_{S2}$  sind die Sättigungsstromdichten der Dioden in Sperrichtung und liegen z. B. für Siliziumsolarzellen im Bereich einiger  $10^{-10}$  A [1]. Allgemein werden hier sehr niedrige Werte angestrebt. Für die Temperaturspannung  $U_T$  gilt bei Raumtemperatur  $U_T = 26$  mV. Für die meisten Solarzellentypen wird für D1 eine ideale Diode ( $m_1 = 1$ ) angenommen, während für die zweite Diode  $m_2 = 2$  gilt. Zur Beschreibung organischer Solarzellen mit dem Zwei-Dioden-Ersatzschaltbild, findet man für  $m_2$  häufig Werte über Zwei [17].

Die aus Gleichung 2.2 herleitbare J-U-Kennlinie (Abbildung 2.3) enthält einige der wichtigsten Kenngrößen einer Solarzelle. Die Bereiche negativer Spannung (zweiter und dritter Quadrant) bezeichnet man als Rückwärts-, bzw. Sperrrichtung der Solarzelle, die Bereiche positiver Spannung (erster und vierter Quadrant) als Vorwärts-, bzw. Durchlassrichtung. In der üblichen Darstellung können im vierten Quadranten



**Abbildung 2.3:** Spannungs-Stromdichte Kennline einer Solarzelle. (a) Der Schnittpunkt mit der y-, bzw. x-Achse markiert den Wert der Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$  (eng. *Short-Circuit Current density*), bzw. der Leerlaufspannung  $U_{OC}$  (eng. *Open Circuit Voltage*). Der MPP markiert den Punkt der maximal von der Solarzelle abgreifbaren Leistung. (b) Der Einfluss des Serienwiderstandes  $R_S$  und des Parallellwiderstandes  $R_P$  der Solarzelle. Abbildung nach [18].

alle charakteristischen Größen der Solarzelle abgelesen werden. Der erste und dritte Quadrant enthalten vor allem Informationen über der Serien, bzw. Parallelwiderstand des Bauteils. Durch den Verlauf der Kennlinie im dritten Quadranten lassen sich aber auch Rückschlüsse über die Rekombinationsverluste in der Solarzelle ziehen. Neben einer Kennlinie unter Beleuchtung (Hellkennlinie) wird auch eine Dunkelkennlinie ( $J_{Ph} = 0$ ) aufgenommen. Aus den Schnittpunkten der Kennlinie mit den Koordinatenachsen können die Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$  und die Leerlaufspannung  $U_{OC}$  abgelesen werden.  $J_{SC}$  ist im wesentlichen durch die in der aktiven Schicht absorbierten Photonen bestimmt,  $U_{OC}$  hingegen durch die Bandlücke des absorbierenden Materials. Ein weiteres wichtiges Maß zur Charakterisierung einer Solarzelle ist der Füllfaktor FF:

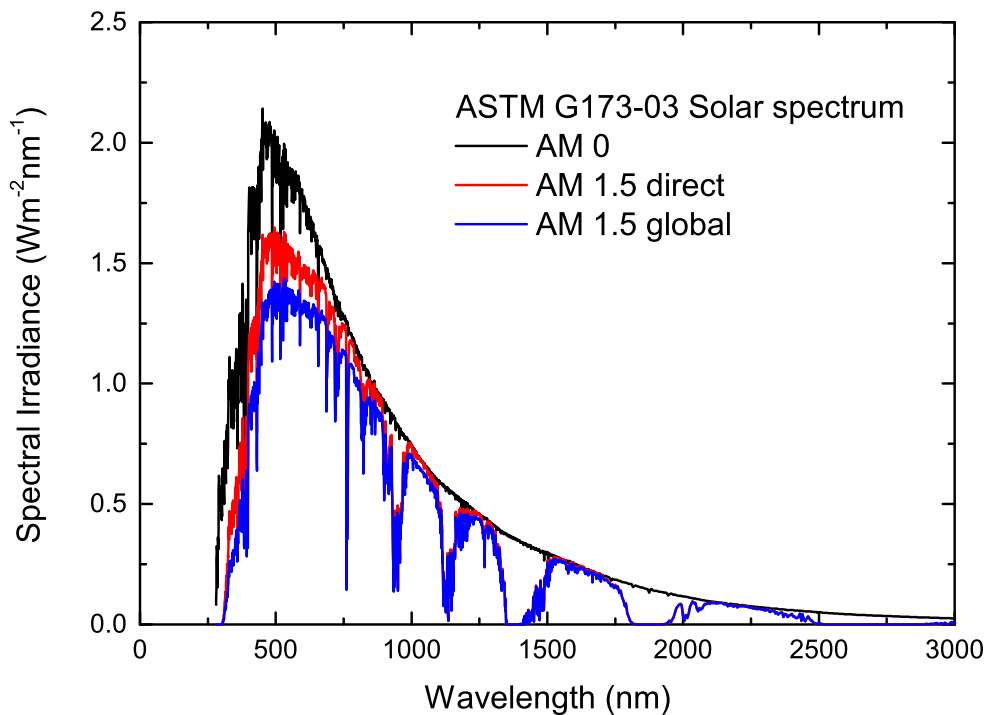
$$FF = \frac{J_{MPP} \cdot U_{MPP}}{J_{SC} \cdot U_{OC}} \quad (2.3)$$

Aus dem Produkt von  $J_{MPP}$  und  $U_{MPP}$  lässt sich der Punkt maximaler Leistung (eng. *Maximum Power Point*, MPP) der Solarzelle ermitteln. Der Füllfaktor ist damit ein Maß, welchen Teil ihrer theoretisch möglichen Leistung eine Solarzelle liefern kann. Für kristalline Siliziumsolarzellen werden Füllfaktoren zwischen 70% und 80% erreicht, für amorphe Technologien typischerweise 50% bis 70% [1]. Aus den oben beschriebenen Kenngrößen kann den Wirkungsgrad der Solarzelle, also das Verhältnis von ausgegebener und eingestrahelter Leistung, berechnet werden:

$$\eta = \frac{P}{P_{in}} = \frac{FF \cdot J_{SC} \cdot U_{OC}}{P_{in}} \quad (2.4)$$

Die eingestrahelte Leistung  $P_{in}$  beträgt unter Standardtestbedingung der Norm ASTM G173-03(2012)  $100 \text{ mW/cm}^2$  [19]. Diese Norm unterscheidet verschiedene Sonnenspektren anhand des AM-Index (engl. *Air Mass*). Dieser Index ist ein Maß dafür, wie viel Luftmasse das Licht der Sonne in der Atmosphäre durchlaufen hat, bevor es auf die Erdoberfläche trifft. AM0 entspricht dem Spektrum der Sonne, bevor das Licht in die Atmosphäre eintritt. AM1 spezifiziert das Sonnenspektrum bei senkrechtem Einfall auf die

Erdoberfläche, also nach einmaligem Durchqueren der Atmosphäre. Im Allgemeinen trifft das Sonnenlicht aber nicht senkrecht sondern schräg auf die Erdoberfläche, was bedeutet, dass es einen weiteren Weg in der Atmosphäre durchläuft. Dieses schräg einfallende Licht wird durch AM1,5 beschrieben, entspricht also dem Sonnenspektrum nach dem Durchlaufen der 1,5 fachen Luftmasse in der Atmosphäre als es bei AM1 der Fall war. Dies entspricht einem Einfallswinkel des Sonnenlichtes von  $48,2^\circ$ . Weiterhin wird zwischen direkter und globaler Strahlung unterschieden. Das direkte Sonnenspektrum beschreibt den direkt einfallenden Teil des Sonnenlichtes, während das globale Sonnenspektrum die diffuse Streuung des Lichtes an den Wolken und an der Erdoberfläche berücksichtigt. Für die normgerechte Charakterisierung (nach ASTM) von Solarzellen wird das Spektrum *AM1,5 global* verwendet (Abbildung 2.4).



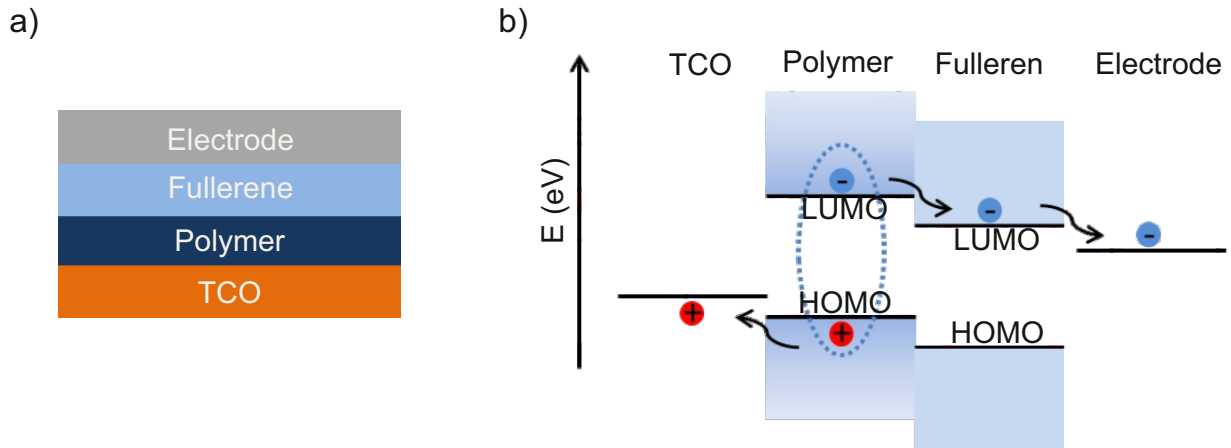
**Abbildung 2.4:** Vergleich der Sonnenspektren nach ASTM G173-03 mit verschiedenem AM-Index.

## 2.3 Organische Solarzellen

### Funktionsweise

Das zugrundeliegende Prinzip einer Solarzelle ist die Umwandlung von Licht in Strom. Wird ein Photon absorbiert, so kann dies ein Elektron vom Valenzband ins Leitungsband, bzw. vom HOMO ins LUMO anheben und somit ein Exziton generieren. In anorganischen Solarzellen kann dieses Exziton über den eingebauten pn-Übergang thermisch dissoziiert werden. Aufgrund der hohen Bindungsenergien (siehe 2.1) ist dies in einer organischen Solarzelle nicht möglich. Die Ladungsträgertrennung erfolgt hier an einer Grenzfläche zwischen dem absorbierenden Polymer und einem anderen Material, das als Elektronenakzeptor fungiert [20]. Als Akzeptoren kommen üblicherweise Fullerene zum Einsatz. Eine solche Grenzfläche kann z. B. durch eine sog. *Bilayer-Heterojunction* erreicht werden wie sie in Abbildung 2.5 dargestellt ist. In ihrer einfachsten Form besteht die Solarzelle dann aus einer Donor-Akzeptor-Grenzfläche zwischen zwei Elektroden (siehe Abbildung 2.5). Damit Licht in den Absorber gelangt, muss eine der beiden Elektroden

transparent sein. Dies kann z. B. durch transparente leitfähige Oxide (eng. *Transparent Conductive Oxide*, TCO) realisiert werden. Ein weit verbreiteter Vertreter für ein TCO ist Indiumzinnoxid (engl. *Indium Tinn Oxide*, ITO).



**Abbildung 2.5:** Funktionsprinzip einer *Bilayer-Heterojunction*. (a) Solarzellen-Architektur. (b) Band-schemata der Solarzelle.

Organische Halbleiter weisen, wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, vergleichsweise geringe Mobilitäten und damit auch kurze Exzitonendifusionslängen ( $\approx 10$  nm) auf [21]. Dementsprechend muss die Polymerschicht einer *Bilayer-Heterojunction* Solarzelle sehr dünn gewählt werden, um eine effiziente Exzitonentrennung zu gewährleisten. Eine so dünne Polymerschicht absorbiert allerdings nur sehr wenig Licht, was sich wiederum schlecht auf den Photostrom und damit die Gesamteffizienz der Solarzelle auswirkt. Prozessiert man die Schicht dicker, werden nur jene Exzitonen getrennt, welche direkt an der Grenzfläche gebildet werden. In diesem Fall weist das Bauteil zwar eine hohe Absorption, dafür aber auch hohe Rekombinationsverluste auf. Obwohl die erste von C. W. Tang demonstrierte organische *Bilayer-heterojunction* Solarzelle einen Durchbruch in der organischen Photovoltaik bedeutete, konnte mit ihr aufgrund dieser Limitierungen nur ein Wirkungsgrad von ca 1% erreicht werden [20].

## Bulk-Heterojunction

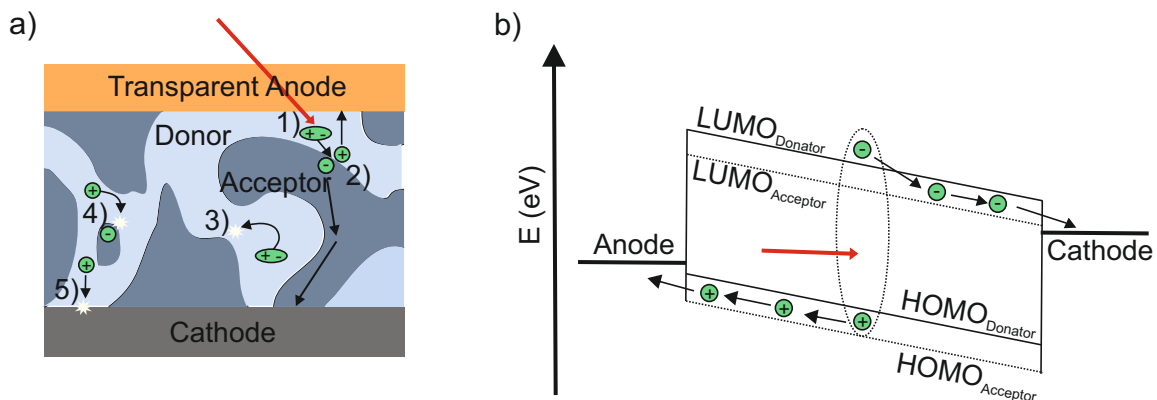
Knapp 10 Jahre nach der Pionierarbeit von Tang gelang den Forschern um Alan J. Heeger durch die Einführung der *Bulk-Heterojunction* (BHJ) ein weiterer Meilenstein, der den Weg zu hocheffizienten Bauteilen ebnete [22]. Anstatt Donor und Akzeptor aufeinander aufzubringen wird nur noch eine Schicht aufgebracht, in der die beiden Phasen vermischt vorliegen. Dieses Materialgemischt weist folglich sehr viele Grenzflächen auf, wodurch auch bei Schichtdicken oberhalb der Exzitonendifusionslänge noch eine effiziente Ladungsträgertrennung ermöglicht wird. Abbildung 2.6a zeigt eine schematische Darstellung einer einfachen BHJ-Solarzelle sowie die in der aktiven Schicht ablaufenden Generations-, und Rekombinationsprozesse, die im Folgenden erläutert werden. (1) Durch die Absorption eines Photons wird im Donormaterial (Polymer) ein Exziton gebildet. (2) Das Exziton diffundiert zu einer Donor-Akzeptor-Grenzfläche und geht dort in einen, nur noch schwach gebundenen, Ladungstransferzustand (eng. *Charge Transfer State*, CT-State) über [23]. Wird dieser CT-Zustand dissoziiert, können die Ladungsträger zu ihren jeweiligen Elektroden transportiert werden. Ursprung der Driftbewegung ist dabei das durch den Unterschied der Austrittsarbeiten der beiden Elektroden entstehende elektrische Feld (engl. *built-in field*, Abbildung 2.6b). Die Prozesse 3-5 sind Rekombinationsprozesse von Exzitonen, bzw. Ladungsträgern,

die nicht zum Photostrom beitragen. Monomolekulare Rekombination (Prozess 3) findet statt, sofern ein Exziton innerhalb seiner Lebensdauer keine Donor-Akzeptor-Grenzfläche erreichen kann. Neben der monomolekularen Rekombination kann ein Ladungsträger auch auf eine isolierte Materialdomäne treffen und dort einem entgegengesetzt geladenen Ladungsträger bimolekular rekombinieren (Prozess 4). Ferner können Ladungsträger die falsche, entgegengesetzt geladene Elektrode erreichen und dort rekombinieren (Prozess 5). Um dies zu verhindern werden üblicherweise ladungsselektive Transport- bzw. Blockschichten zwischen die BHJ und die Elektroden eingefügt [12].

Die Verluste durch die Rekombinationsprozesse (4) und (5) hängen stark von der Größe und der Verteilung der Materialdomänen in der BHJ ab. Kleine Domänen sorgen aufgrund der kurzen Abstände zwischen dem Ort der Exzitonzeugung und den Donor-Akzeptor-Grenzflächen für eine geringe monomolekulare Rekombination und stellen damit eine effiziente Ladungsträgertrennung sicher. Damit die getrennten Ladungsträger zum Photostrom beitragen können, müssen innerhalb ihrer  $h^+$ -, bzw.  $e^-$ -leitenden Domäne Pfade zum Transport zur jeweiligen Elektrode existieren. Bei der Herstellung einer BHJ ist also stets die Balance zwischen geringen Rekombinationsverlusten (kleine Domänen) und gutem Ladungsträgertransport (große Domänen) zu wahren [24, 25].

Die kontrollierte Ausbildung der Schichtmorphologie eines aus der Flüssigphase abgeschiedenen Materialgemischs stellt eine große Herausforderung dar und erfordert, je nach Materialsystem, eine Vielfalt von Prozesstechniken [26]. Insbesondere durch thermische Nachbehandlung, Trocknen unter Lösemittelatmosphäre (engl. *Solvent Annealing*), Mischen verschiedener Lösemittel sowie Zugabe von hochsiedenden Additiven in die Polymer:Fulleren-Lösung lassen sich die Wirkungsgrade organischer Solarzellen erheblich steigern [27–29].

Ein Maß für die Qualität einer BHJ ist die interne Quanteneffizienz (IQE) [30]. Sie gibt an wie viele der in der photoaktiven Schicht absorbierten Photonen zum Photostrom beitragen. Aufgrund des wachsenden Verständnisses für die Morphologiebildung, liegen die typischen IQEs von Polymer-Fulleren Mischsystemen mittlerweile bei über 90% und oft sehr nahe an 100% [31, 32].



**Abbildung 2.6:** (a) Rekombinations- und Generationsprozesse sowie der Ladungsträgertransport in einer Bulk-Heterojunction-Solarzelle. (b) Bandschema der Solarzelle. Abbildung (a) nach [33].

Während der Photostrom einer BHJ-Solarzelle in erster Linie durch die Lichtabsorption und die Rekombinationsprozesse bestimmt wird, zeigt die Leerlaufspannung nur eine geringe Beeinflussung durch diese beiden Größen. Wie in Abbildung 2.3 zu sehen ist, wird durch eine Erhöhung des Photostroms, also eine Verschiebung der Kennlinie nach unten auf der y-Achse, auch der Schnittpunkt der Kennlinie mit der x-Achse, also die Leerlaufspannung, leicht zu höheren Werten geschoben. Dieser Effekt ist allerdings gegenüber den grundlegenden Erzeugungsmechanismen der Leerlaufspannung sehr klein. Es konnte gezeigt

werden, dass die Leerlaufspannung maßgeblich durch die Differenz zwischen dem HOMO des Donors und dem LUMO des Akzeptors bestimmt wird [34]. Zusätzlich sollte die Austrittsarbeit der Kathode so gewählt sein, dass sie nicht unterhalb des LUMO des Akzeptors liegt, da dies die Leerlaufspannung nachteilig beeinflusst (siehe Abbildung 2.6b) [35].

### Tandemsolarzellen

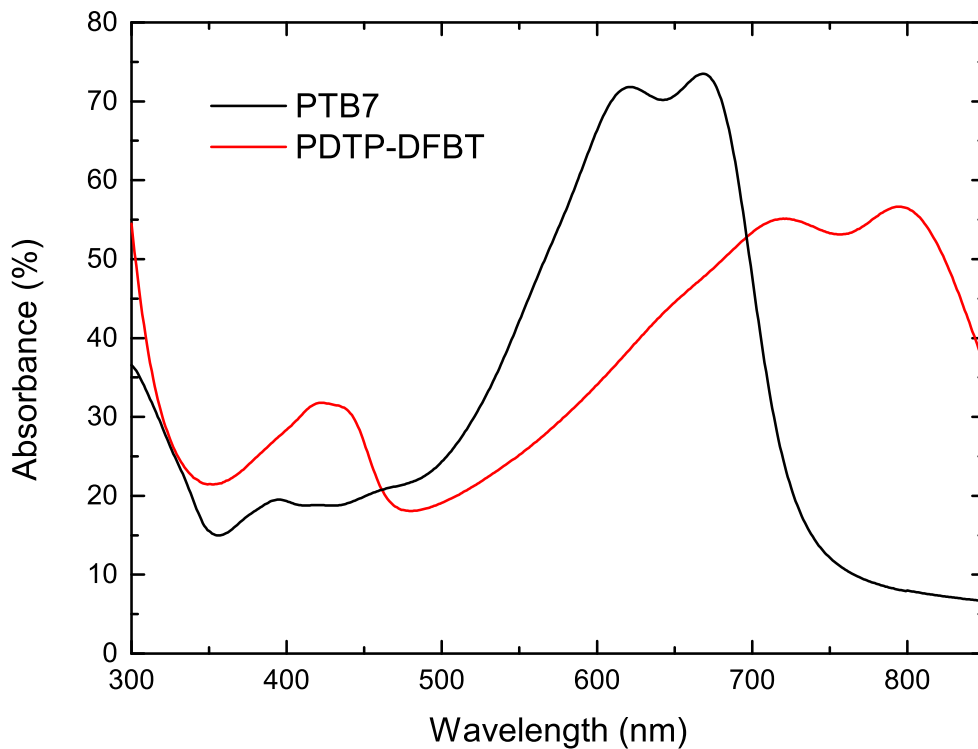
Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, gibt es eine Vielzahl von Möglichkeiten, den Wirkungsgrad einer organischen Solarzelle zu verbessern. Für anorganische, auf einem pn-Übergang basierende, Solarzellen berechneten William Shockley und Hans J. Queisser 1961 auf der Basis einfacher Überlegungen ein fundamentales Wirkungsgradlimit [36]. Dafür nahmen sie an, dass die betrachtete Solarzelle alle Photonen mit Energien oberhalb ihrer fest definierten Bandlücke absorbiert. Berücksichtigt man nun die Thermalisationsprozesse hochenergetischer Ladungsträger und lässt ferner nur strahlende Rekombination zu, so ergibt sich ein maximaler Wirkungsgrad von 31% bei einer Bandlücke von 1,3 eV. Theoretische Abschätzungen für organische Solarzellen mit einer Bandlücke von 1,45 eV lieferten eine Obergrenze des Wirkungsgrades bei 15% [37].

Eine Möglichkeit diese Limitierung zu umgehen, ist das Stapeln mehrerer, in Serie geschalteter Solarzellen übereinander. Theoretische Überlegung für anorganische Halbleiter ergaben, dass mit solchen Stapelsolarzellen Wirkungsgrade weit über dem Shockley-Queisser-Limit erreicht werden können [38]. Eine analoge Rechnung für organische Halbleiter mit Bandlücken von 1,35 eV und 1,5 eV führte zu einer maximalen Effizienz von 22% [39]. Inzwischen konnte experimentell mit einer InGaP/GaAs/InGaAs Tripelzelle ein Wirkungsgrad von über 37% erreicht werden [6]. Auch im Bereich der organischen Photovoltaik wurde der aktuelle Rekord-Wirkungsgrad von 13,2% mit einer Triple-Solarzelle erreicht [40].

Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich organische Halbleitermaterialien als Absorber zum Einsatz kamen, wird die Erläuterung des Funktionsprinzips einer Tandemsolarzelle im Folgenden auf organische Bauteile beschränkt. Grundsätzlich sind die vorgestellten Mechanismen aber auch auf anorganische Bauteile übertragbar.

Grundlegende Idee des Tandem-Konzeptes ist die bessere Ausnutzung des Sonnenspektrums. Aufgrund der in Abschnitt 2.1 diskutierten optoelektronischen Eigenschaften weisen organische Halbleiter eine sog. Bandenabsorption auf. Photonen mit Energien  $E = hf$  oberhalb der optischen Bandlücke des Halbleitermaterials werden also nicht vollständig absorbiert. Integriert man nun zwei komplementär absorbierende Polymere in einer organischen Tandemsolarzelle, so lässt sich der spektral nutzbare Bereich des elektromagnetischen Spektrums erweitern [41–43]. Abbildung 2.7 zeigt die Absorptionsspektren der beiden, komplementär absorbierenden Polymere Poly[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo(1,2-b:4,5-b')dithiophen-2,6-diyl][3-fluor-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophendiyl] (PTB7) und Poly[2,7-(5,5-bis-(3,7-dimethyloctyl)-5H-dithieno[3,2-b:2',3'-d]-pyran)-alt-4,7-(5,6-difluor-2,1,3-benzothiadiazol)] (PDTP-DFBT). Wie bereits in Abschnitt 2.3 beschrieben, lassen sich organische Halbleiter aufgrund ihrer geringen Ladungsträgermobilitäten oft nur sehr dünn prozessieren. Die so entstehenden Absorptionsverluste können ebenfalls durch eine Tandem-Architektur kompensiert werden, in der zwei, identisch absorbierende Solarzellen zu einer sogenannten Homo-Tandemsolarzelle gestapelt werden. In der Literatur wurden organische Homo-Tandemsolarzellen mit Wirkungsgraden von über 11% berichtet [44].

Die in dieser Arbeit, ebenso wie in den meisten Veröffentlichungen, untersuchten Tandemsolarzellen bestehen aus zwei monolithisch seriell verschalteten Einzelsolarzellen. Wie in jeder Serienschaltung wird der Strom der Tandemsolarzelle durch den Strom der schwächeren Subzelle limitiert, da gilt  $J_{\text{ges}} = \min(I_1, I_2)$ ,

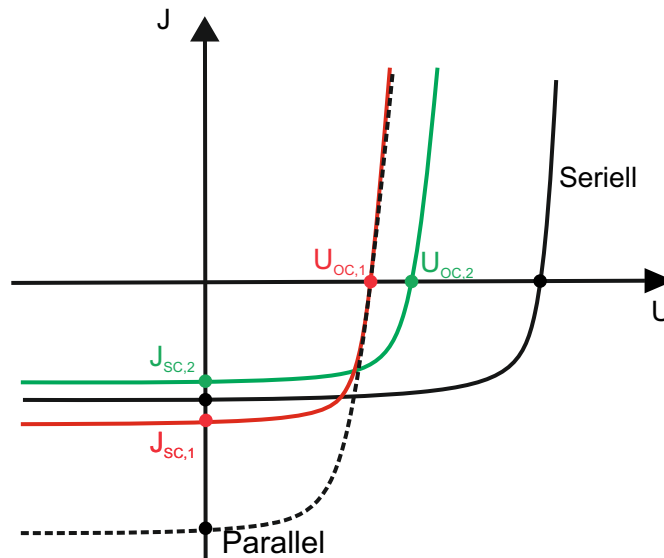


**Abbildung 2.7:** Absorptionsspektren von PTB7 (schwarz) und PDTP-DFBT (rot).

während sich die Spannung der Subzellen zur Gesamtspannung der Tandemsolarzelle aufaddieren. Ebenso lassen sich die beiden Subzellen auch parallel verschalten. In diesem Fall addieren sich die Ströme, während die Spannung durch die schwächere Subzelle limitiert ist (Abbildung 2.8). Im Folgenden wird ausschließlich auf serielle Tandemsolarzellen eingegangen.

Aufgrund der Limitierung durch die schwächere Subzelle sollten für eine guten Wirkungsgrad der Tandemsolarzelle die Photoströme der beiden Subzellen aneinander angeglichen werden (engl. *current matching*) [45]. Liegt ein perfektes komplementäres Absorptionsverhalten der beiden Halbleiter vor, spielt ihre Anordnung im Tandem-Bauteil keine Rolle. In der Realität weisen die Absorptionsspektren allerdings überlappende Bereiche auf, in denen beide Absorber in Konkurrenz zueinander stehen. Um den Wirkungsgrad einer Tandemsolarzelle zu maximieren, sollte der Absorber mit der höheren Bandlücke auf der dem Licht zugewandten Seite des Bauteils (Frontabsorber) integriert werden. Ordnet man die Absorber umgekehrt an, werden im überlappenden Bereich der Absorptionsspektren die meisten Photonen im Halbleiter mit der niedriger Bandlücke absorbiert und tragen somit geringer zur Leistung bei, als es bei einer Absorption im Absorber mit der höheren Bandlücke der Fall wäre.

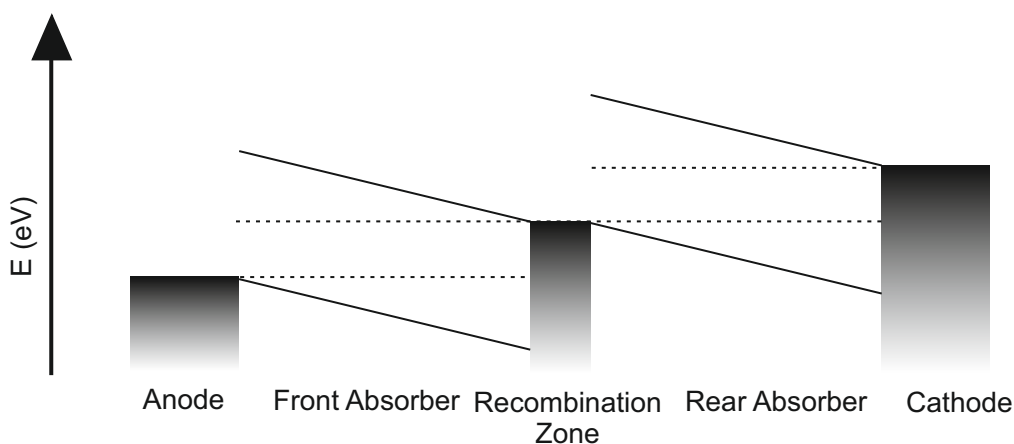
Betrachtet man in Abbildung 2.9 das Banddiagramm einer Tandemsolarzelle, so fällt auf, dass die im Frontabsorber generierten Löcher, bzw. die im Rückabsorber erzeugten Elektronen, problemlos zu den jeweiligen Elektroden transportiert werden können. Im Bereich zwischen den beiden Absorbern sammeln sich demzufolge Elektronen aus den Frontabsorber und Löcher aus dem Rückabsorber. Um die volle Leerlaufspannung, sprich die Summe aus den beiden Einzelspannungen zu erhalten, müssen diese Ladungsträger verlustfrei rekombinieren können. Dies wird über eine sog. Rekombinationszone (RKZ) erreicht. Diese kann z. B. realisiert werden, indem man zwei entgegengesetzt dotierte Schichten zwischen die beiden Absorber einbringt. Durch die entstehende Bandverbiegung können die Ladungsträger durch



**Abbildung 2.8:** J-U-Kennlinien einer Tandemsolarzelle im Falle einer seriellen (durchgezogene schwarze Linie) oder einer parallelen (gestrichelte schwarze Linie) Verschaltung. Die Kennlinien der beiden Subzellen sind in Rot, bzw. Grün eingezeichnet.

Tunneln verlustfrei rekombinieren. Gegebenenfalls wird zwischen die beiden dotierten Schichten noch ein Edelmetall mit hoher Zustandsdichte eingebracht [46, 47].

Im Falle einer Flüssigprozessierung kann die Rekombinationszone gleichzeitig auch die Funktion einer Lösemittelbarriere übernehmen um ein Anlösen des Frontabsorbers durch den Rückabsorber zu verhindern. Die p-dotierte Schicht typischer Rekombinationszonen wird meistens aus Poly-(3,4-ethylendioxythiophen):Polystyrolsulfanat (PEDTOT:PSS) oder  $\text{MoO}_3$  gefertigt, während zur Herstellung der n-dotierten Schicht meist Metalloxide ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) zum Einsatz kommen [48–52]. Da auch die RKZ flüssigprozessierbar sein sollte, wird mittlerweile vermehrt auf das Einbringen eines Edelmetalls verzichtet. Ein weiterer Ansatz ist die Verwendung von sehr dünnen ( $\approx 1 \text{ nm}$ ) Polyelektrolytschichten anstelle von Metalloxiden, um so die parasitäre Absorption in der RKZ weiter zu senken [53].



**Abbildung 2.9:** Bandschema einer seriell verschalteten Tandemsolarzelle im Kurzschlussfall.



## 2.4 Lichtmanagement

### Licht in Materie

Als Licht bezeichnet man den für das menschliche Auge wahrnehmbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Prinzipiell fällt demnach nur elektromagnetische Strahlung mit Wellenlängen zwischen 380 nm und 780 nm unter den Begriff Licht. In der Praxis sind die Grenzen allerdings nicht scharf gezogen und es wird auch noch in Bereichen größerer Wellenlängen (infrarot) und kleinerer Wellenlängen (ultraviolett) von Licht gesprochen. Im Folgenden sei mit Licht genau jener Teil des elektromagnetischen Spektrums gemeint, der für die Photostromerzeugung ins organischen Solarzellen relevant ist (ca. 300 nm bis 900 nm).

Physikalisch lässt sich Licht im Rahmen der Strahlen-, bzw. der Wellenoptik beschreiben. Sind die Abmessung des betrachteten System sehr groß gegenüber der Wellenlänge des Lichtes, so kann dieses als Strahl beschrieben werden. Um Phänomene wie Streuung, Interferenz oder Polarisation zu verstehen, muss der Wellencharakter des Lichtes berücksichtigt werden. In der Wellenoptik wird Licht als hochfrequente Transversalwelle aufgefasst, deren Amplitude der Vektor des elektrischen-, bzw. magnetischen Feld ist. Zur Herleitung der Wellengleichung betrachten man zunächst die Maxwell-Gleichungen im ladungs-, und stromfreien Vakuum:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \quad (2.5)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.6)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.7)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (2.8)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit  $c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$  und dem Laplaceoperator  $\Delta = \vec{\nabla}^2 = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$ . Wendet man erneut die Operation  $\vec{\nabla} \times$  auf 2.7 an und setzt 2.8 ein erhält man unter der Ausnutzung von 2.6 die Wellengleichung, welche die Ausbreitung des zeitlich veränderten E-Feldes, bzw. B-Feldes, im Vakuum beschreibt [54]:

$$\Delta \vec{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (2.9)$$

Betrachtet man nun die Lichtausbreitung in Materie, so müssen die Gleichungen 2.6 bis 2.9 entsprechend modifiziert werden. In einem Festkörper finden sich eine Vielzahl von Ladungen die ohne äußere Einwirkungen in einer bestimmten Verteilung vorliegen. Durch ein äußeres elektromagnetisches Feld (wie z. B. Licht) können diese Ladungen verschoben werden. Diese Auslenkung führt zu einer effektiven Polarisierungsdichte im Material:

$$\rho_{\text{pol}} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{P} \quad (2.10)$$

mit der Polarisation  $\vec{P}$ :

$$\vec{P} = \chi \epsilon_0 \vec{E} \quad (2.11)$$

$\chi = 1 + \epsilon_r$  ist die dielektrische Suszeptibilität und gibt an, wie stark sich ein Material bei gegebenem elektrischen Feld polarisieren lässt. Anhand dieser Größen lässt sich die dielektrische Verschiebung definieren:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.12)$$

Durch die Einführung einer Raumladung  $\rho$  und der Berücksichtigung von Polarisierungs-, bzw. Magnetisierungseffekten lassen sich die Gleichungen 2.6 und 2.8 vom Vakuum auf Festkörper erweitern:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad (2.13)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{1}{c^2} \left( \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \right) \quad (2.14)$$

Dabei ist  $\vec{H}$  die magnetische Feldstärke und  $\vec{j}$  die Stromdichte.

Die Wellengleichungen für ein zeitlich variierendes E- bzw. B-Feld in Materie kann aus den erweiterten Maxwellgleichung analog zur Wellengleichung im Vakuum (Gleichung 2.9) gefunden werden. Neben der dielektrischen kann auch eine magnetische Polarisation im Material erfolgen. In den meisten Fällen ist diese aber nur von sehr geringer Bedeutung, weshalb im Folgenden  $\mu_r = 1 + \chi_r = 1$  angenommen wird [55].

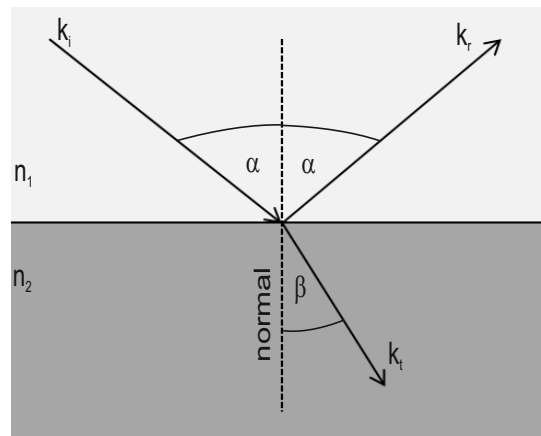
Organische Solarzellen sind Mehrschichtsysteme aus Materialien mit unterschiedlichen optischen Konstanten. Die Grenzflächen zwischen den einzelnen Schichten haben eine große Auswirkung auf das Licht, das sich innerhalb der Solarzelle ausbreitet.

Trifft Licht auf eine solche Grenzfläche, so wird ein Teil reflektiert und nur ein Teilstrahl propagiert im zweiten Medium weiter (Abbildung 2.10). Dabei spielt nicht nur der Einfallswinkel des Lichtes sowie die optischen Konstanten der verschiedenen beteiligten Materialien, sondern auch die Polarisation des Lichtstrahls eine Rolle. Da jede beliebig polarisierte Welle als Überlagerung zweier orthogonal schwingender, linear polarisierten Wellen darstellbar ist, bietet es sich an, p- und s-Polarisation getrennt voneinander zu behandeln. Die Transmissions- bzw. Reflexionskoeffizienten sind dann über die Fresnelgleichungen gegeben.

$$t_p = \frac{2n_1 \cos(\alpha)}{n_1 \cos(\alpha) + n_2 \cos(\beta)} \quad (2.15)$$

$$t_s = \frac{2n_1 \cos(\alpha)}{n_2 \cos(\alpha) + n_1 \cos(\beta)} \quad (2.16)$$

$$r_p = \frac{n_2 \cos(\alpha) - n_1 \cos(\beta)}{n_2 \cos(\alpha) + n_1 \cos(\beta)} \quad (2.17)$$



**Abbildung 2.10:** Schaubild zur Herleitung der Formeln für die Reflexionskoeffizienten  $r_p$  und  $r_s$ .

$$r_s = \frac{n_1 \cos(\alpha) - n_2 \cos(\beta)}{n_1 \cos(\alpha) + n_2 \cos(\beta)} \quad (2.18)$$

Hierbei sind  $n_1$  und  $n_2$  die komplexen Brechungsindizes der beiden Medien,  $\alpha$  ist der Einfallswinkel des Lichtes und  $\beta$  der Brechungswinkel in das zweite Medium (siehe Abbildung 2.10). Für einen bestimmten Winkel  $\alpha_B$  besitzt  $r_p$  einen Nulldurchgang, d. h. es wird nur s-polarisiertes Licht von der Grenzfläche reflektiert. Dieser Winkel heißt *Brewster-Winkel*.

Aus den Koeffizienten der Gleichungen 2.15-2.18 lassen sich nun die Reflexion bzw. die Transmission an der Grenzfläche bestimmen:

$$R_i = |r_i|^2; \quad (i = s, p) \quad (2.19)$$

$$T_i = 1 - |r_i|^2 = \frac{n_2 \cos(\alpha)}{n_1 \cos(\beta)} |t_i|^2 \quad (2.20)$$

Unter der Annahme, dass an der Grenzfläche kein Licht absorbiert wird, gilt zudem  $1 = R_i + T_i$ . Für  $n_1 > n_2$  ergibt sich ein Sonderfall. Ab einem bestimmten Grenzwinkel  $\alpha_C$  werden die Amplitudenverhältnisse komplex und der zugehörige Brechungswinkel  $\beta$  beträgt  $90^\circ$ . Die Welle kann das optisch dichtere Medium nicht mehr verlassen (Totalreflexion).

Bisher wurden nur die Grenzflächen zweier Materialien betrachtet, nicht aber die Absorption innerhalb dieser. Das Lambert-Beersche Gesetz beschreibt die Abnahme der Intensität  $I$  eines Lichtstrahls beim Durchqueren eines Mediums:

$$I_x = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.21)$$

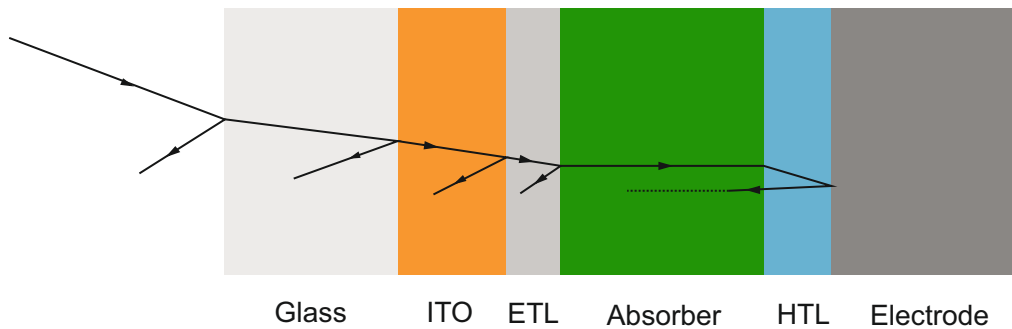
$I_0$  ist die Intensität des Lichtstrahls beim Eintritt in das Medium,  $x$  die zurückgelegte Strecke im Medium und  $\mu$  ist der Absorptionskoeffizient des Mediums. Der Absorptionskoeffizient ist proportional zum imaginären Teil des komplexen Brechungsindex, dem Extinktionskoeffizienten  $k$  des Mediums:

$$\mu = 2k \frac{\omega}{c} = k \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.22)$$

### Optische Verluste in organischen Solarzellen

Die optischen Verluste in einer organischen Solarzelle sind zum größten Teil Reflexionsverluste. Um in den Absorber zu gelangen, trifft das Licht zunächst auf das Substrat, meist Glas oder PET. Je nach Beleuchtungswinkel wird dort ein Teil des Lichtes reflektiert. Zur Vereinfachung der Überlegung wird von senkrechtem Einfall ausgegangen. Ferner befinde sich die Solarzelle an Luft ( $n = 1$ ). Die Reflexion am Luft-Glas-Übergang ergibt sich nach 2.19 zu  $R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}\right)^2 = \left(\frac{1 - 1,46}{1 + 1,46}\right)^2 = 0,035 = 3,5\%$ .  $n_1$  entspricht dabei dem Brechungsindex von Luft und  $n_2 = 1,46$  dem von Quarzglas [56]. Für schräge Einfallswinkel, wie sie in der Realität eher die Regel sind, steigt der Reflexionsverlust an der Luft-Substrat-Grenzfläche noch weiter an. Diese Rechnung lässt sich für jede weitere Grenzfläche in der Solarzelle (siehe Abbildung 2.11) durchführen. Dabei ist zu beachten, dass ein Teil des reflektierten Lichtes an der vorhergehenden Grenzfläche wieder reflektiert werden kann (z. B. kann der Strahl, der an der Grenzfläche Glas/ITO reflektiert wird an der Glas/Luft Grenzfläche erneut reflektiert werden). Das Licht, das in die aktive Schicht gelangt, kann dort absorbiert werden. Wie aber bereits in Abschnitt 2.3 erwähnt, können organische Halbleiter aufgrund ihrer geringen Mobilitäten nicht beliebig dick prozessiert werden ohne ihre Funktionalität einzubüßen. Von daher wird ein Teil des Lichtes transmittiert und erreicht die opake Rückelektrode wo es komplett reflektiert wird. Auf dem Rückweg passiert das Licht noch einmal alle Grenzflächen und wird dort zum Teil reflektiert, zum Teil transmittiert. Allerdings kann es nun auch noch einmal in der aktiven Schicht absorbiert werden. Im Falle einer semitransparenten Solarzelle wird an der Rückelektrode nur ein Teil des Lichtes reflektiert und somit die Chance auf eine erneute Absorption in der aktiven Schicht gesenkt. Allerdings kann das Licht hier auch durch den Rückkontakt (d. h. in Abbildung 2.11 von rechts) in die Zelle einfallen.

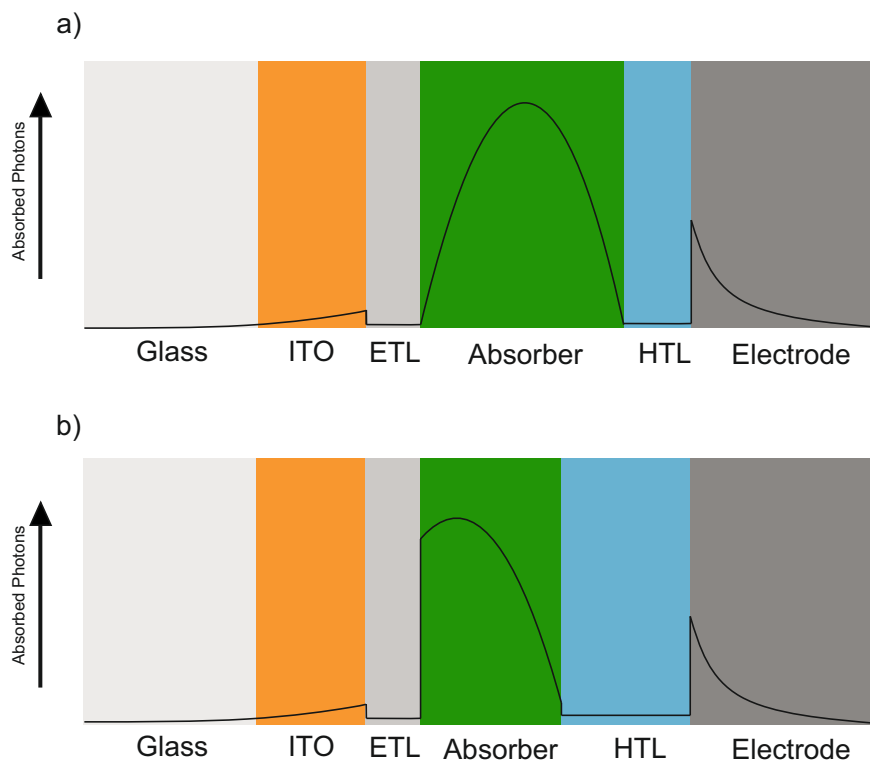
Neben den Verlusten durch Reflexion an den Grenzschichten kommt hinzu, dass die Transportschichten, die transparente Elektrode (oder Elektroden für semitransparente Bauteile) und das Substrat auch Licht absorbieren können. Die Absorption von Licht in Bereichen der Solarzelle, die nicht zum Photostrom beitragen, nennt man parasitäre Absorption.



**Abbildung 2.11:** Lichtweg in einer organischen Solarzelle ohne Berücksichtigung von Interferenzeffekten.

Die verschiedenen Schichten einer organischen Solarzelle sind meist nur wenige 10 bis wenige 100 nm dick. Damit liegen die Schichtdicken im Bereich der Wellenlänge des einfallenden Lichtes wodurch sog. Dünnschichtinterferenzen im Bauteil entstehen. An jeder Grenzschicht und insbesondere an der

opaken Rückelektrode wird das einfallende Licht reflektiert. Durch die Überlagerung der einfallenden und der reflektierten Welle entsteht durch konstruktive und destruktive Interferenz ein optisches Feld in der Solarzelle welches deren räumliches Absorptionsprofil maßgeblich beeinflusst (Abbildung 2.12). Idealerweise weist das entstandene Absorptionsprofil ein Maximum möglichst mittig im Absorber auf. Eine Verschiebung des Maximums zu den Rändern des Absorbers wirkt sich nicht nur schlecht auf die Anzahl der in ihm absorbierten Photonen aus, sondern senkt auch den Füllfaktor der Solarzelle [57]. Ändert man die Dicke einer Transportschicht, so lässt sich das Maximum ebenfalls verschieben. Das Einbringen solcher optischen Abstandshalter (engl. *Optical Spacer*) ist immer dann von Vorteil, wenn der Absorber wenig Spielraum für Schichtdickenvariation aufweist [58].



**Abbildung 2.12:** Räumliches Absorptionsprofil innerhalb einer organischen Solarzelle. (a) Das Maximum der Absorption liegt mittig innerhalb des Absorbers. (b) Durch eine ungünstige Wahl der Schichtdicken kann das Absorptionsmaximum aus dem Absorber herausgeschoben werden.

## Methoden des Lichtmanagements

Ziel des Lichtmanagements ist es, die im vorhergehenden Abschnitt genannten Verluste so klein wie möglich zu halten. Die wichtigste Kenngröße ist hierbei die Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$ , die proportional zur Anzahl der absorbierten Photonen in der aktiven Schicht ist. Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über die verschiedenen Ansätze, die im Rahmen des Lichtmanagements verfolgt werden.

Die wohl einfachste, aber dennoch sehr effektive Methode die, Lichteinkopplung zu erhöhen ist das Optimieren des Absorptionsprofils im Bauteil. Hierzu wird lediglich der Einfluss der Absorberschichtdicke auf den Photostrom untersucht. Experimentell lässt sich dies z. B. durch eine keilförmige Absorberschicht

realisieren [59]. Auch Transportschichten können keilförmig appliziert werden. Kennt man die optischen Konstanten aller Schichten des Bauteils, lässt sich die optimale Schichtdicken-Konfiguration auch per optischer Simulation ermitteln.

Neben einer optimalen Anpassung der verschiedenen Schichtdicken, lässt sich die Absorption in der Solarzelle auch durch spezielle Schichten zur Lichteinkopplung erhöhen. Durch das Aufbringen von Mikrolinsen auf der dem Licht zugewandten Seite lässt sich das einfallende Licht bündeln und in eine bestimmte Richtung lenken. So gelangt auch Licht in den Absorber, das aufgrund seines Beleuchtungswinkels ohne Mikrolinsen am Glas reflektiert worden wäre [60, 61]. Gleichzeitig wird das Licht durch die Linsen gerichtet, wodurch sich weitere Möglichkeiten des Lichtmanagements ergeben. Beispielsweise wurden Mikrolinsen mit kleinen Spiegeln, die im Fokuspunkt der Linse eine Öffnung aufweisen kombiniert, wodurch das Licht nach der Reflexion am Rückkontakt weiter im Bauteil gehalten wurde [62].

Um die Reflexionsverluste am Luft-Substrat-Übergang zu reduzieren werden Anti-Reflexionsschichten eingesetzt. Übliche Anti-Reflexbeschichtungen bestehen aus einer planaren Schicht, deren Brechungsindex und Dicke derart gewählt werden, dass sich die einfallende und die auslaufende Welle am Luft-Antireflexschicht-Übergang gegenseitig aufheben (destruktive Interferenz). Häufig wird hierzu Magnesiumfluorid ( $n = 1,34$ ), oder nanoporöse Polymerschichten verwendet [63]. Ebenfalls kommen biomimetrische Strukturen, wie z. B. die Oberfläche von Mottenaugen (engl. *Moth Eye*) oder von Rosenblüten zum Einsatz [64, 65]. Neben der Verbesserung der optischen Eigenschaften weisen diese Strukturen oft noch zusätzliche Funktionen auf. So wurden mittlerweile biomimetrische Einkoppelstrukturen realisiert, die stark wasserabweisend oder selbstreinigend sind [66–68]. Aber auch zufällige Nanostrukturen können Anti-Reflexions-Eigenschaften aufweisen [69]. Es konnte sogar gezeigt werden, dass zufällige Strukturen ebenso gut zur Lichteinkopplung geeignet sind wie periodische Strukturen [70].

Ein weiterer Ansatz ist das Strukturieren der einzelnen Schichten der Solarzelle selbst. In den meisten Fällen wird die Struktur dabei in eine der Transportschichten geprägt [71–73]. Besonders effektiv, aber auch technisch aufwendig, gestaltet sich eine Strukturierung der Transportschicht zwischen Absorber und dem opaken Rückkontakt, da neben dem Einkoppeleffekt der Struktur auch die diffuse Reflexion der aufgerauten Elektrode hinzukommt [74].

Im Rahmen dieses Ansatzes lässt sich die rückseitige Elektrode semitransparenter Solarzellen so strukturieren, dass sie als selektiver Spiegel wirkt [75]. Ebenso konnte sich durch eine geeignete Strukturierung der Elektroden das einfallende Licht wie in einem Wellenleiter, durch interne Totalreflexion in der Solarzelle eingefangen und so ihr Wirkungsgrad gesteigert werden [76].

Durch Einbringen von metallischen Nanopartikeln in die aktive Schicht bzw. an den Transportschicht-Absorber-Grenzschichten einer Solarzelle lässt sich ebenfalls die Absorption und damit der Photostrom steigern [77]. Die freien Ladungsträger in diesen Partikeln können durch einfallendes Licht zum Schwingen angeregt werden und erzeugen so eine starke Erhöhung des elektrischen Feldes in ihrer unmittelbaren Nähe, wodurch in diesem Bereich die Absorption steigt [78, 79]. Diese quantisierten Schwingungen der Ladungsträger bezeichnet man als Plasmonen. Je nach Ausdehnung unterscheidet man Partikel- oder Oberflächenplasmonen. Neben diesem plasmonischen Effekt steigt die Absorption auch durch die diffuse Streuung an den metallischen Nanopartikeln [80, 81]. Insbesondere für die Lichteinkopplung in organische Tandemsolarzellen ist die Plasmonik von Interesse, da sich metallische Nanopartikel gut in die Rekombinationszone (vergleiche Abschnitt 2.3) einbringen lassen [51].

Einer der in dieser Arbeit verfolgten Ansätze ist das Einbringen von Streupartikeln in die Transportschichten. Hierbei wird allerdings nicht auf die plasmonische Anregungen abgezielt, sondern in erster Linie um diffuse Streuung des Lichtes in der Solarzelle durch die Partikel ausgenutzt [82]. Dadurch wird nicht nur

der Weg des Lichtes durch die aktive Schicht verlängert und so die Absorption gesteigert, sondern zudem werden die Dünnschicht-Interferenzen im Bauteil unterdrückt. Solche Streupartikel lassen sich prinzipiell überall an oder in einer Solarzelle anbringen. So wurden Streuschichten untersucht, die direkt auf dem Substrat oder der semitransparenten Topelektrode aufgebracht wurden [83]. Ebenso wurden erfolgreich Streupartikel in den Absorber integriert [84].

## Streuung von Licht an sphärischen Partikeln

Trifft Licht auf Materie, so kann es absorbiert, reflektiert oder transmittiert werden. Wird Licht absorbiert und dann in eine andere Richtung wieder emittiert, so spricht man von Streuung [85]. Analog zur Stoßvorgängen in der klassischen Mechanik unterscheidet man zwischen elastischer und inelastischer Streuung. Findet kein Energieübertrag zwischen Licht und Materie statt, d. h. ändert sich die Frequenz während des Streuvorgangs nicht, spricht man von elastischer Streuung, im anderen Fall von inelastischer Streuung. In dieser Arbeit wird speziell die Streuung von Licht an sphärischen Partikeln diskutiert werden. Je nach Größe der Streupartikel unterscheidet man zwischen Mie- und Rayleigh-Streuung [86].

Die Mie-Theorie ist die exakte Lösung der Maxwellgleichung für die Streuung einer elektromagnetischen Welle an einem sphärischen Partikel beliebiger Größe [87, 88]. Die einfallende Welle sowie das gestreute elektromagnetische Feld werden mittels sphärischer Wellenfunktionen beschrieben. Diese sind mathematisch sehr aufwendig, weshalb auf eine Herleitung des Formalismus verzichtet wird [87]. Für die Intensität der gestreuten Welle ergibt sich:

$$I = \frac{I_0 \lambda^2}{8\pi^2 R^2} \cdot (I_1 + I_2) \quad (2.23)$$

$R$  ist die Entfernung der Welle zum Streuzentrum und  $I_0$  die Intensität der einfallenden Welle.  $I_1$  und  $I_2$  sind die Intensitäten der Wellen, die senkrecht bzw. parallel zur Ebene der einfallenden und gestreuten Welle schwingt. Sie werden durch Legendre-Polynome und Riccati-Besselfunktion beschrieben und hängen stark vom Brechungsindex und dem Durchmesser  $d$  der Streupartikel ab. Zudem spielt der Einfallswinkel der einlaufenden Welle eine Rolle [89]. Im Grenzfall  $\lambda = d$  tritt an den Partikeln konstruktive und destruktive Interferenz auf [90]. Prinzipiell gilt die Mie-Theorie für Streupartikel aller Größen. Für sehr kleine Partikel lässt sich die Streuung jedoch sehr gut durch die Rayleigh-Approximation der Mie-Theorie beschreiben. Streuung an sehr große Partikeln lässt sich gut durch die klassische Brechung an Kugel beschreiben. Daher wird mit Mie-Streuung üblicherweise Streuung an Partikeln beschrieben, deren Durchmesser im Bereich der Wellenlänge der gestreuten Welle liegt.

Fast 40 Jahre vor Gustav Mie's Formulierung seiner Streutheorie, veröffentlichte John W. Strutt (3. Baron Rayleigh) einen Aufsatz zur Streuung von Licht an kleinen Partikeln [91]. Demzufolge induziert elektromagnetische Strahlung in den Partikeln Dipolmomente, durch deren Schwingung eine Sekundärwelle ausgesendet wird [92]. Diese besitzt die gleiche Frequenz wie die einfallende Welle und ihre Intensität lässt sich wie folgt berechnen.

$$I = 8\pi^4 \left(\frac{d}{2}\right)^6 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1}\right)^2 \cdot \frac{1 + \cos^2(\theta)}{R^2 \lambda^4} \cdot I_0 \quad (2.24)$$

Dabei ist  $\theta$  der Streuwinkel,  $n$  der Brechungsindex und  $d$  der Durchmesser der Partikel. Aus der Gleichung wird ersichtlich, dass kurzwelliges Licht stärker gestreut wird als langwelliges. Durch dieses Phänomen

konnte erstmal das Entstehen des blauen Himmels erklärt werden [93]. Zwanzig Jahre später gelang es dem Sohn Rayleigh's das Himmelblau künstlich durch Streueffekte zu erzeugen [94].

Fällt Licht auf eine Flüssigkeit oder ein Gas, in dem kleine Schwebeteilchen suspensiert sind, so wird es aufgrund der Mie-Streuung in alle Richtung gestreut. Dieser Effekt ist nach seinem Entdecker John Tyndall benannt [95]. Prominente Beispiele für den Tyndall-Effekt sind Sonnenstrahlen, die auf Dunst oder Nebel treffen, und die weiße Farbe von Milch aufgrund der im Wasser vorhandenen "Fetttröpfchen". Auch Menschen mit blauen oder grünen Augen verdanken ihre Augenfarbe dem Tyndall-Effekt.



## 3 Charakterisierungsmethoden

Zur Untersuchung der in der Arbeit behandelten Bauteile sind oftmals eine Vielzahl verschiedenster Charakterisierungsmethoden notwendig, die in diesem Kapitel vorgestellt werden. In 3.1 und 3.2 wird zunächst auf die elektrische Charakterisierung eingegangen, die in 3.3 um eine Variable, den Einfallswinkel des Lichtes, erweitert wird. Anschließend wird in 3.4 die Messung der Austrittsarbeit erläutert. Die Abschnitte 3.5 und 3.6 beschäftigen sich mit optischen Charakterisierungsmethoden. Die bildgebenden Verfahren werden in 3.7 beschrieben. 3.8 beschäftigt sich mit der optischen Simulation, die in dieser Arbeit verwendet wurde.

### 3.1 Messung der Stromdichte-Spannungs-Kennlinien

Mit einer Messung der Stromdichte-Spannungs-Kennlinie unter Beleuchtung lassen sich die Kenngrößen einer Solarzelle (siehe 2.3) ermitteln. Als Beleuchtungsquelle dient ein sowohl spektral, als auch über eine Referenzzelle überwachter Oriel 300 W Solarsimulator. Während der Messung wird die Solarzelle über einen Messhalter kontaktiert. Die Kennlinien werden über eine Source-Measurement-Unit 238 (Keithley) aufgenommen, die sowohl als Spannungsquelle dient, als auch den durch die Solarzelle gelieferten Strom misst. Aus den erhaltenen J-U-Kennlinien können die Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$ , die Leerlaufspannung  $U_{OC}$ , der Füllfaktor FF als auch die der Wirkungsgrad  $\eta$  der Solarzelle bestimmt werden. Ebenso der maximale Leistungspunkt (engl. *Maximum Power Point*, *MPP*), also der Punkt an dem das Produkt aus Strom und Spannung ein Maximum aufweist, kann der Messung entnommen werden. Um Aufschluss über mögliche Verluste durch Rekombination in der Zelle zu erhalten, wird ebenso die Dunkelkennlinie, d. h. die Kennlinie ohne Beleuchtung aufgenommen. Da unverkapselte organische Solarzellen sehr empfindlich auf Sauerstoff und Luftfeuchte reagieren können, findet die Messung in einer Glovebox unter Schutzatmosphäre statt.

### 3.2 Messung der externen Quanteneffizienz

Die aus der Stromdichte-Spannungs-Kennlinie ermittelte Photostromdichte verhält sich zwar in guter Näherung proportional zur Menge aller absorbierten Photonen, enthält aber keine Information über deren spektrale Verteilung. Die externe Quanteneffizienz (EQE) gibt an, welcher Teil der auf das Bauteil treffenden Photonen tatsächlich zur Stromgeneration beitragen. Berechnen lässt sich die EQE aus dem Verhältnis der zum Photostrom beitragenden Elektronen  $N_e$  und der Anzahl einfallenden Photonen  $N_\nu$ .

$$EQE(\lambda) = \frac{N_e}{N_\nu} \quad (3.1)$$

Als Leuchtquelle dient eine Xenon-Dampflampe. Über einen Gittermonochromator werden die einzelnen Wellenlängen selektiert. Der Lichtstrahl wird durch eine rotierende Lochblende (engl. Chopper) zerteilt und

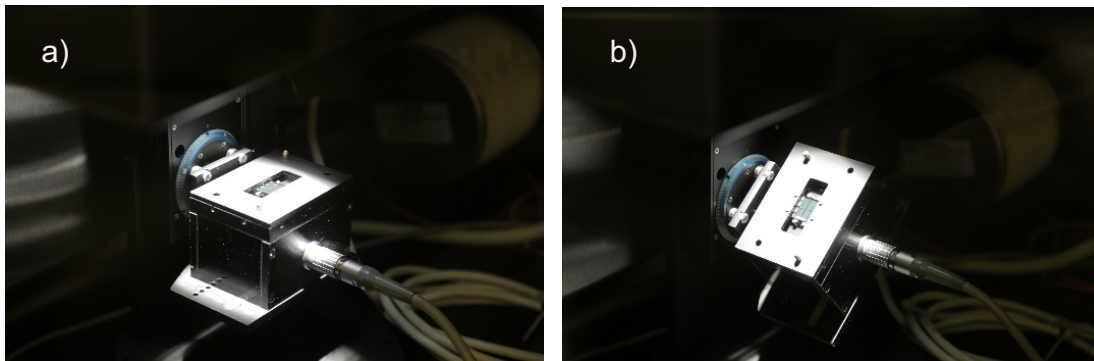
die Messsignale per *Lock-In* Technik ausgewertet um Einflüsse von Fremdlichtquellen zu minimieren und somit das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Gewichtet man die EQE mit der spektralen Verteilung des einfallenden Lichtes, lässt sich durch Integration die Kurzschlussstromdichte berechnen. In der Regel wird dafür das AM1.5 Spektrum verwendet.

$$j_{SC} = \frac{e}{h \cdot c_0} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} EQE(\lambda) \cdot E_{AM1.5,\lambda}(\lambda) \cdot \lambda d\lambda \quad (3.2)$$

Hierbei ist  $e$  die Elementarladung,  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum und  $c_0$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.

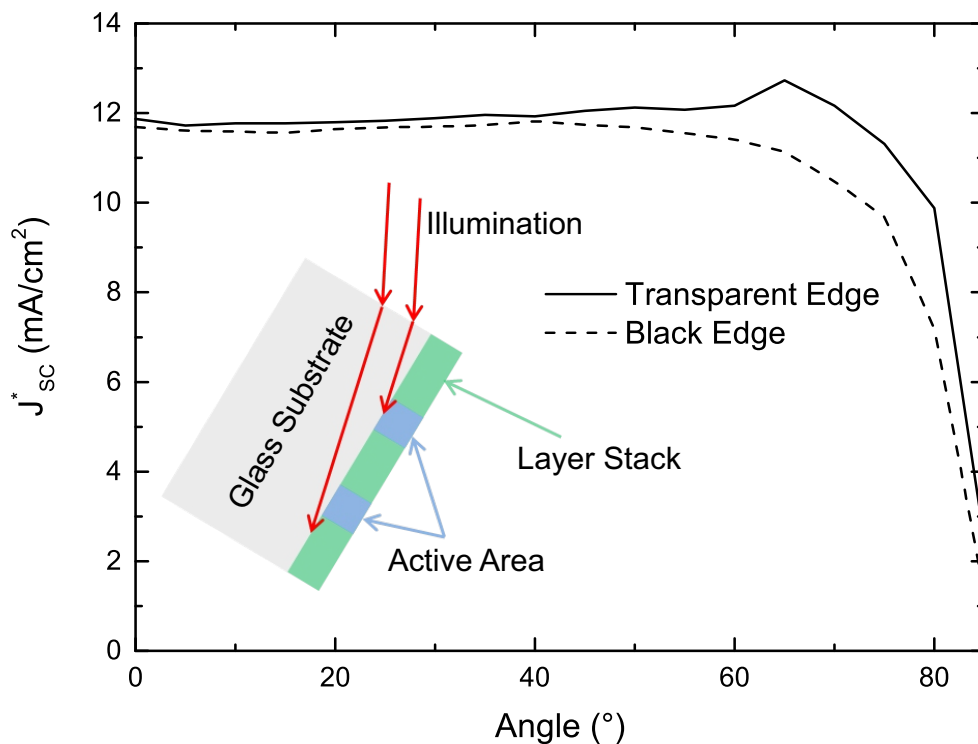
Die Messung der EQE von Tandemsolarzellen gestaltet sich deutlich aufwendiger, da die zwei integrierten Einzelsolarzellen unterschiedlich auf die monochromatische Bestrahlung reagieren. Insbesondere bei Hetero-Tandemsolarzellen (vergleiche 2.3) stellt die monochromatische Bestrahlung ein Problem dar, da hierbei stets in einer der beiden Subzellen ein geringerer Photostrom generiert wird und diese somit den Gesamtstrom limitiert. Zur Lösung dieser Probleme greift man auf eine geeignet gewählte Grundbeleuchtung (sog. Bias-Beleuchtung) zurück, die die sperrende Subzelle sättigt. Eine andere Möglichkeit liegt darin, die Tandemsolarzelle so zu fertigen, dass beide Subzellen separat vermessen werden können. Dies kann z. B. durch eine sog. 3-Terminal Architektur realisiert werden.

### 3.3 Winkelabhängige Messungen



**Abbildung 3.1:** Probenhalter für winkelabhängigen Charakterisierung von Solarzellen bei (a) senkrechtem und (b) schrägem Lichteinfall.

Um den Einfluss des Einstrahlwinkels auf die Kenngrößen einer Solarzelle untersuchen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein drehbarer Messhalter entwickelt (Abbildung 3.1). Die untersuchten Solarzellen werden direkt auf der Rotationsachse angebracht, um während der Messung eine Änderung ihrer Position zu verhindern. Um Verschattungen durch den Halter zu vermeiden, die bei größeren Winkeln auftreten können, werden die Solarzellen nur an den Seiten senkrecht zur Drehachse gehalten (Abbildung 3.1). Vor der Messung ist es daher wichtig, die Kanten des Substrates zu schwärzen, da über diese sonst Licht in die aktive Fläche eingekoppelt wird (siehe Abbildung 3.2). Dazu wird schwarzes Klebeband oder schwarzer Nagellack verwendet.



**Abbildung 3.2:** Einfluss der Lichteinkopplung über die Substratkanten auf die winkelaufgelösten effektive Kurzschlussstromdichte.

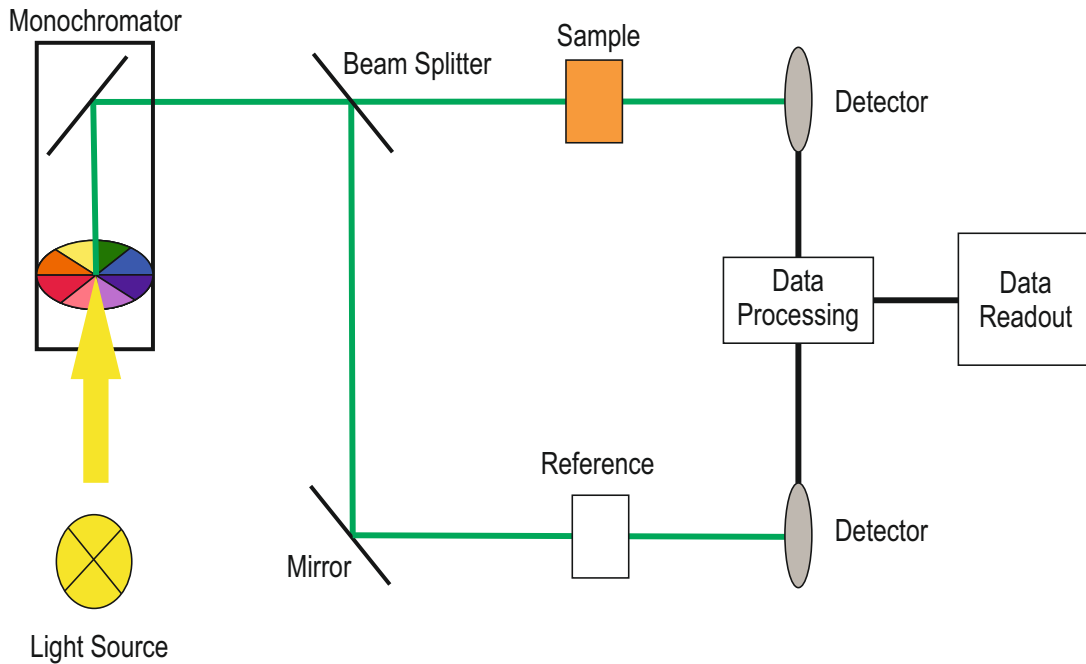
### 3.4 PESA

Die Photoelektronenspektroskopie an Luft (engl. *Photoelectron Yield Spectroscopy in Air*, PESA) beruht auf dem äußeren Photoeffekt. Mittels UV-Strahlung werden Elektronen aus der Probe herausgelöst und zu einer Kathode geführt. Eine Messung der kinetischen Energie der Elektronen erlaubt Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung und die elektronischen Eigenschaften (z. B. die Austrittsarbeit) des untersuchten Materials. Um die Elektronen zu detektieren muss die Messung allerdings im Hochvakuum stattfinden. Das in dieser Arbeit verwendete AC-2 der Firma Riken Keiki detektiert keine freien Elektronen, sondern stattdessen ionisierten Sauerstoff. Auf diese Weise wird für die Messung kein Vakuum benötigt, was die Messung erheblich vereinfacht und beschleunigt. Zusätzlich wird eine Messung an Luft den realen Arbeitsbedingungen einer Solarzelle gerecht, da diese, außer bei einem evt. Einsatz im Weltraum, nicht im Vakuum zum Einsatz kommen.

### 3.5 UV-VIS Spektrometer

Der Wirkungsgrad einer Solarzelle hängt maßgeblich von der Anzahl der absorbierten Photonen ab. Diese lässt sich mit einem UV-VIS Spektrometer aus Transmissions- und Reflexionsmessungen über den Zusammenhang  $\text{Absorption} + \text{Transmission} + \text{Reflexion} = 1$  ermitteln. Die Transmission und die Reflexion setzen sich jeweils aus einem direkten und einem diffusen (Streulicht) Anteil zusammen, für deren Messung verschiedene Module benötigt werden. Das Funktionsprinzip der Messung, wie in Abbildung

3.3 schematisch dargestellt, ist allerdings bei allen Messungen das selbe. Das in der Quelle erzeugte Licht wird über einen Monochromator in die zur Messung benötigte Wellenlänge zerlegt und von dort auf einen Strahlteiler geleitet. Dieser teilt das Licht in einen Referenz- und einen Messstrahl auf. Nach dem *Lock-In* Verfahren werden nun alternierend die direkte Transmission der Probe und der Referenz gemessen und miteinander verglichen. Auf diese Weise ist es möglich Substrate oder Küvetten aus der Messung zu filtern. Der in Abbildung 3.3 gezeigte Aufbau eignet sich für die Messung der direkten Transmission und die daraus ableitbare Extinktion  $A_{\text{ext}} = \ln\left(\frac{1}{T_{\text{direct}}}\right)$  von Filmen und Lösungen.



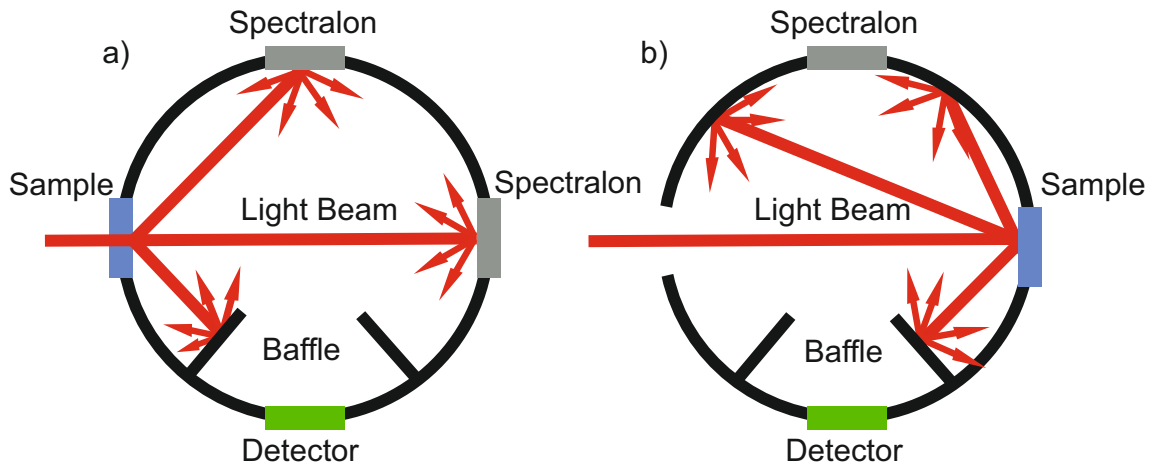
**Abbildung 3.3:** Schematischer Aufbau eines UV-VIS Spektrometers.

Zur Messung der diffusen Transmission und Reflexion wird eine Ulbricht-Kugel (U-Kugel) eingesetzt (siehe Abbildung 3.4). Die Innenwände einer U-Kugel sind mit stark diffus reflektierenden Materialien, meist Bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ ) oder auch optischem Polytetrafluorethylen (PTFE), beschichtet. Auf diese Weise wird durch diffuse Streuung das einfallende Licht gleichmäßig in der U-Kugel verteilt und bildet ein Lichtfeld, dessen Intensität vom Detektor gemessen wird. Damit der Detektor nur von indirekter Strahlung erreicht wird, befinden sich Trennwände (engl. *baffle*) zwischen Probenhaltern und dem Detektor.

Für eine Messung der Transmission wird die Probe am Eingang der U-Kugel befestigt, für eine Reflexionsmessung am Ausgang. Um einen optimalen Fokus auf die Probe zu gewährleisten wird je nach Platzierung der Probe eine geeignete Linse in den Strahlengang eingebaut. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Cary5000 der Firma Agilent verwendet.

### 3.6 Spektroskopische Ellipsometrie

Die spektroskopische Ellipsometrie (SE) ist eine nicht destruktive, kontaktlose Messmethode zur Untersuchung der optischen Eigenschaften von Dünnschichten. Mittels einer schnellen und unkomplizierten Auswertung lassen sich mit dem Messverfahren sowohl die Schichtdicke, als auch die Oberflächenrauheit eines Materials bestimmen. Durch eine genauere, deutlich komplexere, Auswertemethode lässt sich aus



**Abbildung 3.4:** Funktionsprinzip einer Ulbricht-Kugel für (a) eine Transmissions- und (b) eine Reflexionsmessung.

den Messdaten der komplexe Brechungsindex  $N(\lambda)$  bestimmen (siehe Kapitel 7). Dieser setzt sich aus dem Brechungsindex  $n(\lambda)$  und dem Extinktionskoeffizienten  $k(\lambda)$  zusammen [96,97].

$$N(\lambda) = n(\lambda) - ik(\lambda) \quad (3.3)$$

Unter der Annahme, dass für die magnetische Permeabilität  $\mu_r(\lambda) = 1$  gilt, ergibt sich zwischen der komplexen dielektrischen Funktion  $\epsilon_r$  und  $N(\lambda)$  der Zusammenhang:

$$N = \sqrt{\epsilon_r} = \sqrt{\epsilon_{1,r} - i\epsilon_{2,r}} \quad (3.4)$$

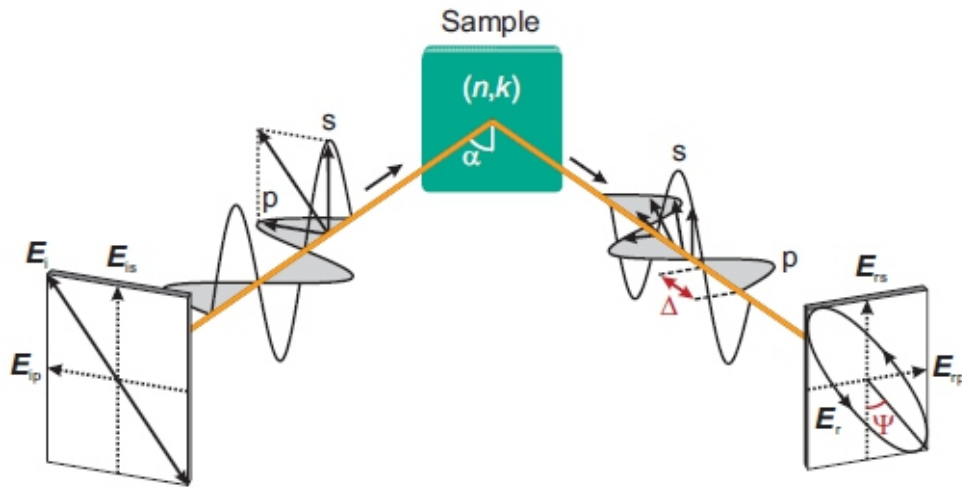
$\epsilon_{1,r}$  und  $\epsilon_{2,r}$ , bzw.  $n(\lambda)$  und  $k(\lambda)$  sind ihrerseits über die Kramers-Kronig Relation miteinander verknüpft.

$$n(E) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{E'k(E')}{E'^2 - E^2} dE' \quad (3.5)$$

Die ellipsometrischen Messungen in dieser Arbeit wurden mit einem *Variable Angle Spectrometric Ellipsometer* (VASE) der Firma J. A. Woolam mit einem Messbereich von 194 nm bis 2400 nm durchgeführt. Als Lichtquelle dient eine Xenon Dampflampe. Das Licht wird durch einen Monochromator geführt und gelangt daraufhin über eine Glasfaser in einen Polarisator. Das nun linear polarisierte Licht wird dann durch einen doppelbrechenden Kristall (Retarder) geleitet und durch die so erzeugte Phasenverschiebung zirkular polarisiert. Das Messprinzip ist in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt. Der Lichtstrahl trifft auf die Probe und wird reflektiert<sup>1</sup>. Das reflektierte Licht durchläuft nun den rotierenden Analysator (engl. *Rotating Analyzer Ellipsometrie*, RAE) und wird dann mit einer Photodiode detektiert.

Die Reflexion vollständig polarisierten Lichtes lässt sich über einen Vektor  $\vec{E}$  und eine Wechselwirkungsmatrix  $\hat{S}$  beschreiben [96]:

<sup>1</sup>Es sind mit diesem Aufbau auch ellipsometrische Messungen im Transmissionsmodus möglich. Diese wurden in dieser Arbeit aber nicht durchgeführt.



**Abbildung 3.5:** Schematische Darstellung des ellipsometrischen Messprinzips. Der einfallende Strahl  $\vec{E}_i$  mit wohl definiertem Polarisationszustand (hier linear polarisiert) wird an der Probe reflektiert. Aufgrund der verschiedenen Reflexionskoeffizienten für die p- und s-polarisierte Komponente ist der reflektierte Strahl elliptisch polarisiert. Aus [96].

$$\vec{E}_r = \hat{S}\vec{E}_i \quad (3.6)$$

Mit dem einfallenden Strahl  $\vec{E}_i$ , dem reflektierten Strahl  $\vec{E}_r$  und der Jones-Matrix  $\hat{S}$ .  $\hat{S}$  ist eine  $2 \times 2$ -Matrix der Form:

$$\hat{S} = \begin{bmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{bmatrix} \quad (3.7)$$

Im Falle optisch isotroper Materialien sind die nichtdiagonalen Elemente  $r_{ps}$  und  $r_{sp}$  gleich 0. Liegt keine vollständige Polarisation vor, so muss anstelle des Jones-Formalismus der deutlich aufwendigere Stokes-Formalismus zur Beschreibung der Polarisationszustände gewählt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich vollständig polarisierende Proben untersucht, weshalb auf eine Herleitung des Stokes-Formalismus verzichtet wird.

Aus der Änderung des Polarisationszustandes zwischen eingestrahlttem und reflektiertem Licht erhält man das Amplitudenverhältnis  $\Psi$  und die Phasenverschiebung  $\Delta$  durch die sich der komplexe ellipsometrische Parameter  $\rho$  beschreiben lässt.

$$\rho = \tan(\Psi)\exp(i\Delta) = \frac{r_p}{r_s} \quad (3.8)$$

$r_p$  und  $r_s$  sind die Reflexionskoeffizienten für die p- bzw. die s-polarisierte Komponente des auf die Probe fallenden Lichtes die bereits in Abschnitt 2.4 hergeleitet wurden.

Wie aus den Formeln 2.17 und 2.18 hervorgeht, hängen  $r_p$  und  $r_s$  und damit auch die Messgrößen  $\Psi$  und  $\Delta$  vom komplexen Brechungsindex bzw. der dielektrischen Funktion  $\epsilon$  des untersuchten Materials ab.

## 3.7 Bildgebende Messmethoden

### Auflichtmikroskopie

Mit der Auflichtmikroskopie lassen sich vergleichsweise schnell und unkompliziert mikroskopische Strukturen darstellen. Allerdings ist das Auflösungsvermögen durch die numerische Apertur und die Wellenlänge des verwendeten Lichtes auf ca 1  $\mu\text{m}$  beschränkt. Dennoch lassen sich Schichten hiermit gut auf grobe Defekte untersuchen oder die Abmessungen der aktiven Fläche kontrollieren. Für diese Arbeit stand ein Axioplan 2 der Firma Zeiss zur Verfügung. In diesem Mikroskop wird das Licht von oben durch ein Objektiv auf die Probe fokussiert und der reflektierte Strahl durch ein Okular per Auge detektiert oder von einer Kamera aufgenommen und auf dem Monitor wiedergegeben.

### Rasterelektronenmikroskopie

Da mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) die zu untersuchende Probe mit einem Elektronenstrahl und nicht mit sichtbarem Licht untersucht wird, ist die laterale Auflösung hier durch die Wellenlänge der Elektronen limitiert, wodurch Auflösungen im nm-Bereich möglich sind. Die Probe wird zunächst mit Silberleitlack oder leitfähigem Klebeband auf dem Probenhalter befestigt und daraufhin im Hochvakuum ( $< \approx 10^{-7}$  bar) mit einem niederenergetischen Elektronenstrahl abgerastert. Dadurch werden an der Probenoberfläche und, je nach Energie des Elektronenstrahls, auch innerhalb der Probe Sekundärelektronen erzeugt und detektiert. Je nach Anzahl der detektierten Sekundärelektronen wird dem Ort ihrer Erzeugung nun ein Grauwert zugeordnet und so eine Abbildung der untersuchten Probe erstellt. Das in dieser Arbeit verwendetet SUPRA 55VP der Firma Zeiss bietet neben dem Standard Inlens Detektor, der oberhalb der Probe installiert ist und somit in erster Linie Sekundärelektronen aus dem unmittelbaren Spotzentrum detektiert, noch einen SE2 Detektor, der leicht versetzt zur Probe installiert ist. Auf diese Weise lassen sich auch Sekundärelektronen detektieren, die durch Mehrfachstreuung entstehen und die Probe nicht direkt am Spotzentrum verlassen. Um Informationen über den Querschnitt von Schichtsystemen zu erhalten, wurden die Proben in flüssigem Stickstoff gebrochen. Durch eine Rotation des Probenhalters um 70° konnten die Bruchkanten ebenfalls mit dem REM untersucht werden. Da bei dieser Messung auch viele Sekundärelektronen nicht in der Nähe des Spotzentrums entstehen und den Inlens Detektor nicht erreichen, wurde für diese Messungen auch auf den SE2 Detektor zurückgegriffen.

### Rasterkraftmikroskopie

Ein Rasterkraftmikroskop (engl. *Atomic Force Mikroskop*, AFM) tastet die Probenoberfläche mittels einer kleinen Messspitze, die an einer Blattfeder (engl. *Cantilever*) befestigt ist, zeilenweise ab. Erfährt diese Nadel nun eine Auslenkung, z. B. infolge einer Unebenheit auf der Probenoberfläche, wird diese Auslenkung über kapazitive oder optische Sensoren detektiert. Auf diese Weise kann durch punktwises Aufzeichnen der Auslenkungen eine Abbildung der abgerasterten Oberfläche erzeugt werden. Für diese Arbeit wurde ein Dimension ICON der Firma Bruker im Kontakt Modus verwendet. In diesem Modus wird entweder die Auslenkung der Feder während des Abrasterns der Probe aufgezeichnet (engl. *Constant Height Modus*) oder aber die Kraft zwischen der Nadel und der Probenoberfläche konstant gehalten, sodass die Auslenkung des Cantilevers ebenfalls konstant bleibt (engl. *Constant Force Modus*). Ersterer Modus eignet sich gut für glatte Proben, da bei rauen Proben der Cantilever zu stark verbogen werden kann. Der *Constant Force Modus* eignet sich hingegen auch gut für raue Proben. Allerdings ist hier die Messzeit

deutlich höher, da die Position des Cantilevers über einen Regelungskreis gesteuert wird, welcher nur mit einer endlichen Geschwindigkeit operieren kann und daher die Messung verlangsamt.

## Konfokalmikroskopie

Ein Konfokalmikroskop funktioniert prinzipiell wie ein normales Lichtmikroskop, allerdings gelangt bei der Messung nur Licht aus dem Fokuspunkt auf den Detektor. Das Probenlicht wird zunächst über eine Lochblende (engl. *Pinhole*) fokussiert und gelangt über einen halbdurchlässigen Spiegel zur Probe. Bevor es in den Detektor gelangt passiert das Licht noch eine weitere Lochblende wodurch nur Licht aus der Fokusebene detektiert wird. Diese zweite Lochblende ist konfokal zum Beleuchtungspunkt auf der Probe. Für diese Arbeit wurde ein Sensofar "PLU neox 3D Optical Profiler" der Firma Sensofar-Tech, S.L. verwendet.

## 3.8 Optische Simulation

Um die Messwerte besser interpretieren zu können, wurden für diese Arbeit optische Simulationen durchgeführt. Insbesondere räumlich aufgelöste Absorptionsprofile und die Anzahl aller absorbierten Photonen im Absorber (das entspricht der Kurzschlussstromdichte bei einer internen Quanteneffizienz von 100%) sind hierbei von Interesse. Die optischen Simulationen<sup>2</sup> basieren auf der Transfer-Matrix-Methode (TFM Methode) und wurde am LTI entwickelt. [98, 99]

Als einziger experimenteller Eingabeparameter werden die optischen Konstanten der Materialien benötigt, welche mittels spektroskopischer Ellipsometrie bestimmt wurden. Weitere Eingabeparameter sind die Dicken der einzelnen Schichten sowie der Einfallswinkel und der spektrale Bereich der Beleuchtung. Nach der Simulation gibt das Programm das Absorptionsprofil, die Transmission, die Reflexion sowie die Absorption im gesamten Schichtstapel, als auch in den einzelnen Schichten aus. Mit dem Programm lassen sich sowohl opake, als auch semitransparente Einzel- und Tandemsolarzellen simulieren. Da die TFM Methode nur für Schichtstapel mit glatten Oberflächen nutzbar ist, konnten diese Simulationen nicht zur Untersuchung von Einkoppelstrukturen und Streuung verwendet werden.

---

<sup>2</sup>Die Simulationen aus den Abschnitten 4.1 und 4.3 wurden von Jan Mescher im Rahmen seiner Dissertation am LTI durchgeführt.



## 4 Winkelabhängige Absorption organischer Solarzellen

Dieses Kapitel behandelt den Einfluss des Beleuchtungswinkels auf die Kenngrößen organischer Solarzellen. Zunächst werden in 4.1 Solarzellen mit einer opaken Rückelektrode untersucht. In 4.2 wird diese Untersuchung auf semitransparente- und durch Einführung einer 3-Terminal Architektur in 4.3 auf Tandemsolarzellen erweitert. Abschnitt 4.4 beschäftigt sich mit Optimierungskonzepten für Tandemsolarzellen im Hinblick auf die Absorption von schräg einfallenden Licht.

### 4.1 Einzelsolarzellen

Solarzellen werden üblicherweise unter senkrechtem Lichteinfall charakterisiert. Unter realen Bedingungen trifft das Sonnenlicht allerdings schräg auf die Erdoberfläche auf. In vielen potentiellen Anwendungen der organischen Photovoltaik, wie z. B. die Integration von Solarzellen in Fassaden oder Fenster, ist eine Nachführung der Solarzellen nicht möglich. Daher ist die Absorption unter schrägem Lichteinfall ein wichtiges Kriterium zur Optimierung organischer Solarzellen.

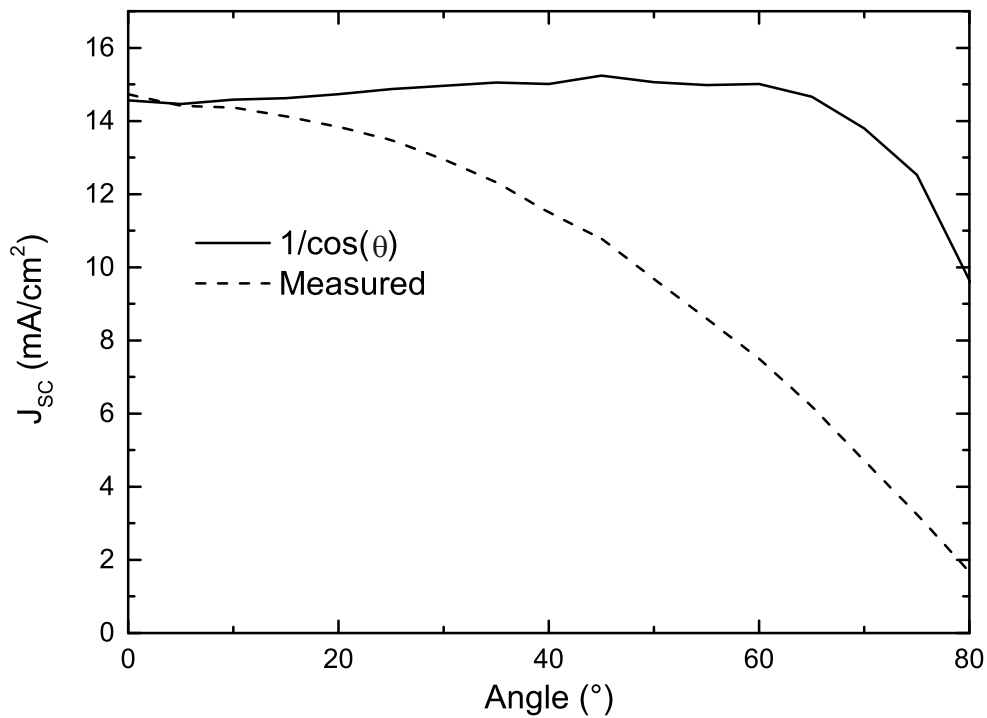
#### Herstellung der Solarzellen

Die in diesem Abschnitt untersuchten Solarzellen wurden in einer sog. invertierten Architektur gefertigt. In dieser Architektur dienen die transparente Elektrode, in diesem Fall Indiumzinnoxid (engl. *Indium Tin Oxide*, ITO), als Kathode und der opake Rückkontakt als Anode. Das verwendete Solarzellen-Layout wurde am LTI entwickelt und ist in zahlreichen Abschlussarbeiten beschrieben [18, 100, 101].

Zunächst wurde ITO beschichtetes Glas ( $d_{\text{ITO}} = 125 \text{ nm}$ ,  $R_{\square} \approx 13 \Omega/\square$ ) mittels Photolithographie und einem anschließenden Ätzprozesses in Salzsäure (engl. *Hydro Chloric Acid*, HCL) strukturiert. Nach dem Zuschneiden der Substrate mit einem Glasschneider wurden diese für je 10 Minuten in einem Ultraschallbad mit Aceton und anschließend mit Isopropanol gereinigt. Um eine Degradation der teilweise luftempfindlichen Materialien zu verhindern, wurden die weiteren Prozessschritte in einer Glovebox unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre durchgeführt. Die Prozessparameter sind in Tabelle A0.1 gegeben. Zunächst wurden Zinkoxid-Nanopartikel (ZnO-NP, 2,5 wt % in Isopropanol, Nanograde Ltd) als Elektronentransportschicht aufgeschleudert. Als Absorber wurden Poly[[2,6,0-4,8-di(5-ethylhexylthienyl)benzo[1,2-b;3,3-b]dithiophene][3- $\acute{C}$ uoro-2[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b] thiophenediyl]] (PBDTT-FTTE, Firma 1-Material, Produktname: PTB7-Th) und [6,6]-Phenyl- $\text{C}_{71}$ -Buttersäuremethylester (PC $_{71}$ BM, Firma Solenne, 99%) in ortho-Xylol (o-Xylol) gelöst und im Verhältnis 2:3 vermischt. Die Konzentration dieser Lösung wurde variiert um verschiedene Absorberschichtdicken zu erhalten. Je nach Konzentration wurde der Lösung zwischen 1,5 vol% und 2,5 vol% Anisaldehyd (AA) zugegeben, um die Trocknungskinetik zu optimieren [102]. Abschließend wurden 10 nm Molybdän(VI)-oxid ( $\text{MoO}_3$ ) als Löchertransportschicht und 100 nm Silber (Ag) als Topelektrode thermisch aufgedampft.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$  ist proportional zur Anzahl absorbierten Photonen in der aktiven Schicht und dient im Folgenden als Messgröße zur Untersuchung der winkelabhängigen Absorption einer Solarzelle. Die gestrichelten Linien in Abbildung 4.1 zeigt den typischen Verlauf der Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$  in Abhängigkeit des Beleuchtungswinkels  $\theta$ . Durch die Rotation der Probe verkleinert sich während der Messung die dem Licht zugewandte Solarzellenfläche. Als Folge dessen fällt  $J_{SC}(\theta)$  mit steigendem Beleuchtungswinkel proportional zu  $\cos(\theta)$  ab, da gilt  $J_{SC}(\theta) = \frac{J_{SC}(\theta)}{A(\theta)} = \frac{J_{SC}(0^\circ)}{A_0} \cdot \cos(\theta)$ . Dieses Absinken der Kurzschlussstromdichte basiert also nicht auf optischen Effekten, wie z. B. einer Änderung der optischen Feldverteilung in der Solarzelle (siehe Abschnitt 2.4), und kann daher auch nicht vermieden werden. Für eine einfachere Interpretation der Interferenzeffekte bietet es sich daher an, die Messwerte durch  $\cos(\theta)$  zu dividieren. Die so erhaltene effektive Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}^*(\theta)$  ist in den durchgezogenen Linien in Abbildung 4.1 dargestellt. Im Folgenden wird für die Diskussion der winkelabhängigen Kurzschlussstromdichte ausschließlich  $J_{SC}^*(\theta)$  verwendet.



**Abbildung 4.1:** Verlauf der Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$  (gestrichelte Linien) in Abhängigkeit des Beleuchtungswinkels  $\theta$ . Die durchgezogene Linie zeigt die auf die kleiner werdende dem Licht zugewandte Solarzellenfläche korrigierten Kurzschlussstromdichten.

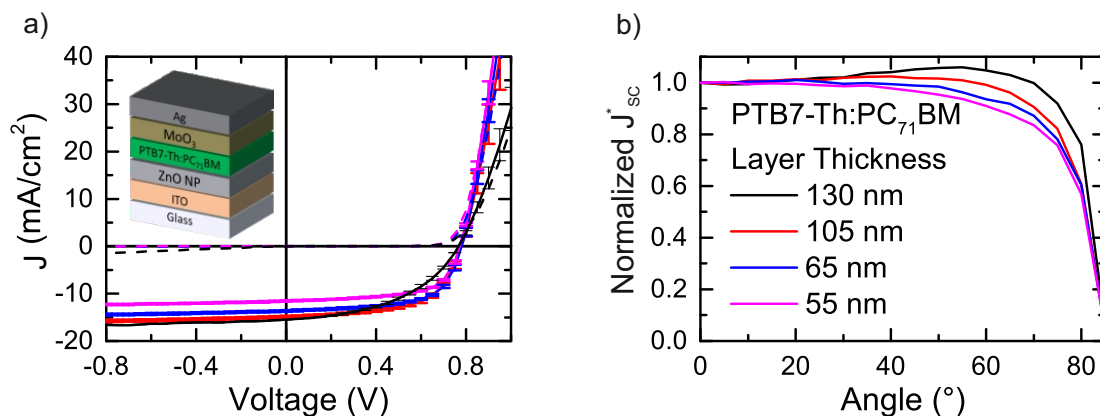
Zunächst wird der Einfluss der Absorberschichtdicke auf  $J_{SC}^*(\theta)$  untersucht. Abbildung 4.2a zeigt die J-U-Kennlinien der untersuchten Solarzellen. In Tabelle 4.1 sind die Kenngrößen der Solarzellen zusammengefasst. Die Kurzschlussstromdichte nimmt zu dicken Schichten aufgrund der steigenden Absorption zu, während der Füllfaktor leicht sinkt. Eine Ausnahme bildet hier die Solarzelle mit der 130 nm dicken Absorberschicht. Hier beobachtet man einen starken Einbruch des Füllfaktors aufgrund einer schlechteren Extraktion der Ladungsträger durch die dicke Schicht aufgrund der limitierenden Mobilität der BHJ. Interessanterweise nimmt  $J_{SC}$  zwischen 105 nm und 130 nm Absorberschichtdicke deutlich geringer zu als z. B. zwischen 55 nm und 65 nm. Dies liegt daran, dass in einem Dünnschichtsystem wie einer organischen

PTB7-Th:PC <sub>71</sub> BM Schichtdicke (nm)	J <sub>SC</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>OC</sub> (mV)	Füllfaktor (%)	Wirkungsgrad (%)
130 nm	15.5 ± 0.5	766 ± 1	46 ± 1.5	5.5 ± 0.2
105 nm	14.9 ± 0.2	778 ± 7	60.1 ± 1.3	7.0 ± 0.4
65 nm	13.6 ± 0.2	780 ± 5	63 ± 0.2	6.7 ± 0.1
55 nm	11.6 ± 0.2	771 ± 2	64 ± 0.3	5.7 ± 0.1

**Tabelle 4.1:** Kenngrößen der PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM-Solarzellen mit verschiedenen Absorberschichtdicken.

Solarzelle die Absorption nicht linear mit der Schichtdicke des Absorbers ansteigt, sondern maßgeblich durch Dünnschichtinterferenzen beeinflusst wird [59].

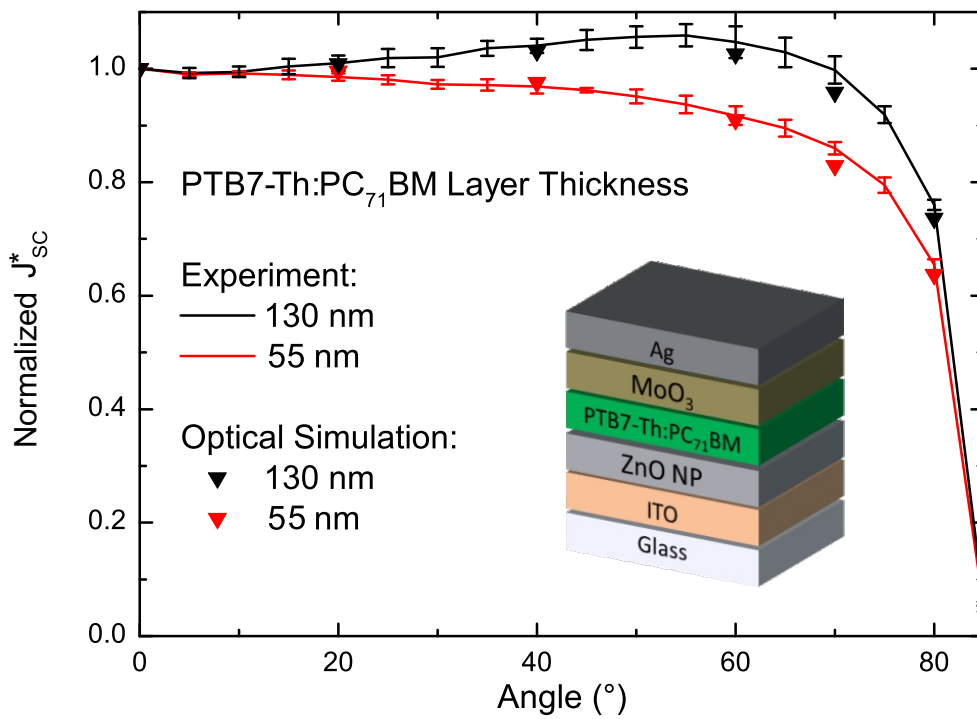
Da für einen Vergleich von  $J_{SC}^*(\theta)$  für die verschiedenen Absorberschichtdicken die Form der Kurve entscheidend ist und nicht die absoluten Werte, bietet es sich an, die Messwerte auf  $J_{SC}^*(0^\circ)$  zu normieren (Abbildung 4.2b). Für kleine Beleuchtungswinkel zeigt sich kein großer Einfluss der Absorberschichtdicke auf  $J_{SC}^*(\theta)$ . Ab ca.  $30^\circ$  steigt  $J_{SC}^*(\theta)$  für die Zellen mit der 130 nm und der 105 nm Absorberschicht für größer werdende  $\theta$  an, während für die dünneren Schichten (55 nm und 65 nm) ein Abfall von  $J^*$  beobachtet wird.



**Abbildung 4.2:** (a) J-U-Charakteristik von PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM Solarzellen mit verschiedenen Absorberschichtdicken. (b) Die zugehörige normierte effektive Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}^*$  in Abhängigkeit des Beleuchtungswinkels  $\theta$ .

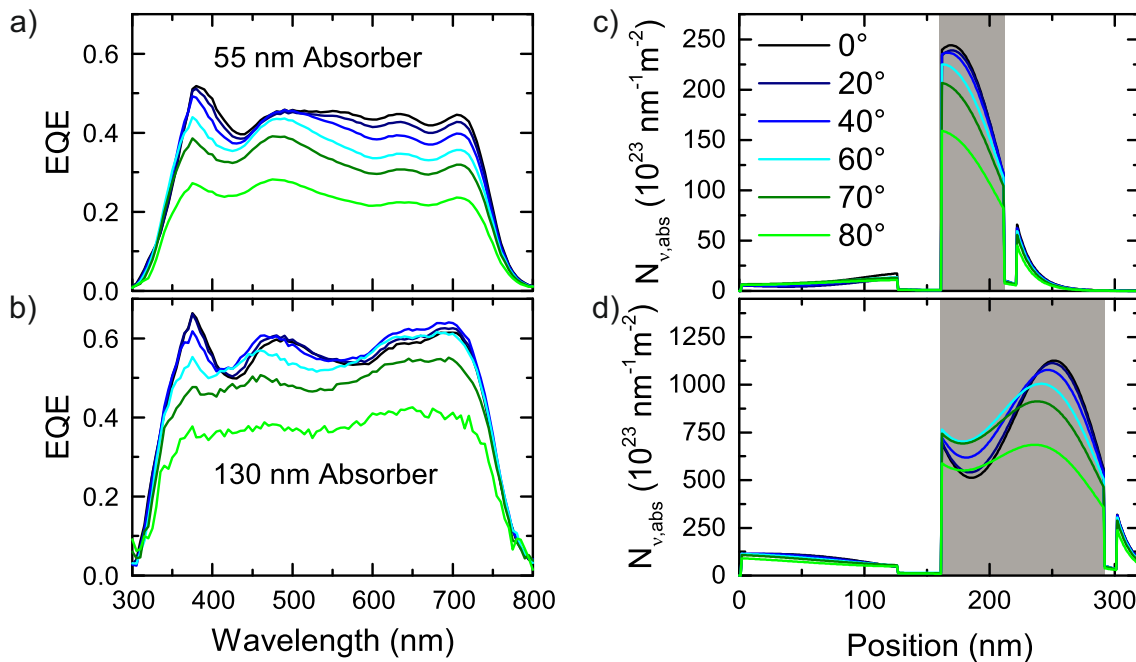
Um ein tieferes Verständnis für die optischen Prozesse innerhalb der Solarzelle und damit für den Ursprung des Verlaufes von  $J_{SC}^*(\theta)$  zu erhalten, wurden optische Simulationen durchgeführt. Abbildung 4.3 zeigt einen Vergleich der aus der optischen Simulation entnommenen normierten Anzahl der absorbierten Photonen  $N_{\nu,abs}$  in der PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM-Schicht und der normierten effektiven Kurzschlussstromdichte in Abhängigkeit des Beleuchtungswinkels. Da die größten Unterschiede im Verlauf von  $J_{SC}^*(\theta)$  bei 55 nm, bzw. 130 nm Absorberschichtdicke beobachtet werden, wird im Folgenden die Diskussion der Ergebnisse auf diese beiden Schichtdicken beschränkt.

Bisher wurden alle Messungen unter einem Sonnensimulator und somit unter Weißlicht-Beleuchtung, durchgeführt. Eine Messung der winkelaufgelösten externen Quanteneffizienz erlaubt einen Einblick in die spektralen Veränderungen im Absorptionsverhalten der untersuchten Solarzelle. Der im Rahmen dieser Arbeit konstruierte Halter zur winkelabhängigen Charakterisierung von Solarzellen (siehe Abschnitt 3.3) lässt sich ebenfalls zur Messung der EQE nutzen. So konnten die J-U-Kennlinie,  $J_{SC}^*(\theta)$  und  $EQE(\theta)$  an einer Zelle gemessen werden, ohne diese aus dem Messhalter nehmen zu müssen. Wie in Abbildung 4.4a



**Abbildung 4.3:** Normierte Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$  in Abhängigkeit des Beleuchtungswinkels  $\theta$  für verschiedene Absorberschichtdicken. Die experimentellen Daten (durchgezogene Linien) stimmen sehr gut mit der optischen Simulation (Dreiecke) überein.

und b ersichtlich, offenbart die winkelaufgelöste EQE den Ursprung des Anstieges, bzw. des Abfalls von  $J_{SC}^*(\theta)$ . Für die dünne Absorberschicht sinkt die EQE mit steigendem Beleuchtungswinkel. Zusätzlich beobachtet man eine leichte Blauverschiebung des EQE-Spektrums. Die EQE der Solarzellen mit dickerer Absorberschicht weist ein prinzipiell ähnliches Verhalten auf. Für Wellenlängen unterhalb von 600 nm beobachtet man ebenfalls eine Blauverschiebung. Im Gegenteil zur dünnen Schicht fällt die EQE in diesem Bereich für Beleuchtungswinkel kleiner  $50^\circ$  kaum ab. Im Bereich oberhalb von 600 nm steigt die EQE für Beleuchtungswinkel bis zu  $60^\circ$  sogar an.

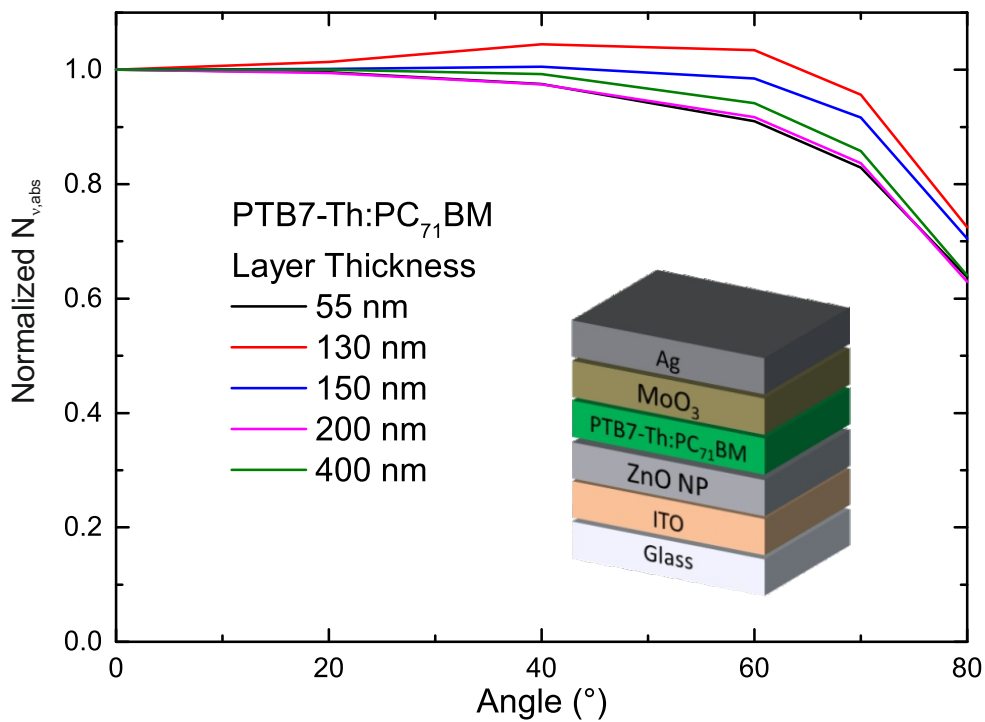


**Abbildung 4.4:** Die EQE als Funktion des Einstrahlwinkels für verschiedene Absorberschichtdicken. Die winkelaufgelöste EQE für (a) 55 nm und (b) 130 nm Absorberschichtdicke. Die Simulation der räumlich aufgelösten Absorptionsprofile des Bauteils für (c) 55 nm und (d) 130 nm Schichtdicke liefern eine Erklärung für den Verlauf der EQE.

Abbildung 4.4c und d zeigen ferner die simulierten, räumlich aufgelösten, Absorptionsprofile in den Solarzellen. Hier wird der Ursprung des Verlaufes von  $J_{SC}^*(\theta)$  noch deutlicher. Steigt der Beleuchtungswinkel  $\theta$ , so sinkt zunächst für beide Absorberschichten die Anzahl der absorbierten Photonen. Gleichzeitig wird die Position des Absorptionsmaximum (konstruktive Interferenz im Bauteil) in Richtung der ITO-Kathode verschoben. Wie in Abbildung 4.4d zu erkennen schmiert das Absorptionsprofil in der Solarzelle mit der 130 nm dicken Absorberschicht zu höheren Beleuchtungswinkeln immer stärker aus, verläuft also flacher. Dadurch sinkt zwar die Absorption im Bereich des Maximums nahe der Anode, gleichzeitig wird aber das Absorptionsminimum (destruktive Interferenz im Bauteil) nahe der Kathode angehoben und somit in diesem Bereich die Absorption erhöht. Da der Abfall des Absorptionsmaximums in der aktiven Schicht bis ca  $60^\circ$  nur sehr schwach sinkt, nimmt durch das Ausschmieren des Absorptionsminimums nahe der Kathode die Anzahl der absorbierten Photonen in der aktiven Schicht zu. Genau dieser Ausgleich findet in dünneren Absorberschichten nicht statt, wodurch dort die Anzahl der absorbierten Photonen in der aktiven Schicht mit steigendem Beleuchtungswinkel abnimmt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Absorbermaterialien auf ihre winkelabhängige Absorption untersucht. Für alle untersuchten Systeme wurde dasselbe schichtdickenabhängige Absorptionsverhalten für verschiedene Beleuchtungswinkel beobachtet. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die Winkelabhängigkeit einer organischen Solarzelle ausschließlich über die Schichtdicken-Konfiguration des Bauteils bestimmt wird [103].

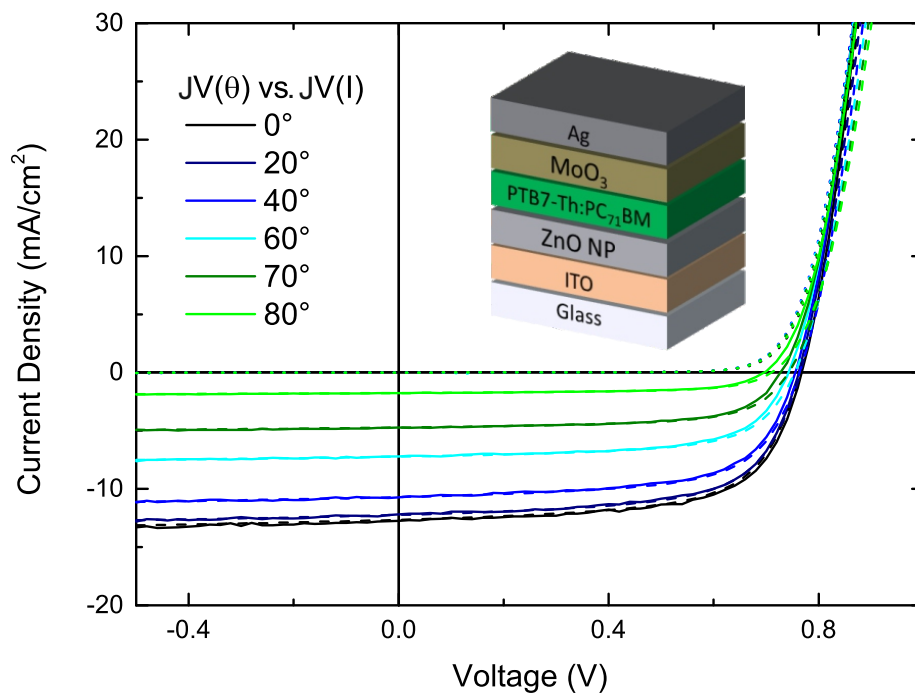
Um diese Schlussfolgerung zu bestätigen, wurde die winkelabhängige Absorption von Solarzellen mit sehr dicken PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM Schichten untersucht. Da bereits eine 130 nm dicke Schicht zu beträchtlichen elektrischen Verlusten führt (siehe Abbildung 4.2 und Tabelle 4.1), wurde die Untersuchung auf eine Simulation der absorbierten Photonen in der aktiven Schicht beschränkt. Wie in Abbildung 4.5 zu erkennen, absorbiert eine Solarzelle mit einem 150 nm dicken Absorber schon schlechter in Abhängigkeit des Beleuchtungswinkels, als eine Solarzelle mit 130 nm dicken Absorber. Für eine 200 nm dicke Absorberschicht weist die Solarzelle sogar den gleichen Abfall der Absorption für steigende  $\theta$  auf, wie es für die Solarzelle mit einem 55 nm dünnen Absorber der Fall war. Interessanterweise bessert sich die winkelaufgelöste Absorption für dickere Absorberschichten >200 nm wieder. Je nach Absorberschichtdicke pendelt die Kurve in Abbildung 4.5 also zwischen ihrem Maximum (130 nm Absorber) und ihrem Minimum (55 nm Absorber). Da dickere Absorberschichten zu einem immer größeren Ausschmieren des Interferenzmusters im Bauteil führen, wird der Effekt für dicke Absorberschichten >200 nm immer kleiner.



**Abbildung 4.5:** Simulierte Anzahl der absorbierten Photonen in einer PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM-Solarzelle für verschiedene Absorberschichtdicken.

Die bisherige Diskussion wurde auf die Kurzschlussstromdichte, bzw. die Anzahl der absorbierten Photonen beschränkt. Um den Einfluss des Beleuchtungswinkels auf die anderen Kenngrößen einer Solarzelle zu untersuchen, wurden J-U-Kennlinien der Bauteile aufgenommen. Wie in Abbildung 4.6 gezeigt, sinkt die Kurzschlussstromdichte erwartungsgemäß mit steigendem Beleuchtungswinkel, wodurch auch die Leerlaufspannung leicht herabgesenkt wird. Die Entwicklung des Füllfaktors ist hier von besonderem Interesse. Auf der einen Seite erwartet man, da  $J_{SC}$  schneller abfällt als  $U_{OC}$ , einen leichten Anstieg

des Füllfaktors. Gleichzeitig kann eine Verschiebung des Absorptionsmaximums aus dem Zentrum des Absorbers bei steigenden Beleuchtungswinkeln zu einem Abfall des Füllfaktor führen [57]. Um den Einfluss auf den Füllfaktor zu untersuchen wurden mit einer monochromatischen LED ( $\lambda = 470 \text{ nm}$ ) die Kennlinien der Solarzelle unter senkrechter Beleuchtung bei verschiedenen Intensitäten aufgenommen. Die Intensität der LED wurde dabei so eingestellt, dass die Kurzschlussstromdichte der Zelle unter monochromatischer Beleuchtung dieselbe war wie die aus der winkelaufgelösten erhaltenen Kurzschlussstromdichte unter dem Solarsimulator. Wie in Abbildung 4.6 ersichtlich, liegen die Kennlinien für steigende Beleuchtungswinkel und die Kennlinien für sinkende Beleuchtungsintensitäten nahezu exakt übereinander. Der Einfluss des Beleuchtungswinkels auf die Leerlaufspannung und den Füllfaktor sind also ausschließlich auf die Senkung der Kurzschlussstromdichte und nicht auf Interferenzeffekte zurückzuführen.



**Abbildung 4.6:** Einfluss des Beleuchtungswinkels  $\theta$  (durchgezogene Linien) sowie der Bestrahlungsintensität  $I$  (gestrichelte Linien) auf den Verlauf der J-U-Kennlinie.

## 4.2 Semitransparente Solarzellen

Semitransparente Solarzellen besitzen, im Gegensatz zu opaken, keinen hochreflektiven Rückkontakt aus Metall. Dennoch bildet sich durch die Reflexion des Lichtes an der Absorber-Rückkontakt-Grenzfläche bzw. bei Einstrahlung durch den Rückkontakt der Absorber-Frontkontakt-Grenzfläche ein Interferenzmuster in der Solarzelle aus. Daher erwartet man auch für semitransparente Bauteile einen schichtdickenabhängigen Verlauf von  $J_{SC}^*(\theta)$  [99, 104].

### Herstellung der Solarzellen

Die verschiedenen Schichten der Solarzellen wurden im Reinraum des LTI an Luft mittels Rakelverfahren aufgebracht. Dabei wird die Lösung mit einem Applikator (ZUA 2000 Universal-Applikator, Firma Zehnter), der über das Substrat geführt wird, aufgebracht. Somit lässt sich ein definierter Nassfilm bilden, der nach dem Verdampfen des Lösemittels in einer dünnen Feststoffschicht auf dem Substrat resultiert. Eine leichte Abwandlung des Rakelprozesses ist die Meniskusbeschichtung, bei der ein zylinderförmiger Applikator zum Einsatz kommt (engl. *Horizontal Dipping*). Eine detaillierte Beschreibung der Verfahren findet sich z. B. in [100, 101]. Durch eine exponentiale Beschleunigung des Applikators während der Beschichtung, lassen sich mittels *Horizontal Dippings* auch keilförmige Schichten applizieren [59, 105].

Als Substrate wurde erneut ITO beschichtetes Glas verwendet. Der Strukturierungs- und Ätzprozess wurde analog zu Abschnitt 4.1 durchgeführt. Diesmal wurden die Substrate in Riegel mit 16 mm Breite und 64 mm Länge geschnitten. Anschließend wurde das Substrat der Länge nach in 16 mm Schritten mit dem Glasschneider angeritzt. Auf diese Weise lässt sich der Riegel nach dem vollständigen Prozessieren der Solarzelle in insgesamt 4  $16 \times 16$  mm Substrate brechen.

Als Elektronentransportschicht wurden erneut Zinkoxid-Nanopartikel verwendet. Dieses wurde mit einer konstanten Geschwindigkeit von 18 mm/s bei 35°C aufgetragen, wobei eine Schichtdicke von ca. 35 nm erzielt wurde. Für eine Optimierung der Photostromdichte sind semitransparente Solarzellen aufgrund der schwachen Reflexion an den Elektroden deutlich stärker auf eine dicke Absorberschicht angewiesen als opake Solarzellen. Licht, das nicht in der aktiven Schicht absorbiert wird, wird zum größten Teil in der Elektrode absorbiert, oder transmittiert. In opaken Solarzellen wird der nicht in der Elektrode absorbierte Teil reflektiert und kann in der aktiven Schicht erneut absorbiert werden. Daher wurde zur Untersuchung des Einflusses der Schichtdicke auf  $J_{SC}^*(\theta)$  in semitransparenten Solarzellen, ein Absorber gewählt, mit dem sich auch funktionstüchtige Solarzellen mit Absorberschichtdicken oberhalb von 200 nm realisieren lassen. Hierzu wurde das Merck Polymer PV46<sup>1</sup> im Verhältnis 1:3 mit [6,6]-Phenyl-C<sub>61</sub>-Buttersäuremethylester (PC<sub>61</sub>BM, Firma Solenne, 99%) in o-Xylol (35 g/l) gemischt. Um über die gesamte Länge von 64 mm eine homogene Schicht zu erhalten, wurde ein zylinderförmiger Applikator genutzt und die Geschwindigkeit während des Rakelprozesses variiert [101, 106]. Durch Variation der Rakelgeschwindigkeit wurden bei einem Abstand von 400  $\mu\text{m}$  zwischen Substrat und Applikator Absorberschichtdicken von 100 nm, 200 nm und 300 nm erzielt. Die empirisch gefundenen Rakelparameter für die Absorberschicht sind in Tabelle A0.2 zusammengefasst.

Zur Herstellung der Rückelektrode wurde hochleitfähiges PEDOT:PSS (Clevios FHC, Heraeus) durch einen 45  $\mu\text{m}$  Polytetrafluorethylen (PTFE) Filter gedrückt und anschließend im Verhältnis 1:1,5:1 mit H<sub>2</sub>O und Isopropanol gemischt. Anschließend wurde die Lösung ebenfalls mit dem zylindrischen Applikator auf die Absorberschicht aufgetragen (Lösungsmenge 100  $\mu\text{l}$ , Startgeschwindigkeit  $v_{\text{Start}} = 20$  mm/s, Endgeschwindigkeit  $v_{\text{Ende}} = 17$  mm/s, Rakeltemperatur 68°C) und für 10 min bei 80°C ausgeheizt. Die so

---

<sup>1</sup>Das Polymer PV46 wird im Rahmen des POPUP-Projektes am LTI verwendet.

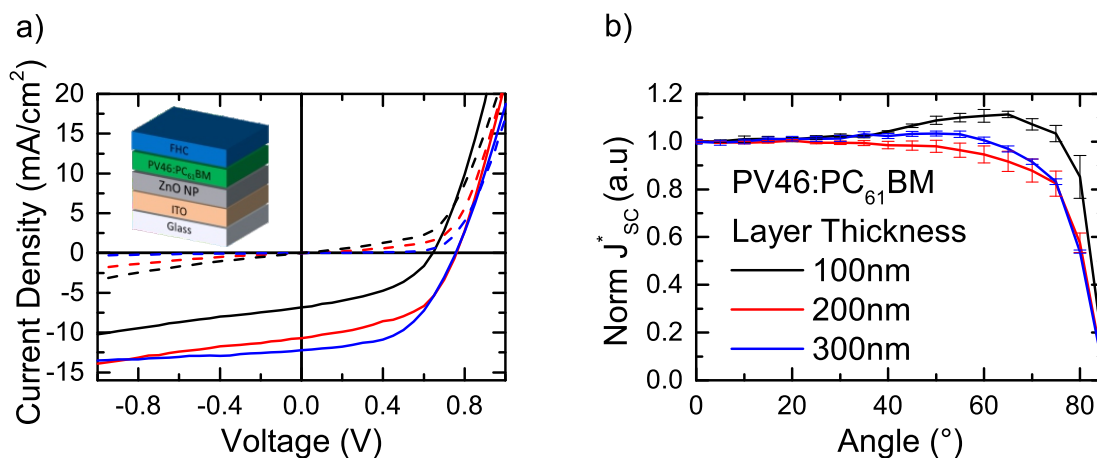


prozessierte Rückelektrode wies eine Schichtdicke von ca. 150 nm auf<sup>2</sup>.

Zur Strukturierung der Rückelektrode wurde *Dicing Tape* verwendet. Dieses wurde so auf die Elektrode aufgebracht, dass nur ein etwa 5 mm breiter FHC Spalt frei blieb, und anschließend abgezogen. Aufgrund der schwachen Haftung der FHC Schicht auf dem Absorber ließ sich diese ablösen, ohne die aktive Schicht zu beschädigen. Nun wurde mit o-Xylol die ITO-Kathode an den Rändern längs des Riegels freigelegt. Abschließend wurde jeder Riegel in vier Substrate gebrochen und auf diese mittels Silberleitlack geeignete Kontakte für die anschließende Messung aufgetragen.

## Ergebnisse und Diskussion

Zunächst wurde die J-U-Kennlinie der verschiedenen PV46:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen gemessen (4.7a). Die Kurzschlussstromdichte nimmt mit der Schichtdicke des Absorbers ab, wodurch auch die Leerlaufspannung leicht sinkt. Die Kennlinien der Solarzellen mit einer 100 nm und 200 nm dicken Absorberschicht weisen auf einen kleinen Parallelwiderstand (siehe Abbildung 2.3) und damit auf Verluste durch Leckströme hin. Die ebenfalls nicht parallel zur x-Achse verlaufenden Dunkelkennlinien (gestrichelt) zeigen ferner, dass diese Leckströme nicht von der Beleuchtung abhängen, es sich also vermutlich nicht um Rekombinationsverluste, sondern eher um Defekte in der Schicht handelt. Wie in 4.1 beschrieben ist für die Untersuchung der winkelabhängigen Lichtabsorption in Solarzellen  $J_{SC}^*(\theta)$  die ausschlaggebende Größe, weshalb die Solarzellen sich trotz der elektrischen Defekte gut für weitere Messungen eignen.

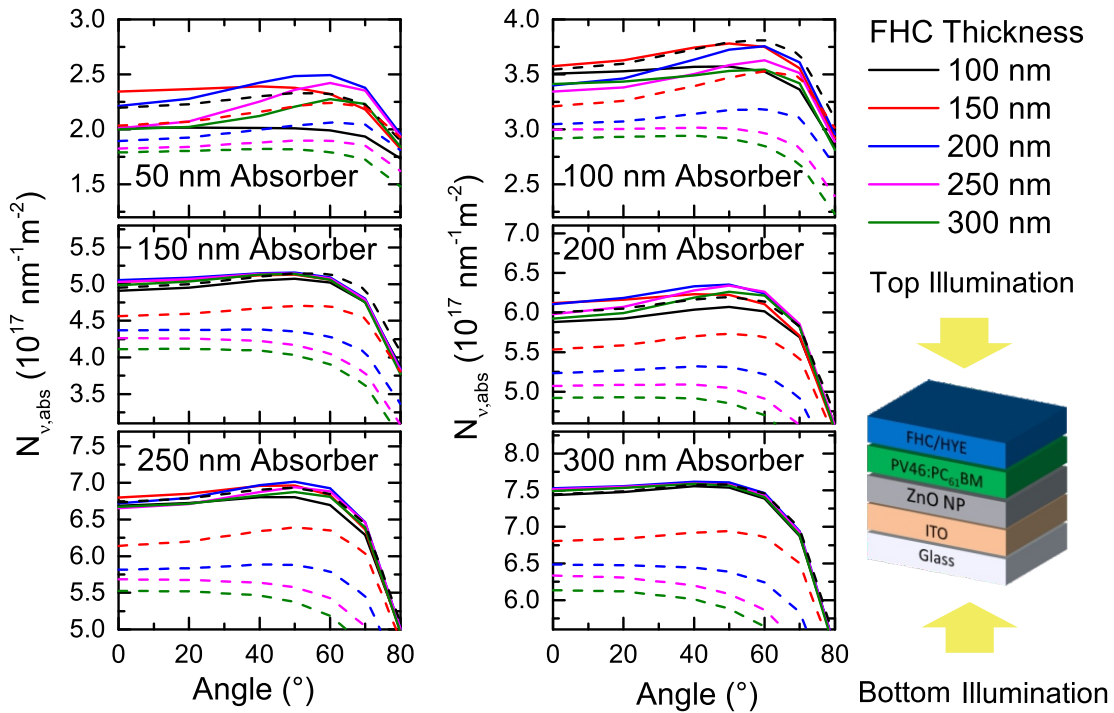


**Abbildung 4.7:** (a) J-U-Kennlinie einer semitransparenten organischen Solarzelle mit verschiedenen Absorberschichtdicken. (b) Verlauf der normierten effektiven Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}^*(\theta)$  über den Einstrahlwinkel  $\theta$ .

Wie in Abbildung 4.7 dargestellt, weist  $J_{SC}^*(\theta)$  einen ähnlichen qualitativen Verlauf auf wie für opake Solarzellen. Bemerkenswert ist insbesondere der starke Anstieg für die 100 nm dicke Absorberschicht.  $J_{SC}^*(\theta)$  hat wieder für 200 nm Absorberschichtdicke den stärksten Abfall für steigende  $\theta$ . Da der Ursprung der Winkelabhängigkeit von  $J_{SC}^*$  in der Verschiebung des Absorptionsprofils in der Solarzelle liegt, lässt sich daraus auf eine ähnliche Ausbildung von Interferenzen in opaken und semitransparenten Bauteilen

<sup>2</sup>Die Herstellung der semitransparenten Solarzellen mittels Rakelverfahren wurde von Manuel Koppitz im Reinraum des LTI durchgeführt.

schließen. Allerdings nimmt die Stärke des Effektes bei semitransparenten Bauteilen deutlich schneller ab, da die Interferenzeffekte innerhalb der Solarzelle durch die geringe Reflexivität der Rückelektrode mit steigender Absorberschichtdicke stärker abgeschwächt werden.



**Abbildung 4.8:** Simulierte Anzahl der absorbierten Photonen in der aktiven Schicht einer organischen semitransparenten Solarzelle bei Einstrahlung durch das Glassubstrat (durchgezogene Linien) oder durch die Top Elektrode aus FHC (gestrichelte Linien).

Im Falle einer semitransparenten Solarzelle ist auch eine Beleuchtung durch die Rückelektrode möglich. Eine winkelaufgelöste Charakterisierung für diesen Fall war mit dem zur Verfügung stehenden Messhalter nicht möglich. Daher wurde auch hier wieder auf optische Simulationen zurückgegriffen. Neben der Schichtdicke des Absorbers wurde zusätzlich die Dicke der Rückelektrode während der Simulation variiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Um den Einfluss der Absorption der Rückelektrode sichtbar zu machen, wurde hier auf eine Normierung der Werte verzichtet. Bei der Interpretation ist darauf zu achten, dass die optische Simulation keine Rückschlüsse auf ein gutes elektrisches Funktionieren der Solarzelle erlaubt. Zunächst wird die Anzahl absorbierten Photonen für verschiedene Absorberschichtdicken in Abhängigkeit von  $\theta$  im Falle einer Beleuchtung durch das Substrat betrachtet. Bis 200 nm Schichtdicke ist die Solarzelle stark von Interferenzen dominiert und es wird wieder eine starke Schwankung der Kurve für verschiedene Absorberschichtdicken beobachtet. Für dickere Absorberschichten liegen die Kurven sehr nahe beieinander. Variiert man zusätzlich die Dicke der Rückelektrode, lässt sich die Anzahl absorbierten Photonen sogar noch steigern. Rein optisch lässt sich demnach die Winkelabhängigkeit der Kurzschlussstromdichte einer semitransparenten Solarzelle durch eine geeignete Wahl der Schichtdicken von Absorber und Rückelektrode optimieren. Die Rückelektrode wirkt hier, im Gegensatz zu einer opaken Elektrode, zusätzlich als optischer Spacer und nimmt so Einfluss auf das Interferenzmuster in der Solarzelle. Im Falle einer Beleuchtung durch die Rückelektrode beobachten wir ein anderes Verhalten. Aufgrund der parasitären Absorption in der FHC-Schicht sinkt die Anzahl absorbierten Photonen in der photoaktiven Schicht hin

zu dickeren Rückelektroden. Zusätzlich sind die Interferenzeffekte deutlich schwächer ausgeprägt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Reflexion von Licht an einer Grenzfläche stark vom Brechungsindex der beiden Materialien abhängt (vgl. Formel 2.19). Der Unterschied zwischen Absorber ( $n \approx 2$ ) und FHC ( $n \approx 1.4$ ) sorgt für eine stärkere Reflexion als der Unterschied zwischen Absorber und ZnO ( $n \approx 1.8$ ). Geht man von einem Glassubstrat und glatten, d. h. nicht streuenden Elektroden aus, lässt sich zusammenfassend eine Faustregel zur Optimierung von  $J_{SC}^*(\theta)$  aufstellen: Im Falle einer Beleuchtung durch das Substrat lässt sich die winkelabhängige Absorption durch Variation der Schichtdicken von Absorber und Rückelektrode optimieren, während bei einer Beleuchtung durch die Rückelektrode eine möglichst dünne Rückelektrode mit einer möglichst dicken Absorberschicht kombiniert werden sollte.

## 4.3 Tandemsolarzellen

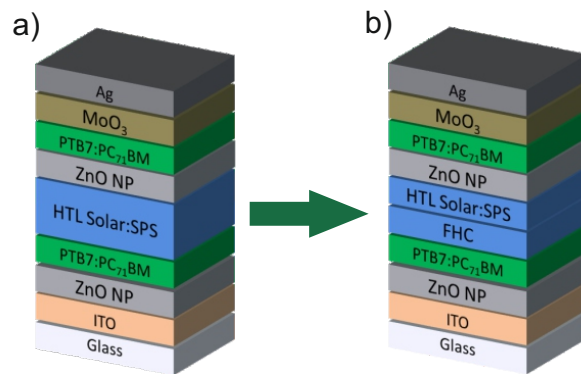
Aufgrund der großen Anzahl verschiedener Schichten in einer Tandemsolarzelle, kommt es zur Ausbildung eines deutlich komplexeren optischen Feldes im Bauteil, als es in Einzelsolarzellen der Fall ist. Wie in den vorherigen Abschnitten gezeigt, bewirkt eine Änderung des Beleuchtungswinkels eine Verschiebung des optischen Feldes in der photoaktiven Schicht. Da die Funktion einer Tandemsolarzelle maßgeblich von den Photostromdichten und damit der Absorption in den einzelnen Subzellen abhängt, wird hier eine stärkere Abhängigkeit des Beleuchtungswinkels erwartet, als für Einzelsolarzellen.

### Herstellung der Tandemsolarzellen

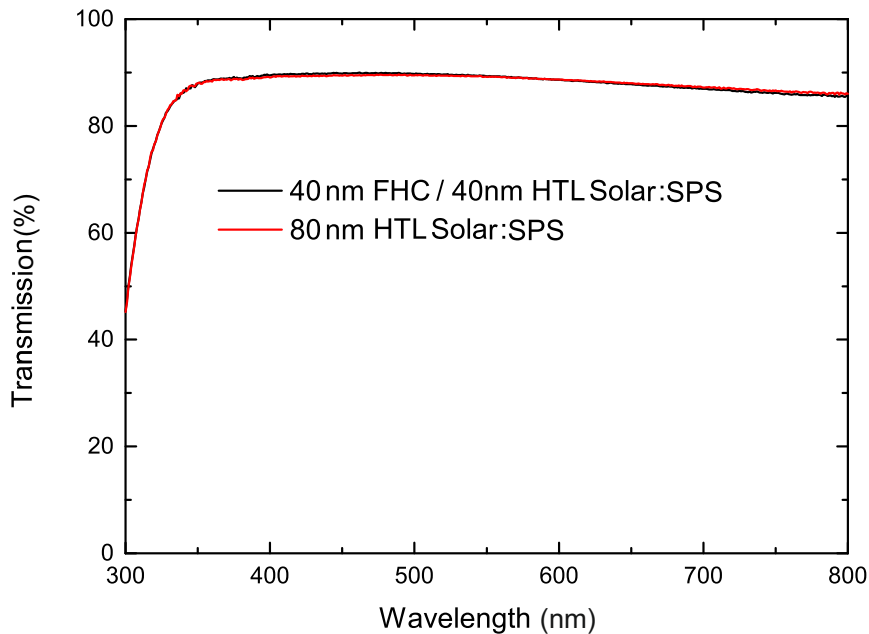
Die Substrate wurden analog zu Abschnitt 4.1 vorbereitet. Die ETL aus ZnO wurde wie zuvor beschrieben prozessiert (Tabelle A0.1). Als Absorbermaterial wurde PTB7 im Verhältnis 2:3 PC<sub>71</sub>BM mit einer Konzentration von 25 g/l in Dichlorbenzol (DCB) gelöst. Zusätzlich wurde der Lösung 4 vol% 1,8-Diiodooctan als Additiv beigemischt. Die Absorberschicht der unteren Subzelle wurde für 60 s bei 2000 U/min aufgeschleudert und für 20 min bei 65°C ausgeheizt, was in einer Schichtdicke von ca. 90 nm resultierte. Die Rekombinationszone wurde aus PEDOT:PSS (Clevios HTL-Solar, Heraeus) und ZnO-Nanopartikeln gefertigt. Um eine Lösemittelbarriere gegen die weiteren flüssigprozessierten Schichten zu bilden, wurde dem HTL-Solar Natrium-PSS (engl. *Sodium-Polystyrene Sulfonate*, SPS) im Verhältnis 25:1 beigemischt [107]. Die Lösung wurde bei 4000 U/min für 30 s auf den Frontabsorber aufgeschleudert und für 10 min bei 80°C ausgeheizt, wodurch eine 80 nm dicke Schicht entstand. Anschließend wurde das ZnO mit 4000 U/min für 30 s aufgeschleudert und für 10 min bei 80°C ausgeheizt. Die Absorberschichtdicke der oberen Subzelle betrug 100 nm, was durch einen Aufschleudervorgang bei 1500 U/min für ebenfalls 60 s erzielt wurde. Nach dem Aufschleudern wurde auch diese Schicht für 20 min bei 60°C ausgeheizt. Als Rückkontakt wurden wieder 10 nm MoO<sub>3</sub> und anschließend 100 nm Silber aufgedampft.

Die Charakterisierung der einzelnen Subzellen einer Tandemsolarzelle ist mit einem hohen Messaufwand verbunden, da diese nur über eine Messung der EQE zugänglich sind. Einfache Messungen der Kurzschlussstromdichte, bzw. der J-U-Kennlinie lassen sich nur an der kompletten Tandemsolarzelle durchführen. Zur Messung der EQE wird eine der beiden Subzellen mittels einer monochromatischen Bias-Beleuchtung in Sättigung versetzt, um so die andere Subzelle vermessen zu können [43]. Insbesondere für Homo-Tandemsolarzellen gestaltet sich die Wahl einer geeigneten Bias-Beleuchtung als schwierig, da beide Subzellen im selben spektralen Bereich absorbieren [108]. Zusätzlich müsste für eine winkelaufgelöste Charakterisierung die Bias-Beleuchtung mit der Probe mitrotiert werden, um einen Einfluss des Beleuchtungswinkels auf die Sättigung der Subzelle ausschließen zu können. Dies konnte mit dem in dieser Arbeit verwendeten Messaufbau nicht geleistet werden. Um dennoch einen Einblick in die

Subzellen zu erhalten, wurden die hier untersuchten Tandemsolarzellen in einer 3-Terminal Architektur gefertigt [109]. Hierzu wurde ein transparenter Zwischenkontakt aus einer hochleitfähigen PEDOT:PSS Formulierung (Clevis FHC, Heraeus) zwischen dem Frontabsorber und der Rekombinationszone integriert (Abbildung 4.9). Dieser Zwischenkontakt muss so gewählt werden, dass die optischen Eigenschaften der 3-Terminal Tandemsolarzelle sich nicht von denen der 2-Terminal Tandemsolarzelle unterscheiden um eine Vergleichbarkeit der beiden Architekturen zu gewährleisten. Wie in Abbildung 4.10 erkenntlich, weisen die 80 nm HTL-Solar:SPS Schicht der 2-Terminal Tandemsolarzelle und die Doppelschicht aus 40 nm FHC und 40 nm HTL-Solar:SPS der 3-Terminal-Tandemsolarzelle die gleichen Transmissionseigenschaften auf.



**Abbildung 4.9:** Tandemsolarzellen-Schichtstapel (a) einer 2-Terminal und (b) einer 3-Terminal-Architektur.



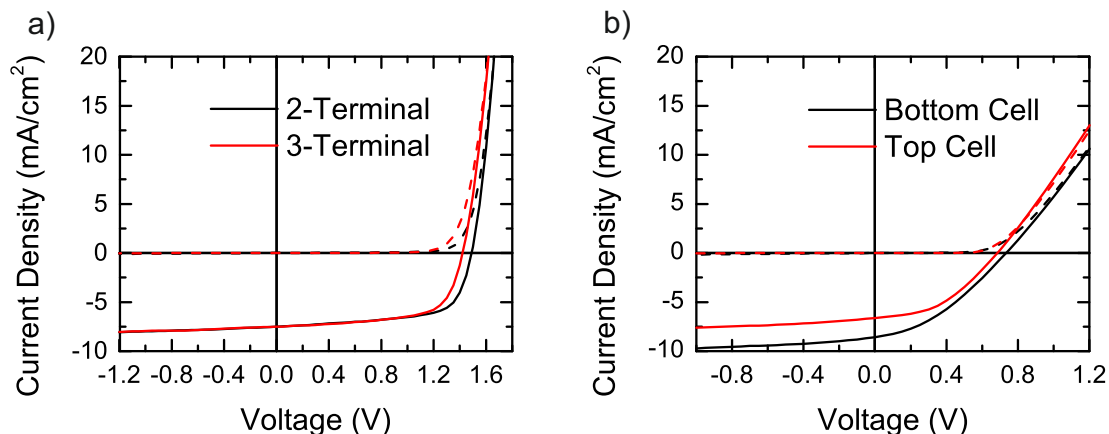
**Abbildung 4.10:** Vergleich der Transmission einer HTL-Solar:SPS Schicht und einer kombinierten FHC:HTL-Solar:SPS Schicht.

Bauteil	Kurzschlussstromdichte (mA/cm <sup>2</sup> )	Leerlaufspannung (V)	Füllfaktor (%)	Wirkungsgrad (%)
2-Terminal	7,5 ± 0.2	1,48 ± 0.00	66 ± 0	7,4 ± 0.3
3-Terminal	7,5 ± 0.1	1,42 ± 0.00	65 ± 1	7,0 ± 0.1
Untere Subzelle	8,4 ± 0.1	0,72 ± 0.01	36 ± 2	2,3 ± 0.1
Obere Subzelle	6,8 ± 0.1	0,68 ± 0.00	43 ± 1	1,9 ± 0.1

**Tabelle 4.2:** Kenngrößen der untersuchten 2-Terminal und 3-Terminal Tandemsolarzellen.

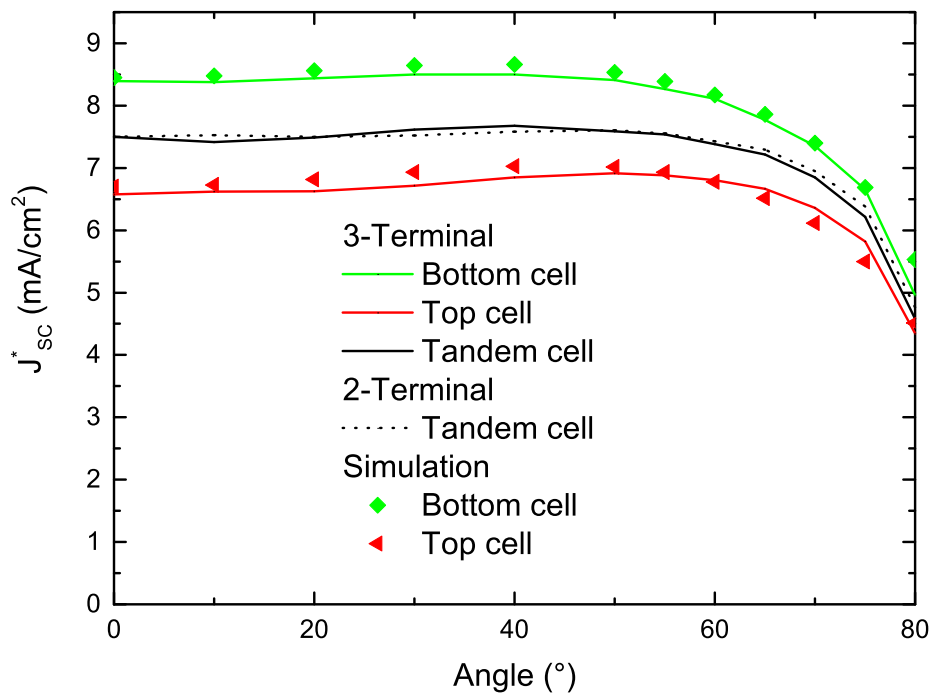
## Ergebnisse und Diskussion

Erneut wurden die J-U-Kennlinien der Tandemsolarzellen in 2-Terminal und in 3-Terminal Architektur unter senkrechtem Einfall vermessen. Abbildung 4.11a zeigt die J-U-Kennlinien einer typischen 2-Terminal und einer 3-Terminal Tandemsolarzelle. Aufgrund der Anpassung der optischen Eigenschaften des Zwischenkontaktes liefern beide Architekturen die gleiche Kurzschlussstromdichte. Die Leerlaufspannung  $U_{OC} = 1,48$  V entspricht der Summe der Leerlaufspannungen zweier typischer PTB7:PC<sub>71</sub>BM Solarzellen [108]. In der 3-Terminal Architektur liegt die Leerlaufspannung bei  $U_{OC} = 1,42$  V. Wie aus Tabelle 4.2 entnommen werden kann ist dieser Abfall der Spannung der Tandemsolarzelle durch einen Abfall der Spannung in der hinteren Subzelle zu erklären. Die Werte entsprechen den Mittelwerten aus Messungen an drei Tandemsolarzellen. Die Kennlinien der Subzellen sind in Abbildung 4.11b dargestellt. Der geringe Wirkungsgrad der Subzellen kann zum einen aus der parasitären Absorption der während der Messung nicht kontaktierten Subzelle, sowie des erhöhten Flächenwiderstandes der PEDOT:PSS-Mittelelektrode gegenüber des Front- (ITO) und Rückkontaktes (Silber) erklärt werden. Aus Abbildung 4.11b sowie Tabelle 4.2 wird ersichtlich, dass die Photostromdichten der beiden Subzellen nicht perfekt aneinander angepasst sind. Dadurch entsteht ein Ladungsträger-Ungleichgewicht an der Rekombinationszone, da von der stärkeren vorderen Subzelle mehr Löcher generiert werden als Elektronen in der hinteren Subzelle. Dieses Ungleichgewicht erzeugt ein elektrisches Feld in der hinteren Subzelle durch welches eine Ladungsträgerextraktion begünstigt wird. Die stärkere Subzelle assistiert somit der schwächeren [43]. Die Photostromdichte der Tandemsolarzelle wird also nicht durch die schwächere Subzelle limitiert, sondern weist einen Wert zwischen den Photostromdichten der beiden Subzellen auf. Dieser Effekt hängt maßgeblich von der Form der J-U-Kennlinien der Subzellen ab [108].



**Abbildung 4.11:** (a) J-U-Kennlinien einer organischen 2-Terminal und 3-Terminal Homo Tandemsolarzelle und (b) der einzelnen Subzellen des 3-Terminal Bauteils.

Abbildung 4.12 zeigt die winkelabhängige, effektive Kurzschlussstromdichte der untersuchten Tandemsolarzellen, der einzelnen Subzellen des 3-Terminal Bauteils sowie die Ergebnisse der optischen Simulation. Sowohl die vordere, als auch die hintere Subzelle weisen nahezu die gleiche Abhängigkeit des Photostromes vom Beleuchtungswinkel  $\theta$  auf. Während  $J_{SC}^*(\theta)$  für die vordere Subzelle bis ca.  $60^\circ$  konstant bleibt und anschließend leicht abfällt, steigt  $J_{SC}^*(\theta)$  für die hintere Subzelle bis ca.  $70^\circ$  leicht an. Für die optische Simulation wurde eine IQE von 88% für alle Wellenlängen angenommen. Aus der Literatur ist bekannt, dass die IQE von PTB7:PC<sub>71</sub>BM eine leichte Abhängigkeit der Wellenlänge aufweist [31]. Die hier gezeigten Simulationen beziehen sich allerdings auf eine Messung unter Weißlicht, weshalb von einer effektiven, wellenlängenunabhängigen IQE ausgegangen werden kann [110]. Für die Tandemsolarzellen liegt  $J_{SC}^*$  für alle Winkel mittig zwischen den Werten der beiden Subzellen. Auch hier liegen die Kurven der 2-Terminal und der 3-Terminal Tandemsolarzelle direkt übereinander. Der winkelunabhängige Verlauf von  $J_{SC}^*(\theta)$  der Tandemsolarzelle und der Subzellen ist angesichts des komplexen optischen Feldes in den zahlreichen Dünnschichten überraschend. Die Messung von  $J_{SC}^*(\theta)$  erfolgte unter Weißlicht und beinhaltet so keine Information über die spektralen Interferenzerscheinungen im untersuchten Bauteil. Aus dem stabilen Verlauf der Kurven in Abbildung 4.12 lässt sich lediglich schlussfolgern, dass die Anzahl der absorbierten Photonen in den jeweiligen Absorberschichten für Winkel  $< 60^\circ$  konstant bleibt. Für höhere Winkel beobachtet man zwar einen Abfall von  $J_{SC}^*$ , diesen allerdings im gleichen Maße für beide Subzellen. Somit bleibt auch das elektrische Feld an der schwächeren Subzelle stets erhalten, wodurch die Tandemsolarzelle für alle Winkel zwischen den Kurven der beiden Subzellen verläuft.



**Abbildung 4.12:** Winkelaufgelöste Kurzschlussstromdichte der vorderen (grüne Linie) und hinteren Subzelle (rote Linie), der gesamten 3-Terminal (schwarze durchgezogene Linie) und einer 2-Terminal (schwarze gepunktete Linie) Tandemsolarzelle. Die Ergebnisse der optischen Simulation (rote Vierecke und grüne Dreiecke) stimmen sehr gut mit den experimentellen Daten überein.

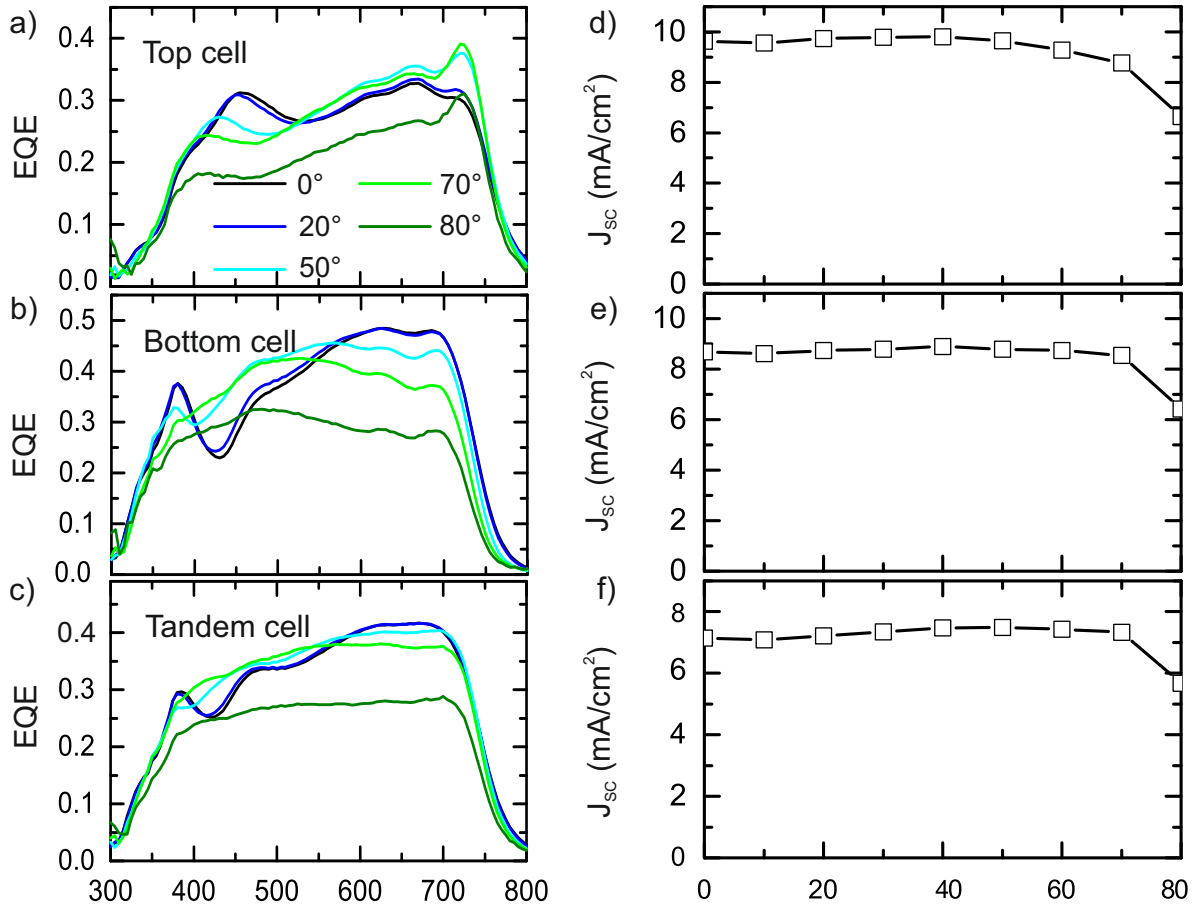
Durch die 3-Terminal Architektur konnten neben den Kurzschlussstromdichten auch die EQEs der Tandemsolarzelle sowie der Subzellen gemessen werden. Um Einflüsse der leichten Polarisation des Messstrahles

durch den verwendeten Monochromator (siehe Abschnitt 3.2) zu verhindern, wurde für die winkelaufgelöste Messung der EQE ein Depolarisator in den Strahlengang eingebracht. Die in Abbildung 4.13 gezeigten EQEs der Tandemsolarzelle sowie deren Subzellen offenbaren im Gegensatz zu  $J_{SC}^*$  eine Abhängigkeit des Beleuchtungswinkels  $\theta$ . Die EQE der hinteren Subzelle (Abbildung 4.13a) gleicht aufgrund der Nähe des Absorbers zur opaken Anode qualitativ der EQE einer PTB7:PC<sub>71</sub>BM Einzelsolarzelle in invertierter Architektur. Bei senkrechter Beleuchtung weist die hintere Subzelle einen Absorptionspeak bei  $\lambda = 450$  nm (PC<sub>71</sub>BM) sowie bei  $\lambda = 670$  nm und  $\lambda = 720$  nm (PTB7) auf. Dieser Verlauf weist für kleine Beleuchtungswinkel ( $\theta < 20^\circ$ ) keine signifikanten Änderungen auf. Ab  $\theta = 50^\circ$  beobachtet man wie auch schon in Abbildung 4.4 eine Blauverschiebung des Peaks bei 450 nm, sowie eine Abnahme der EQE. Gleichzeitig steigt die EQE im Bereich hin zu höheren Wellenlängen die EQE soweit an, dass  $J_{SC}^*$  in diesem Bereich sogar ansteigt. Der Verlauf der integrierten EQE der hinteren Subzelle in Abbildung 4.13d in Abhängigkeit des Beleuchtungswinkels stimmt sehr gut mit dem Verlauf von  $J_{SC}^*(\theta)$  in Abbildung 4.12 überein. Aus technischen Gründen wurde die EQE ohne Weißlichtbias aufgenommen. Somit weisen die EQEs, und damit auch die aus ihr berechneten Kurzschlussstromdichten eine leichte Überschätzung im Vergleich zu den unter Weißlicht gemessenen Werten von  $J_{SC}^*(\theta)$  auf. Mit einem Anwachsen von  $\theta$  schmieren die Peaks aufgrund des längeren Ausbreitungsweges des Lichtes immer mehr aus [99].

Die vordere Subzelle zeigt dasselbe Ausschmieren der EQE zu hohen Beleuchtungswinkeln wie die hintere Subzelle (Abbildung 4.13b). Aufgrund der weiteren Entfernung der vordere Subzelle zur opaken Anode ist diese stärker von einer Änderung des Beleuchtungswinkels und den damit verbundenen Änderungen der Dünnschichtinterferenzen betroffen. Wie schon in der hinteren Subzelle ändert sich die EQE der vorderen Subzelle kaum für  $\theta < 20^\circ$ . Ab  $\theta = 50^\circ$  fällt die EQE für Wellenlängen kleiner 400 nm mit steigendem  $\theta$  leicht ab. Im Bereich des Minimums bei  $400 \text{ nm} < \lambda < 550 \text{ nm}$  steigt die EQE stark mit  $\theta$  an während hin zu höheren Wellenlängen ein Abfall mit  $\theta$  beobachtet wird. Bemerkenswerterweise beeinflusst die starke spektrale Modulation der EQE in Abhängigkeit von  $\theta$  den errechneten Wert von  $J_{SC}^*(\theta)$  aus der EQE Messung kaum (Abbildung 4.13e). Bis auf die quantitative Überschätzung aufgrund der fehlenden Biasbeleuchtung zeigt die errechnete Kurzschlussstromdichte erneut den gleichen qualitativen Verlauf wie die direkte Messung von  $J_{SC}^*(\theta)$  unter Weißlicht.

Betrachtet man Abbildung 4.13a und b genauer, so fällt auf, dass der Anstieg bzw. der Abfall der EQE der beiden Subzellen spektral komplementär abläuft. Fällt die EQE in der vorderen Subzelle, steigt sie in der hinteren Subzelle und umgekehrt. Dies führt zu einer vergleichsweise winkelunabhängigen EQE der gesamten Tandemsolarzelle (Abbildung 4.13c). Man beobachtet hier lediglich ein leichtes Ausschmieren der EQE im Bereich  $400 \text{ nm} < \lambda < 550 \text{ nm}$  für  $\theta \approx 50^\circ$ , sowie einen geringen Abfall hin zu höheren Wellenlängen. Wieder stimmt der aus der EQE errechnete Verlauf von  $J_{SC}^*(\theta)$  gut mit dem unter Weißlicht gemessenen Verlauf überein.

Wie schon im Falle der Einzelzellen bietet das räumliche Absorptionsprofil, welches aus der optischen Simulation gewonnen werden kann, einen Einblick in die Änderung des optischen Feldes in der Tandemsolarzelle. Anders als in Abbildung 4.4 wurde die Simulation nicht für eine Beleuchtung mit Weißlicht durchgeführt. Stattdessen wurde das räumliche Absorptionsprofil in der 3-Terminal Tandemsolarzelle bei Wellenlängen simuliert, in denen die komplementären Entwicklungen der EQE von vorderer- und hinterer Subzelle den größten Effekt aufweisen. Abbildung 4.14 zeigt die Ergebnisse der Simulation für  $\lambda = 470$  nm und  $\lambda = 700$  nm. Bei  $\lambda = 470$  nm sinkt das Absorptionsmaximum in der hintere Subzelle hin zu größer werdenden Beleuchtungswinkeln ab. Gleichzeitig beobachtet man ein Ausschmieren sowie eine Verschiebung des Maximums weg von der Metallanode. Bei  $\lambda = 700$  nm schiebt das Maximum ebenfalls leicht in Richtung der Rekombinationszone, allerdings ist der Effekt hier deutlich schwächer als bei 470 nm Beleuchtungswellenlänge. Zusätzlich sinkt das Maximum hier nicht für größer werdende  $\theta$  ab, sondern weist zwischen  $20^\circ$  und  $70^\circ$  einen Anstieg auf. Diese Entwicklung des optischen Feldes in Abhängigkeit

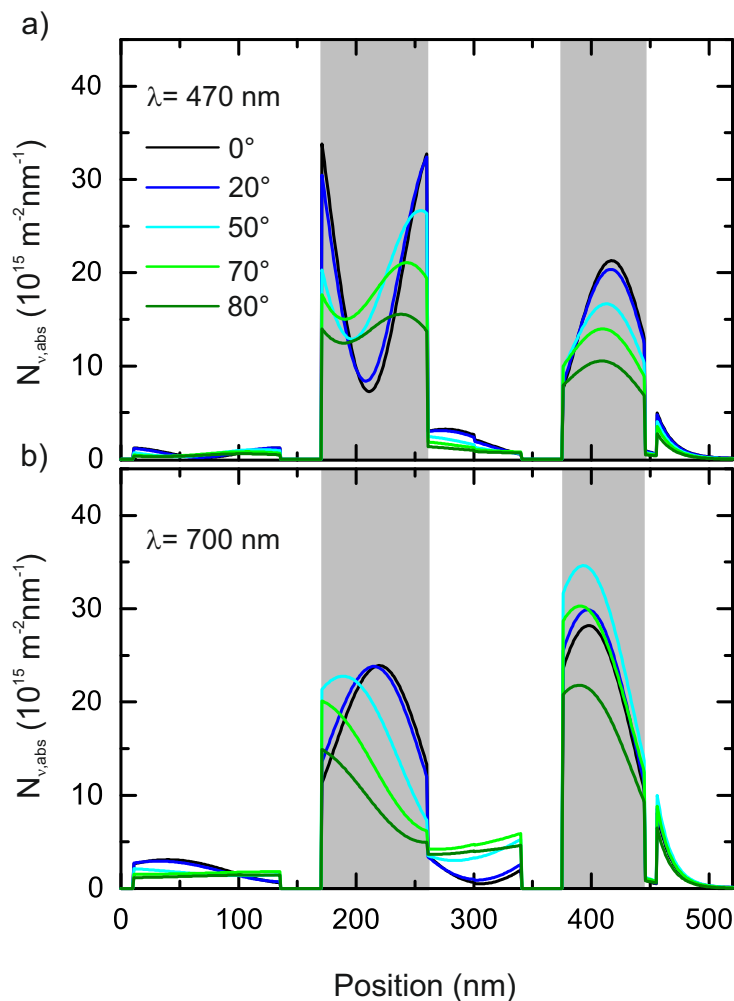


**Abbildung 4.13:** Gemessene winkelaufgelöste EQE (a) der hinteren Subzelle, (b) der vorderen Subzelle und (c) einer 3-Terminal Tandemsolarzelle. (d), (e) und (f) zeigen die aus der integrierten EQE gewonnene effektive Kurzschlussstromdichte  $J_{sc}^*(\theta)$ .



von  $\theta$  in der hinteren Subzelle deckt sich gut mit der Entwicklung der gemessenen EQE in Abbildung 4.13a.

In der vorderen Subzelle sinkt bei  $\lambda = 470$  nm das Absorptionsmaximum nahe der Rekombinationszone mit steigendem  $\theta$  ab und wird leicht in Richtung ITO-Kathode verschoben. Gleichzeitig wird dadurch ab  $\theta = 50^\circ$  im Bereich des Absorptionsminimums, die Anzahl der absorbierten Photonen erhöht. Für  $\lambda = 700$  nm sinkt das Absorptionsmaximum mit steigendem  $\theta$  ab und wird stark in Richtung ITO-Kathode verschoben. Die Entwicklung des Absorptionsprofils bei 470 nm und 700 nm spiegelt sich gut im Verlauf der EQE in Abbildung 4.13b wieder.



**Abbildung 4.14:** Simuliertes ortsaufgelöstes Absorptionsprofil der untersuchten Tandemsolarzellen für (a) 470 nm und (b) 700 nm Bestrahlungswellenlänge.

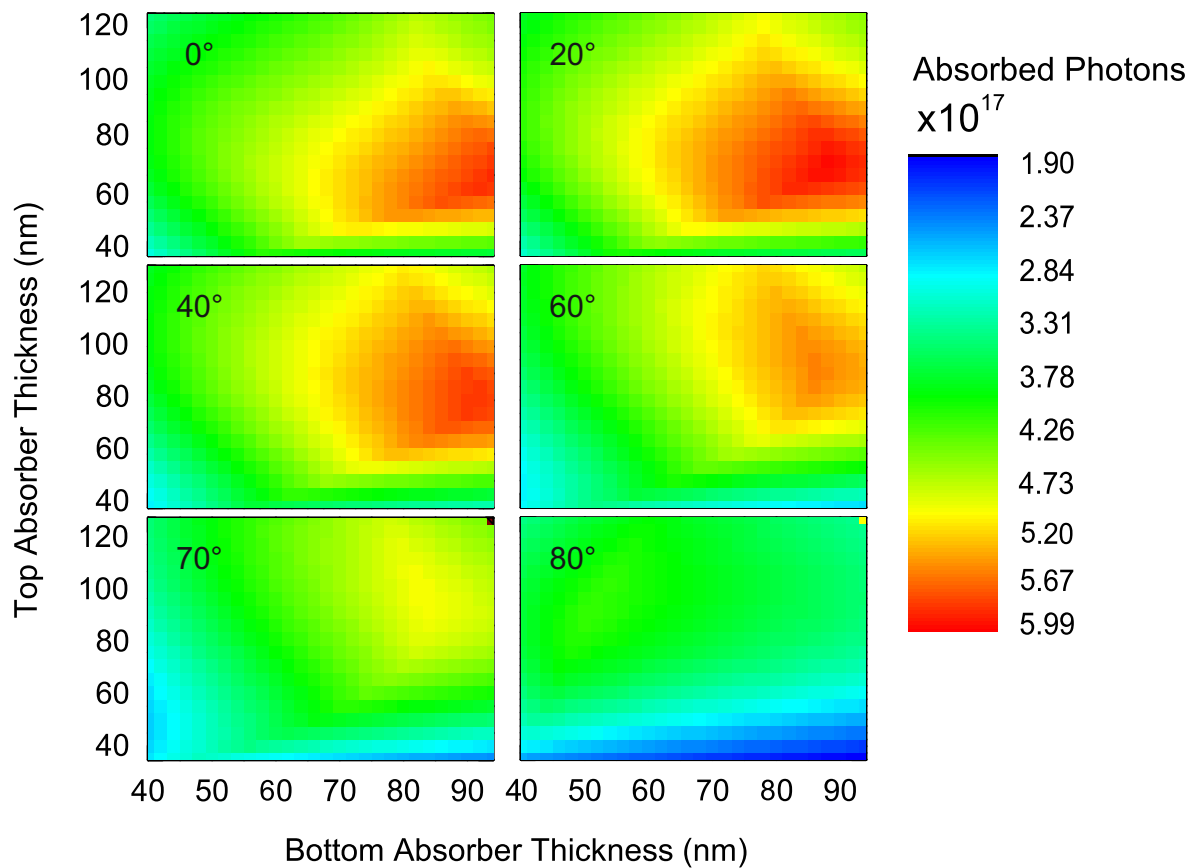
Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Hetero-Tandemsolarzellen zeigten den gleichen Verlauf von  $J_{SC}^*(\theta)$  wie die diskutierten Homo-Tandemsolarzellen. Wie auch schon bei den Einzelsolarzellen (Abschnitt 4.1) zeigte sich, dass nicht die optischen Konstanten, bzw. die Absorptionsspektren der verwendeten Absorber über die Winkelabhängigkeit entscheiden, sondern lediglich die Wahl der Absorberschichtdicken.

## 4.4 Optimierung organischer Tandemsolarzellen für schrägen Lichteinfall

Wie im vorherigen Abschnitt aufgezeigt wird die Absorption organischer Homo-Tandemsolarzellen stark vom Beleuchtungswinkel beeinflusst. Eine Änderung von  $\theta$  zieht eine Verschiebung des Absorptionsprofils nach sich, welche sich spektral komplementär für die beiden Subzellen verhält. Aufgrund der Feld-assistierten Ladungsträgerextraktion in der jeweils schwächeren Subzelle durch den von der stärkeren Subzelle generierten Ladungsträgerüberschuss in der Rekombinationszone, kompensieren sich diese Verschiebungen über alle Wellenlängen. Dies resultiert in einem nahezu winkelunabhängigen Verlauf von  $J_{SC}^*$  bis hin zu Beleuchtungswinkel von  $60^\circ$ . Die Änderung des Absorptionsprofils ist wiederum, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, maßgeblich durch die Absorberschichtdicke bestimmt. Üblicherweise werden die Schichtdicken von Einzel- sowie Tandemsolarzellen auf  $0^\circ$  Beleuchtungswinkel, also senkrechten Lichteinfall, optimiert. Im Falle einer realistischen Anwendung, wie z. B. der Integration einer Solarzelle in Fenster oder Gebäudefassaden, ist eine Nachführung der Solarzelle nicht möglich. Licht, das auf ein Bauteil in solch einer Anwendung trifft, würde nur in seltenen Fällen senkrecht einfallen. Zur Abschätzung des mittleren Beleuchtungswinkels in Deutschland wird angenommen, die Solarzelle befinde sich an der Südseite eines Gebäudes. Der mittlere, jährliche Beleuchtungswinkel, bezogen auf die Normale der Gebäudefassade zwischen 8:00 und 20:00 Uhr ergibt sich zu  $\theta_{\text{annual}} \approx 60^\circ$  [1].

Im Folgenden wird untersucht, inwieweit eine Optimierung der Absorberschichtdicken auf  $60^\circ$  anstelle von  $0^\circ$  Beleuchtungswinkel eine Verbesserung von  $J_{SC}^*(\theta)$  bewirkt. Hierzu wurde die Anzahl der absorbierten Photonen in den beiden Subzellen in Abhängigkeit des Beleuchtungswinkels sowie der beiden Absorberschichtdicken simuliert. Da Feld-assistierte Ladungsträgerextraktion aus der schwächeren Subzelle ein elektrischer Effekt ist, der ausschließlich durch die Form der Kennlinien der beiden Subzellen bestimmt wird, wurde in der optischen Simulation weiterhin davon ausgegangen, dass die Absorption der schwächeren Subzelle die Tandemsolarzelle limitiert. Dies spiegelt auch den idealen Fall einer optimierten Tandemsolarzelle wieder. Zusätzlich wurde von einer Hetero-Tandemsolarzelle ausgegangen, da die winkelabhängigen optischen Effekte hier stärker ausgeprägt sind, als im Falle von Homo-Tandemsolarzellen. Die simulierte Anzahl absorbierten Photonen für eine Tandemsolarzelle mit PTB7:PC<sub>71</sub>BM als Frontabsorber und PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM als Rückabsorber sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Während die optimale Schichtdicke des Frontabsorbers konstant bei knapp 90 nm liegt, steigt die des Rückabsorbers für größer werdende Beleuchtungswinkel von ca. 70 nm auf knapp 100 nm.

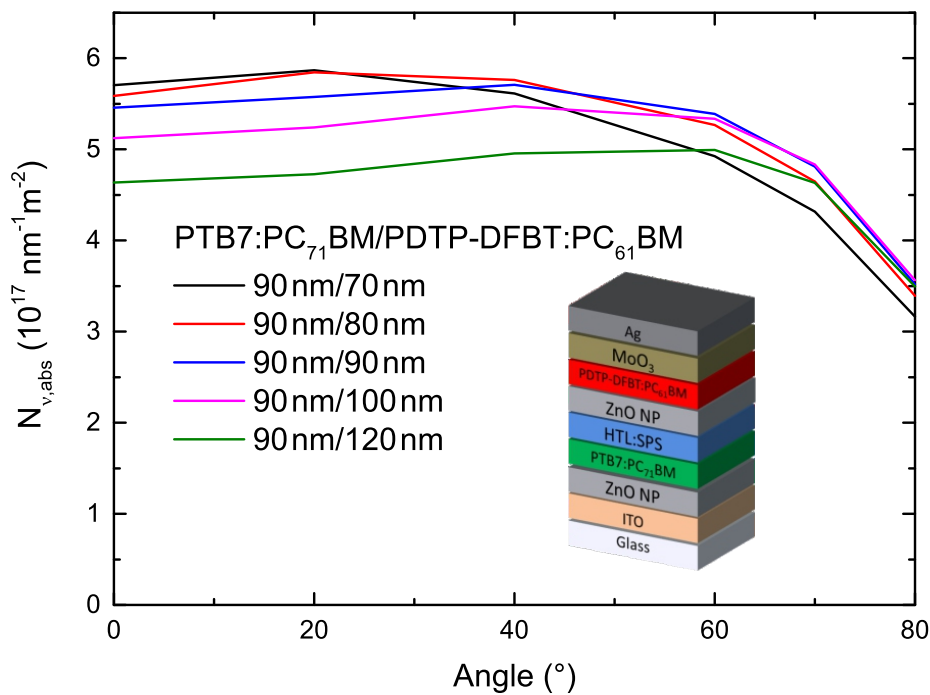
Abbildung 4.16 zeigt das Minimum der absorbierten Photonen in den beiden Absorbern in Abhängigkeit des Beleuchtungswinkels für verschiedene Schichtdicken-Konfigurationen. Die auf  $0^\circ$  optimierte Tandemsolarzelle mit 90 nm dicken Frontabsorber und 70 nm dicken Rückabsorber fällt mit steigendem  $\theta$  kontinuierlich ab. Für steigende Schichtdicken des Rückabsorbers fällt die Anzahl absorbierten Photonen bei  $\theta = 0^\circ$  zunächst ab. Mit steigendem  $\theta$  steigt für diese Konfigurationen die Anzahl absorbierten Photonen, wodurch bei  $\theta > 40^\circ$  mehr Photonen absorbiert werden als in der auf  $0^\circ$  optimierten Tandemsolarzelle. Bei  $\theta = 60^\circ$  weisen die Tandemsolarzellen mit einem 90 nm und 100 nm dicken hinteren Absorber die beste Absorption auf. Steigt die Schichtdicke weiter an, so sinkt  $J_{SC}^*(0)$  soweit ab, dass im Bereich hoher  $\theta$  nur noch wenig Absorption gewonnen werden kann.



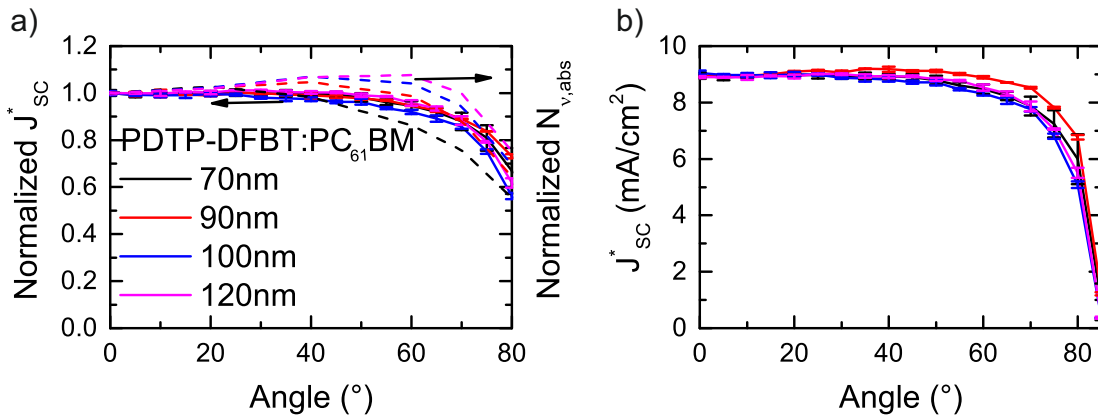
**Abbildung 4.15:** Minimum der simulierten Anzahl der absorbierten Photonen in beiden Subzellen einer PTB7:PC<sub>71</sub>BM-PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM-Tandemsolarzelle in Abhängigkeit der Absorberschichtdicken für verschiedene Beleuchtungswinkel.

Zur experimentellen Untersuchung des Simulation wurden Hetero-Tandemsolarzellen analog zu den Homo-Tandemsolarzellen in Abschnitt 4.3 gefertigt. Der Rückabsorber wurde anstelle von PTB7:PC<sub>71</sub>BM aus PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM gefertigt. Hierzu wurde PDTP-DFBT im Verhältnis 2:3 mit PC<sub>61</sub>BM gemischt und in o-Xylol gelöst. Zusätzlich wurde der Lösungs-Hochsieder Anisaldehyd als Additiv beigemischt. Die Konzentration der Lösung wurde variiert, um verschiedene Schichtdicken zu erhalten. Die verschiedenen Konzentrationen, sowie die Aufschleuderparameter sind in Tabelle A0.3 zusammengefasst.

In Abbildung 4.17a ist der gemessene  $J_{SC}^*$  sowie die simulierte Anzahl absorbiertes Photonen in Abhängigkeit des Beleuchtungswinkels dargestellt. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden beide Werte normiert. Interessanterweise verläuft  $J_{SC}^*(\theta)$  nahezu identisch für alle untersuchten Schichtdicken-Konfigurationen. Bis  $\theta \approx 60^\circ$  bleibt  $J_{SC}^*$  konstant und beginnt dann mit größer werdenden Beleuchtungswinkeln abzusinken. Der aus den optischen Simulationen erwartete Anstieg für PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM-Schichtdicken von 90 nm und 100 nm bleibt aus. Ebenso beobachtet man keinen stärkeren Abfall von  $J_{SC}^*$  für einen 70 nm dicken Rückabsorber. Im Gegensatz zu der starken Beeinflussung der winkelabhängigen Absorption durch eine Variation der Absorberschichtdicken und der damit verbundenen Änderung des optischen Feldes im Bauteil, verläuft  $J_{SC}^*(\theta)$  unabhängig von diesen Interferenzeffekten. Bemerkenswerterweise werden auch die absoluten Werte von  $J_{SC}^*(\theta)$  (Abbildung 4.17b) nicht signifikant von der Schichtdicke der beiden Absorber beeinflusst.

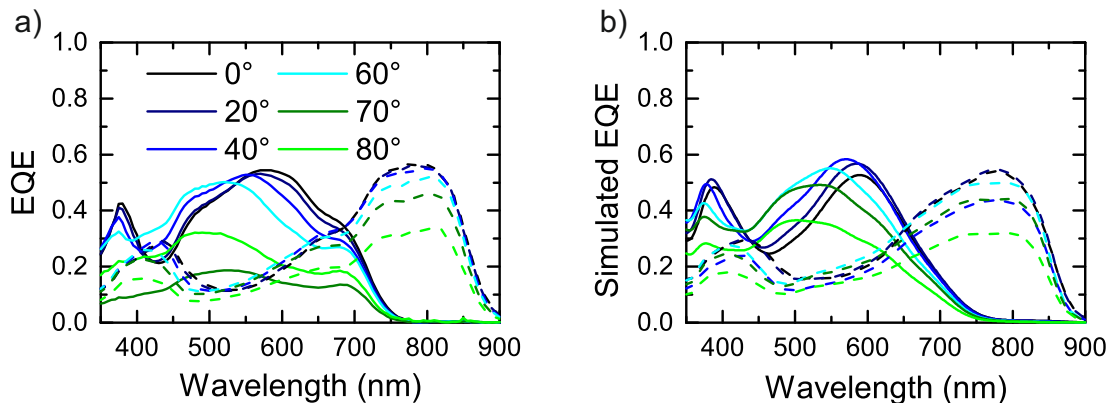


**Abbildung 4.16:** Das Minimum absorbiertes Photonen  $N_{\nu,abs}$  der beiden Subzellen einer Tandemsolarzelle für verschiedene Absorberschichtdicken in Abhängigkeit des Einfallswinkels  $\theta$ .



**Abbildung 4.17:** (a) Vergleich der normierten Werte von  $J_{SC}^*(\theta)$  (durchgezogene Linien) mit der simulierten Anzahl absorbiertes Photonen  $N_{\nu,abs}$  (gestrichelte Linien) einer Hetero-Tandemsolarzelle für verschiedene Absorberschichtdicken in Abhängigkeit des Beleuchtungswinkels  $\theta$ . (b) Verlauf von  $J_{SC}^*(\theta)$ .

Um die Tandemsolarzellen auf Interferenzeffekte zu untersuchen, wurden erneut 3-Terminal Bauteile gefertigt. Da die Herstellung einer 3-Terminal Tandemsolarzelle mit einem hohen technischen Aufwand verbunden ist, wurde von einer Variation der Schichtdicke abgesehen. Abbildung 4.18 zeigt die EQE der PTB7:PC<sub>71</sub>BM Subzelle (85 nm Absorberschichtdicke) und der PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM Subzelle (95 nm Absorberschichtdicke) in Abhängigkeit von  $\theta$ . In der Simulation wurde für PTB7:PC<sub>71</sub>BM wieder eine IQE von 88% und für PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM eine IQE von 70% angenommen [111, 112]. Sowohl die gemessenen, als auch simulierten EQEs weisen starke spektrale Veränderungen in Abhängigkeit des Beleuchtungswinkels auf. Diese Modulation der EQE schlägt sich allerdings nur in der optischen Simulation im Verlauf von  $J_{SC}^*(\theta)$  nieder. Daher wird angenommen, dass  $J_{SC}^*(\theta)$  stark durch elektrische Effekte, also bereits beschriebene Feld-assistierte Ladungsträgerextraktion der schwächeren Subzelle, beeinflusst wird. Anders als bisher angenommen ist dieser Effekt so stark, dass selbst durch eine gezielte Nichtanpassung der Subzellenstromdichten keine signifikante Änderung im Verlauf von  $J_{SC}^*(\theta)$  erreicht werden kann. Eine Optimierung der winkelabhängigen Absorption in Tandemsolarzellen ist, wie gezeigt, prinzipiell möglich, allerdings hat diese keinen Einfluss auf die winkelabhängige Kurzschlussstromdichte.



**Abbildung 4.18:** Vergleich der (a) gemessenen und (b) simulierten EQEs einer 3-Terminal Hetero-Tandemsolarzelle in Abhängigkeit des Beleuchtungswinkels  $\theta$ .

## 4.5 Zusammenfassung

Aufgrund der Bewegung der Sonne werden Solarzellen unter realen Bedingungen zum größten Teil schräg beleuchtet. Ist aufgrund der Anwendung (z. B. Fensterintegration) eine Nachführung der Solarzelle nicht möglich, wird ihre Funktionstüchtigkeit maßgeblich durch die winkelabhängige Absorption des Bauteils bestimmt. In diesem Kapitel wurden organische Einzel- und Tandemsolarzellen auf ihre Absorption unter schrägem Lichteinfall untersucht. Durch eine Kombination von optoelektronischen Charakterisierungsmethoden und optischer Simulation konnte gezeigt werden, dass die Abhängigkeit der Kurzschlussstromdichte in organischen Einzelzellen ausschließlich durch die Absorberschichtdicke bestimmt ist. In semitransparenten Solarzellen muss die Einstrahlrichtung des Lichtes berücksichtigt werden. Beleuchtet man die Solarzelle von der Substrateite, so lässt sich die Winkelabhängigkeit des Photostromes bei den hier untersuchten Solarzellen-Architekturen gut über die Schichtdicken des Absorbers sowie der transparenten Topelektrode einstellen. Bei Einstrahlung durch die transparente Topelektrode sollte diese zur Minimierung der parasitären Absorption möglichst dünn gewählt werden, während der Absorber zur Minimierung der winkelabhängigen Absorptionsverluste möglichst dick prozessiert werden sollte. Ebenfalls wurden organische Tandemsolarzellen auf ihre winkelabhängige Absorption hin untersucht. Sowohl Homo-, als auch Hetero-Tandemsolarzellen zeigten den gleichen qualitativen Verlauf der Kurzschlussstromdichte in Abhängigkeit des Beleuchtungswinkels  $\theta$ . Der Grund für diese Stabilität liegt in einer Kompensation der Absorptionsverluste zwischen beiden Subzellen über das gesamte Absorptionsspektrum der Tandemsolarzelle. Die stärkere Subzelle erzeugt ein elektrisches Feld an der schwächeren Subzelle, wodurch eine Ladungsträgerextraktion aus selbiger unterstützt wird. Abschließend wurde gezeigt, dass diese elektrischen Mechanismen selbst dann zu einer winkelunabhängigen Kurzschlussstromdichte führen, wenn die Photostromdichten beider Subzellen der Tandemsolarzelle nicht aufeinander angepasst werden. Dieses Erkenntnis schließt allerdings auch eine Optimierung von organischen Tandemsolarzellen hinsichtlich einer Anwendung unter schräger Beleuchtung aus.

# 5 Lichtmanagement in organischen Solarzellen mit Streuschichten

*In diesem Kapitel werden Streuschichten zur Lichteinkopplung in organische Solarzellen diskutiert. Als Streuzentren dienen Nanopartikel, die in eine der Ladungsträgertransportschichten integriert werden. Zunächst wird in Abschnitt 5.1 der Einfluss der verwendeten Nanopartikel auf die optischen Eigenschaften der Transportschicht untersucht. Anschließend werden in Abschnitt 5.2 Nanopartikel in die Löchertransportschicht einer organischen Solarzelle integriert. Abschnitt 5.3 behandelt die Integration in die Elektronentransportschicht. Abschließend wird in Abschnitt 5.4 diskutiert, inwieweit sich Streuschichten ohne das Einbringen von Nanopartikeln realisieren lassen. Hierzu wurde insbesondere der Einfluss von hochsiedenden Additiven auf die Oberflächenstruktur von PEDOT:PSS-Schichten untersucht.*

## 5.1 Einfluss von Nanopartikeln auf Ladungsträgertransportschichten

### Herstellung der Streuschichten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Nanopartikel in verschiedenen Größen auf ihre Streueigenschaften hin untersucht. Ziel der Untersuchung war eine Integration der Nanopartikel in die Ladungsträgertransportschichten organischer Solarzelle. Die zugrundeliegende Idee hierbei ist eine Streuung des einfallenden Lichtes durch eine solche Schicht. Hierdurch lässt sich der Weg des Lichtes in der Solarzelle verlängern, was zu einer erhöheten Absorption in der photoaktiven Schicht führen sollte. Neben nichtmetallischen Partikeln aus Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) standen des weiteren Nanopartikel aus Zinkoxid ( $\text{ZnO}$ ) sowie Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) zur Verfügung. Die besten Ergebnisse wurden mit  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln erreicht, weshalb sich das Kapitel auf dieses Material beschränkt. Dabei wurden Nanopartikel aus rutilem  $\text{TiO}_2$  verwendet, da das Material in dieser Phase den höchsten Brechungsindex aufweist ( $n = 2,8$ ). Zur Herstellung der Streuschichten wurden die Nanopartikel in einem Trägermedium dispergiert. Zum Durschmischen von Nanopartikeln und Lösung standen zwei Dispergiergerate zur Verfügung, der Dispergierer *T10 basic ULTRA-TURRAX* (Turrax) der Firma IKA, sowie ein Ultraschallstab des Typs *Sonifier 250* der Firma Branson.

Der TURRAX-Dispergierer besitzt das Dispergierwerkzeug *S 10 N-8G* aus Edelstahl, welches als Rotor-Stator Element aufgebaut ist. Aufgrund der Rotation treten Scherkräfte auf, durch die Partikelagglomerationen zerkleinert und homogen im Medium dispergiert werden. Es lassen sich Drehzahlen zwischen 8.000-30.000 U/min erreichen. Der Ultrastab bewirkt eine Durchmischung von Feststoff und Flüssigkeit mittels Ultraschallwellen. Die Wellen werden über eine Metallspitze in die Flüssigkeit übertragen. Als Parameter lassen sich das Tastverhältnis (10%-100%), die Intensität (10 Stufen) sowie die Zeit einstellen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ebenfalls die Möglichkeit untersucht, eine Dispersion der Nanopartikel durch Behandlung im Ultraschallbad oder mit einem Schüttler (*Vortex Genie 1*, Scientific Industries) zu erzielen. Diese Methoden führten allerdings zu starken Agglomerationen und damit zu elektrischen Verlusten in den

Solarzellen. Die weitere Diskussion beschränkt sich daher auf die Dispersion der Nanopartikel mittels des Ultraschallstabes und dem Dispergierwerkzeug Turrax.

Als Dispergiermedien dienten die Materialien PEDOT:PSS (Löchertransportschicht, HTL) und ZnO (Elektronentransportschicht, ETL). Zur Fertigung der ETL wurde eine Dispersion aus nanopartikulärem ZnO und Isopropanol verwendet. Diese wurde, analog zu Kapitel 4, mit Isopropanol auf eine Konzentration von 1,0 wt% verdünnt. Der Hauptfokus dieser Arbeit lag auf der Untersuchung von Löchertransportschichten. Hier wurden die PEDOT:PSS Formulierungen Clevios HTL-Solar, Clevios VPAI *Special Grade* (VPAI SG) und Clevios FCE der Firma Heraeus untersucht. Diese Formulierungen unterscheiden sich in erster Linie in den erzielbaren Schichtdicken, sowie in ihrer Benetzbarkeit. Ziel dieser Arbeit war es, die Streuschichten zwischen dem Absorber und der opaken Rückelektrode zu integrieren. Die PEDOT:PSS-Formulierungen liegen in wässriger Dispersion vor und haften daher prinzipiell schlecht auf der unpolaren Absorberschicht. Während HTL-Solar speziell konzipiert wurde, um auf der Absorberschicht prozessiert zu werden, müssen VPAI SG und FCE hierfür mit einem Haftvermittler modifiziert werden. In dieser Arbeit wurde das Tensid Zonyl (Firma Du Pont) zur Haftvermittlung verwendet.

### Optische Charakterisierung der Streuschichten

Wichtige Größen zur optischen Charakterisierung von Streuschichten sind die diffuse Transmission und die diffuse Reflexion (siehe Abschnitt 3.5). Da sich die Messung der diffusen Reflexion technisch sehr aufwendig gestaltet, wurde die Charakterisierung auf die Messung der diffusen Transmission beschränkt. In Abbildung 5.1 ist die diffuse Transmission von TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln mit verschiedenen Partikeldurchmessern auf Glas dargestellt. Zur Herstellung der Schichten wurden die Partikel mit dem Ultraschallstab für 10 min auf der kleinsten Intensitätsstufe in Isopropanol dispergiert (1,0 wt% Partikelkonzentration) und anschließend mit 4000 U/min für 30 s aufgeschleudert. Die diffuse Transmission wurde aus der Differenz der totalen Transmission (U-Kugel) und dem direkten Anteil der Transmission (2-Detektor Modul) ermittelt. Für Partikel mit kleinen Durchmessern (21 nm) weist die diffuse Transmission einen scharfen Peak bei ca. 420 nm Wellenlänge auf. Diese Änderung des Streuverhaltens mit der Streupartikelgröße entspricht den Erwartungen aus Rayleigh-, bzw. Miestreuung (siehe Abschnitt 2.4). Zu kleineren Partikeln hin werden kürzere Wellenlängen  $\lambda$  stärker gestreut als längere (Rayleigh-Streuung). Die Lage und Höhe des Peaks wird nach Gleichung 2.24 über den mittlere Partikeldurchmesser  $d$  bestimmt. So lassen sich aus der Form der diffusen Transmission bei gegebener Partikelgröße Rückschlüsse über die Agglomerate in der Dispersion ziehen. Nimmt der Partikeldurchmesser zu, gilt die Rayleigh-Approximation nicht mehr und der Streuquerschnitt wird über Gleichung 2.23 beschrieben. Man beobachtet nun eine Verschiebung des Peaks zu höheren Wellenlängen mit wachsendem Partikeldurchmesser. Zusätzlich werden die verschiedenen Wellenlängen des einfallenden Lichts nun gleichmäßiger gestreut, was sich in einem Ausschmieren des scharfen Rayleighpeaks niederschlägt.

Für eine homogene Verteilung von 21 nm, 60 nm bzw. 200 nm großen Partikeln würde man nach den Gleichungen 2.23 und 2.24 Streupeaks erwarten, die im Vergleich zu den Kurven in Abbildung 5.1 stark zu kleineren Wellenlängen hin verschoben wären [89]. Aus der beobachteten Rotverschiebung lässt sich schließen, dass die Partikel nicht homogen in der Lösung dispergiert sind, sondern es zwischen den Partikeln zu Agglomeration kommt. Das sehr starke Ausschmieren des Streupeaks bei 60 nm und 200 nm deutet ferner auf eine verstärkte Agglomeration mit wachsendem Partikeldurchmesser hin.



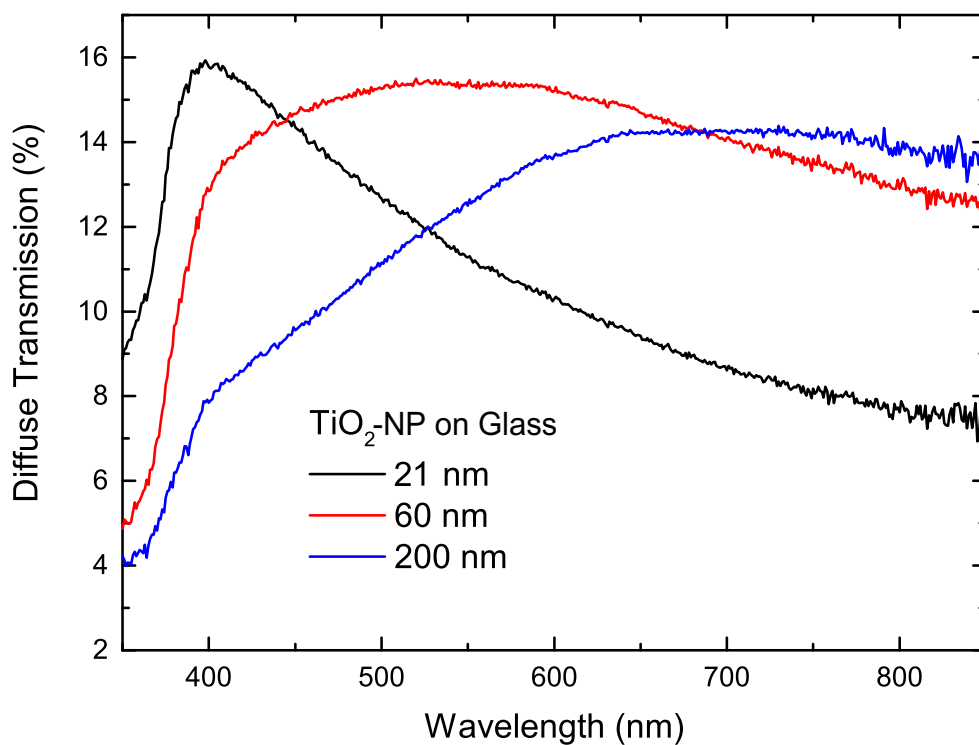


Abbildung 5.1: Einfluss der Partikelgröße auf die diffuse Transmission.

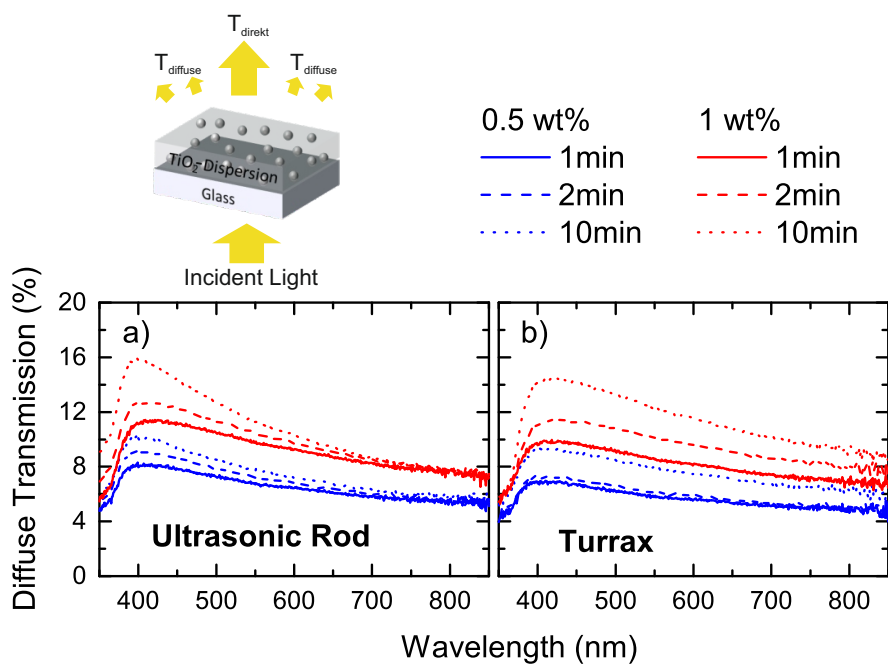
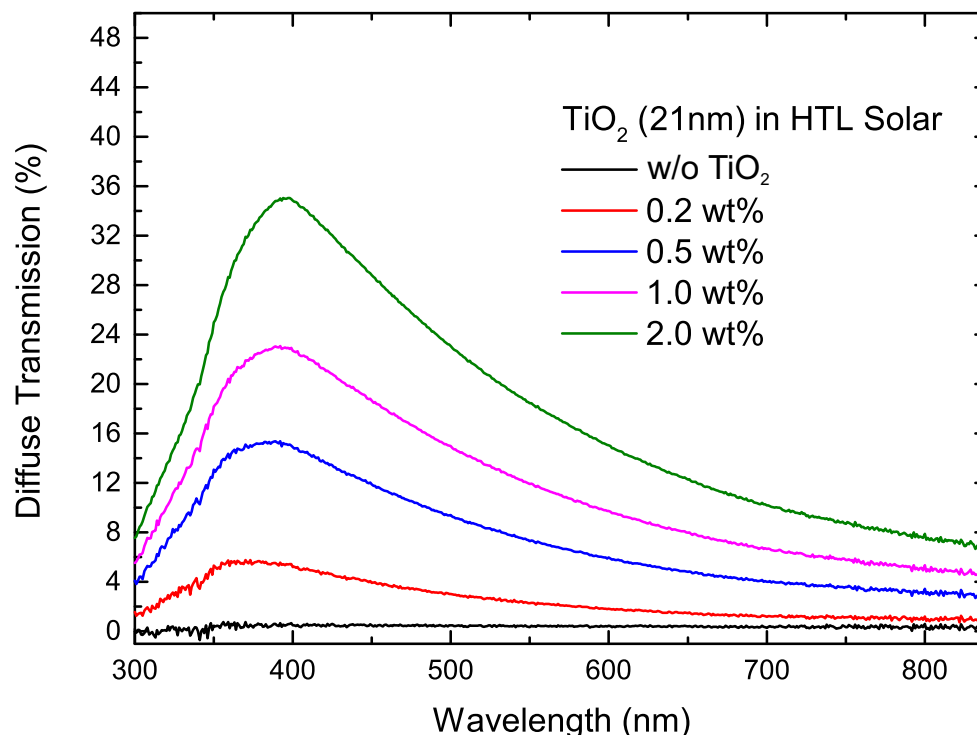


Abbildung 5.2: Turrax vs. Ultraschallstab (eng. "Ultra Sonnic Rod, USR")

Die Dispersionen zur Fertigung der Streuschichten aus Abbildung 5.1 wurden mit dem Ultraschallstab hergestellt. Um den Einfluss der Dispergiermethode auf die Bildung von Agglomeraten in der Streuschicht zu überprüfen, wurden erneut  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel mit 21 nm Durchmesser in Isopropanol dispergiert. Diesmal wurde sowohl die Dispergierdauer variiert, als auch ein Vergleich zwischen Turrax und Ultraschallstab gezogen. Der Ultraschallstab wurde wieder auf niedrigster Intensitätsstufe betrieben, während sich für die Dispersion mittels Turrax die höchste Drehzahl als optimal herausstellte. Wie in Abbildung 5.2a erkenntlich, führen kurze Dispersionszeiten (1-2 min) zu starker Agglomeration in der Dispersion sowie einer inhomogenen Verteilung der Partikel in der Streuschicht. Zu längeren Dispersionszeiten hin wird der Peak immer schärfer (weniger Agglomeration) und die diffuse Transmission nimmt zu (mehr Streuzentren durch homogenere Verteilung). Für eine Dispersion mittels Turrax wird dieselbe qualitative Entwicklung der diffusen Transmission für steigende Dispersionszeiten beobachtet. Allerdings steigt der Peak hier in erster Linie an, wird aber nicht schärfer. Die Streupartikel sind homogen verteilt, aber es befinden sich nach wie vor große Agglomerate in der Lösung, die das Ausbilden eines scharfen Peaks verhindern.

Wie in Abbildung 5.1 und 5.2 zu erkennen ist, erhält man die homogensten Streuschichten unter der Verwendung von kleinen Streupartikeln. Mit dem Ultraschallstab konnten deutlich bessere Ergebnisse erzielt werden als mit dem Dispergierwerkzeug Turrax. Im Folgenden werden daher ausschließlich kleine Partikel ( $d = 21 \text{ nm}$ ) zur Lichteinkopplung in organische Solarzellen untersucht. Alle verwendeten Lösungen zur Prozessierung von Streuschichten wurden für 10 min bei niedrigster Intensität mit dem Ultraschallstab behandelt (Tastverhältnis 20%).



**Abbildung 5.3:** Einfluss der Partikelgröße auf die diffuse Transmission einer HTL-Solar: $\text{TiO}_2$ -Schicht.

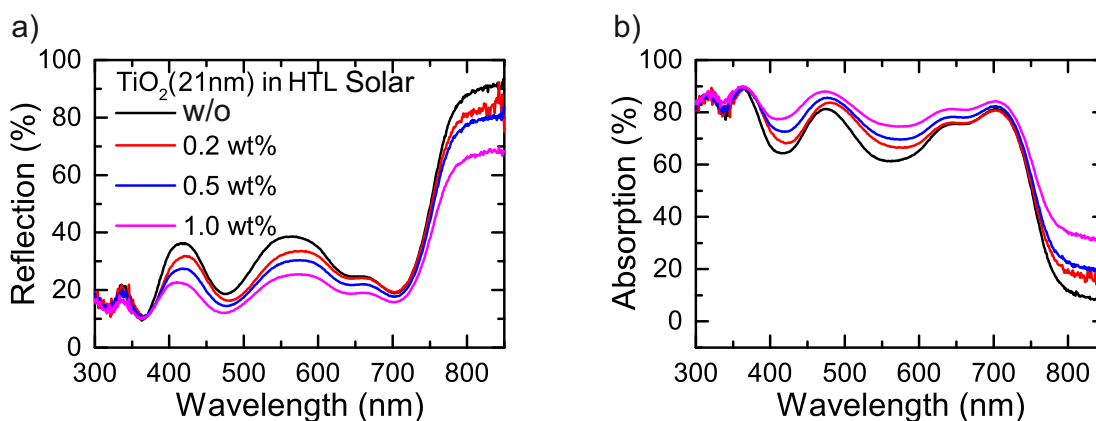
Zur Veranschaulichung des Einflusses der Partikelkonzentration auf den Streueffekt ist in Abbildung 5.3 die diffuse Transmission einer HTL-Solar: $\text{TiO}_2$ -Schicht dargestellt. Die pure HTL-Solar-Schicht weist keinerlei Streuung auf. Mit zunehmender Partikelkonzentration steigt auch die diffuse Transmission

aufgrund der größer werdenden Anzahl von Streuzentren an. Verglichen mit der reinen Nanopartikelschicht (Abbildung 5.1) weist die HTL-Solar:TiO<sub>2</sub>-Schicht eine erhöhte diffuse Transmission auf. Dies lässt darauf schließen, dass die Agglomeration der Partikel durch das PEDOT:PSS verringert wird. Zu kleineren Konzentrationen hin beobachtet man eine leichte Blauverschiebung des Streupeaks, da durch die geringere Konzentration auch weniger Agglomerate entstehen, und somit die effektive Partikelgröße in der Schicht sinkt.

## 5.2 TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel in der Löchertransportschicht

### TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel in HTL-Solar

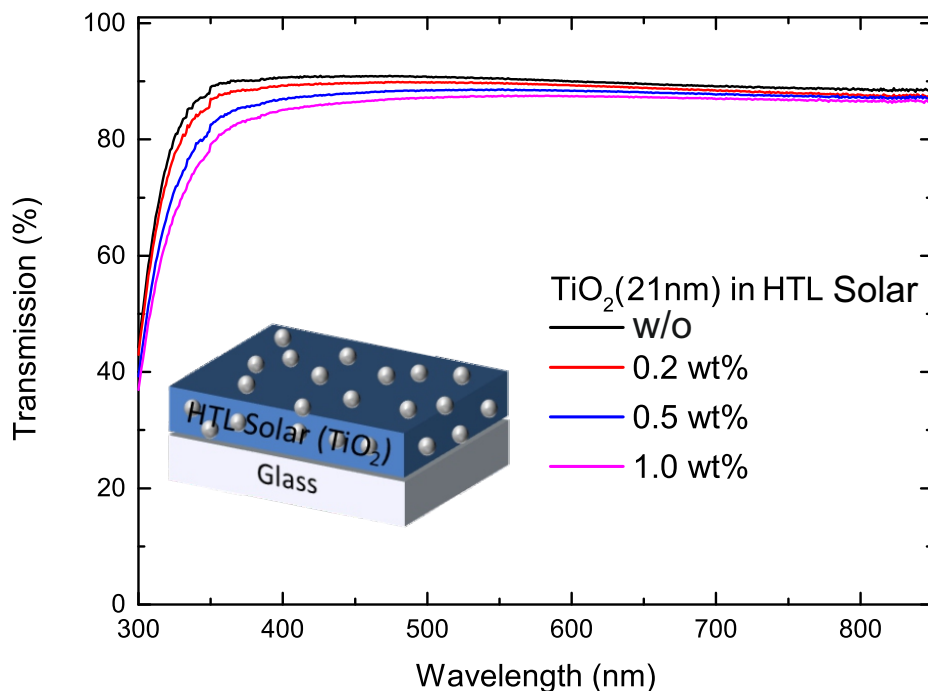
Zunächst wurden Streuschichten aus TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln und HTL-Solar in eine organische Solarzelle integriert, da sich diese PEDOT:PSS-Formulierung am besten auf eine Absorberschicht applizieren lässt. Als Absorbermaterial diente eine ca. 100 nm dicke PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM-Schicht. Die untersuchten Solarzellen wurden im invertierten Aufbau analog zu den Solarzellen in Abschnitt 4.1 gefertigt. Anstelle einer thermischen Verdampfung von MoO<sub>3</sub> als Löchertransportschicht wurde HTL-Solar mit und ohne TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel bei 4000 U/min für 30 s auf die Absorberschicht geschleudert und anschließend für 10 min bei 80°C ausgeheizt. Die resultierende Schichtdicke betrug ca. 80 nm. Die HTL-Solar-Lösung ohne Streupartikel wurde vor dem Aufschleudern ebenfalls mit dem Ultraschallstab behandelt, um einen Einfluss durch diesen Prozessschritt ausschließen zu können.



**Abbildung 5.4:** (a) Reflexion und (b) Absorption einer PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM Solarzelle mit einer HTL-Solar:TiO<sub>2</sub>-Streuschicht.

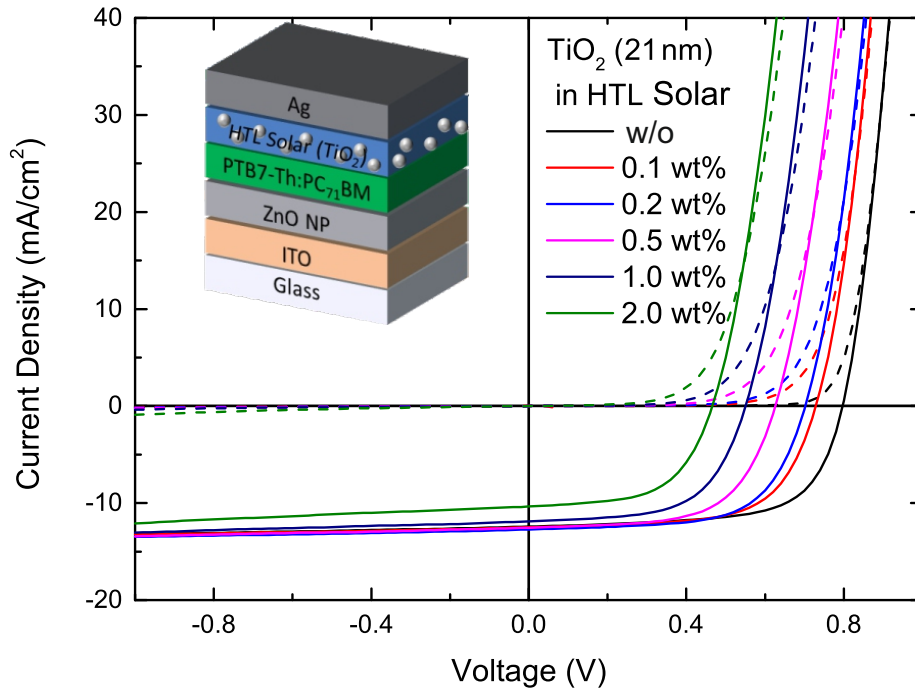
Die untersuchten Solarzellen haben eine aktive Fläche von 10,5 mm<sup>2</sup>. Während einer Messung von Reflexion, bzw. Absorption muss der Messstrahl perfekt auf die Solarzelle ausgerichtet sein. Dies gestaltet sich aufgrund der kleinen Fläche als technisch recht aufwendig und führt schnell zu Messfehlern. Daher wurden neben den strukturierten stets unstrukturierte, d. h. flächig beschichtete Substrate für die optische Charakterisierung hergestellt. Abbildung 5.4a zeigt die gemessene Reflexion an einer Solarzelle mit einer HTL-Solar:TiO<sub>2</sub>-Streuschicht zwischen Absorber und Silberanode. Da die Proben einen opaken Rückkontakt aus Silber haben, lässt sich die Absorption der Probe (Abbildung 5.4b) direkt aus der

Reflexionsmessung über  $A = 1 - R$  bestimmen. Mit steigender Konzentration von Streupartikeln in HTL-Solar sinkt die Reflexion der Probe, es wird also mehr Licht in der Probe absorbiert. Um zu prüfen, ob es sich um einen Absorptionzuwachs in der aktiven Schicht oder um parasitäre Absorption durch die Streupartikel oder HTL-Solar handelt, wurde die Transmission einer HTL-Solar:TiO<sub>2</sub>-Schicht mittels U-Kugel vermessen. Wie in Abbildung 5.5 dargestellt, sinkt die Transmission, insbesondere für Wellenlängen unterhalb  $\lambda = 500$  nm, mit steigender Streupartikelkonzentration ab. Im Bereich längerer Wellenlängen liegen die Änderungen der Transmission durch Streupartikel unterhalb 7%, während in der Reflexion, bzw. Absorption bei diesen Wellenlängen Änderungen von bis zu 20% erkennbar sind. Neben einer leichten parasitären Absorption durch die HTL-Solar:TiO<sub>2</sub>-Schicht sorgt das Einbringen einer solchen Streuschicht also für eine deutliche Erhöhung des in der aktiven Schicht absorbierten Lichtes.

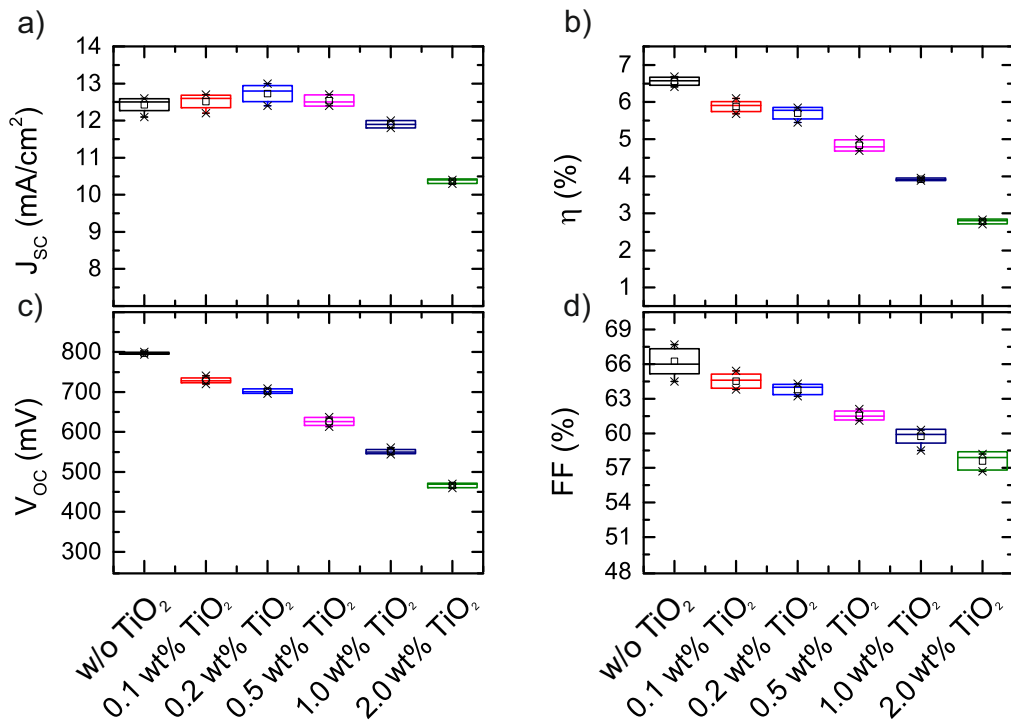


**Abbildung 5.5:** Totale Transmission einer HTL-Solar-Schicht mit verschiedenen Streupartikelkonzentrationen.

Abbildung 5.6 zeigt die Auswirkung der Streuschicht auf die J-U-Kennlinie der untersuchten Solarzellen. Die gezeigten Werte entsprechen den Mittelwerten aus 8-12 Solarzellen pro TiO<sub>2</sub>-Konzentration. Die Kurzschlussstromdichte steigt mit der TiO<sub>2</sub>-Konzentration in der HTL-Solar-Schicht leicht an. Bei 0,5 wt% TiO<sub>2</sub> liegt  $J_{SC}$  zwar noch etwas über dem Wert der Referenz, sinkt im Verhältnis zur Probe mit 0,2 wt% TiO<sub>2</sub> bereits wieder ab. Der Abfall nimmt mit steigender Konzentration der Streupartikel weiter zu, bis bei 0,2 wt% TiO<sub>2</sub> nur noch ca. 8 mA/cm<sup>2</sup> der ursprünglichen 12,5 mA/cm<sup>2</sup> erreicht werden. Bemerkenswert ist hierbei, dass der Anstieg der Absorption durch Verwendung der die Streuschicht (Abbildung 5.4) größer ist als der beobachtete Anstieg in  $J_{SC}$ . Abbildung 5.7 zeigt den Verlauf der gemessenen Kenngrößen in Abhängigkeit der TiO<sub>2</sub>-Konzentration. Die Leerlaufspannung weist eine konstante Abnahme mit steigender TiO<sub>2</sub>-Konzentration auf. Ebenso fallen der Füllfaktor und der Wirkungsgrad mit steigender Konzentration der Streupartikel ab. Auch für geringe Konzentrationen TiO<sub>2</sub> (<0,5 wt%) reicht der leichte Anstieg der Kurzschlussstromdichte nicht aus, um das Absinken der Leerlaufspannung und des Füllfaktors zu kompensieren.

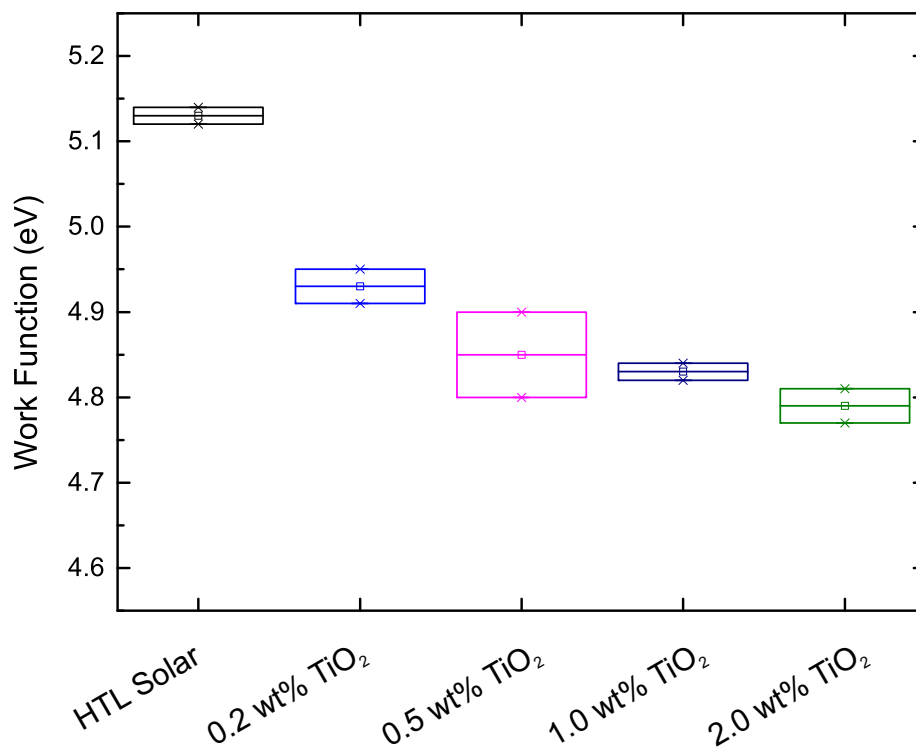


**Abbildung 5.6:** Gemittelte J-U-Kennlinien der Solarzellen mit HTL-Solar:TiO<sub>2</sub>-Streuschicht.



**Abbildung 5.7:** Kenngrößen der Solarzellen mit HTL-Solar:TiO<sub>2</sub>-Streuschicht.

Das starke Einbrechen der Leerlaufspannung  $U_{OC}$  deutet auf eine Veränderung der Austrittsarbeit der HTL-Solar-Schicht durch die Streupartikel hin. Um diesen Verdacht zu überprüfen, wurde mittels Photoelektronenspektroskopie (siehe Abschnitt 3.4) die Austrittsarbeit der Streuschichten in Abhängigkeit der  $TiO_2$ -Konzentration gemessen. Wie in Abbildung 5.8 zu erkennen, nimmt die Austrittsarbeit mit steigender Konzentration der Partikel signifikant ab. Bemerkenswerterweise fällt die Austrittsarbeit sogar unter die Austrittsarbeit von purem, rutilem  $TiO_2$  (4,9 eV) [113]. Die Messung der Austrittsarbeit der hier verwendeten Nanopartikel alleine gestaltete sich als sehr schwierig, da sich aus ihnen kein homogener Film abscheiden ließ. Aus den Messergebnissen konnte kein vernünftiger Schluss auf die exakte Austrittsarbeit der  $TiO_2$ -Nanopartikel gezogen werden. Die Werte der Austrittsarbeit in Abbildung 5.8 liegen daher vermutlich in einer geringen Abweichung zwischen der Austrittsarbeit der hier verwendeten  $TiO_2$ -Nanopartikel und den Literaturwerten von  $TiO_2$  begründet.



**Abbildung 5.8:** Austrittsarbeit einer HTL-Solar: $TiO_2$ -Schicht in Abhängigkeit der  $TiO_2$ -Konzentration.

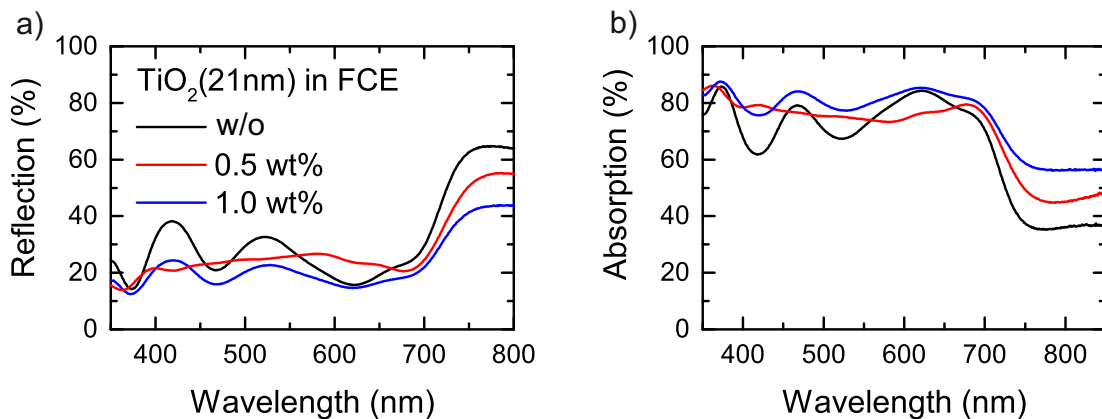
Das Absinken des Füllfaktors lässt sich durch einen Einfluss der Streupartikel auf den Ladungstransport in der HTL-Solar-Schicht erklären. Eine genaueren Untersuchung der elektrischen Einflüsse der Partikel auf die HTL wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Ebenfalls kann die Rekombination von Löchern an der Absorber-PEDOT:PSS-Grenzfläche durch die n-leitenden Nanopartikel begünstigt werden. Ein weiterer Grund liegt in der Absenkung von  $U_{OC}$ . Sinkt die Spannung, so wird auch das interne Feld in der Solarzelle schwächer. Dies begünstigt die Rekombination von Ladungsträgern in der BHJ [114]. Diese Verlustmechanismen bieten auch eine Erklärung dafür, dass  $J_{SC}$  durch Integration einer Streuschicht nicht so stark ansteigt, wie aus der Absorptionsmessung erwartet. Die erhöhte Absorption sorgt zwar für eine erhöhte Bildung von Exzitonen in der BHJ, gleichzeitig steigen aber auch die Rekombinationsverluste an der Absorber-PEDOT:PSS-Grenzfläche, wodurch weniger Ladungsträger die Silberanode erreichen. Eine Möglichkeit zur Vermeidung der elektrischen Verluste an der Nanopartikel-Absorber-Grenzfläche liegt darin, diese in dicken PEDOT:PSS-Schichten einzubetten. Im Rahmen dieser Arbeit standen dazu die

PEDOT:PSS-Formulierungen FCE und VPAI SG zur Verfügung, deren Verwendung als Streuschicht im Folgenden diskutiert wird.

## TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel in FCE

Die PEDOT:PSS Formulierung FCE erlaubt es, aufgrund ihrer hohen Viskosität sehr dicke Löchertransportschichten ( $200 \text{ nm} < d < 400 \text{ nm}$ ) zu prozessieren. Als photoaktive Schicht wurde PTB7:PC<sub>71</sub>BM verwendet. Die Solarzellen wurden wie in Abschnitt 4.1 beschrieben hergestellt. Die Dicke der Absorberschicht betrug ca. 90 nm. Zur Herstellung der Streuschichten wurden TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel in den Konzentrationen 0,5 wt% und 1,0 wt% mittels Ultraschallstab in FCE dispergiert. Wie auch schon bei HTL-Solar wurde auch die Referenzlösung mit dem Ultraschallstab behandelt. Als Haftvermittler wurde der FCE Lösung 1 vol% Zonyl beigemischt. Die Lösung wurde bei 4000 U/min für 30 s aufgeschleudert und anschließend bei 80°C für 10 min ausgeheizt. So entstanden Schichten von ca. 350 nm Dicke <sup>1</sup>.

Zunächst wurden die Solarzellen optisch charakterisiert. In Abbildung 5.9 sind die Ergebnisse der Reflexionsmessung und die ermittelte Absorption der Solarzellen dargestellt. Erneut zeigt einen Abfall der Reflexion und damit verbunden einen Anstieg der Absorption hin zu steigenden Partikelkonzentrationen. Gleichzeitig schmelzen die scharfen Peaks bei Wellenlängen von ca. 420 nm und 520 nm durch Anwesenheit der TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel leicht aus, da die Interferenzen im Bauteil aufgrund der Streueffekte unterdrückt werden. Der größte Anteil des Absorptionsgewinns liegt allerdings im Bereich unterhalb von  $\lambda = 600 \text{ nm}$ . Wie bereits in Abbildung 5.5 gezeigt, zeigen die TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel im Wellenlängenbereich bis ca 500 nm Wellenlänge parasitäre Absorption. Die Steigerung der Absorption in der aktiven Schicht ist hier also deutlich geringer als dies für Streuschichten aus HTL-Solar der Fall war (Abbildung 5.4).

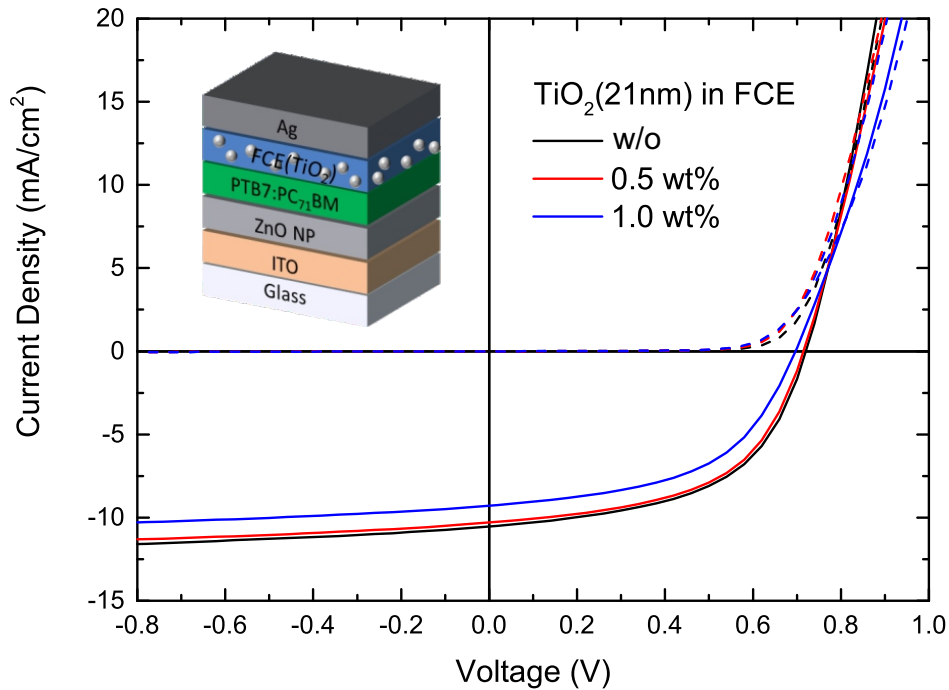


**Abbildung 5.9:** (a) Reflexion und (b) Absorption der untersuchten Solarzellen mit FCE:TiO<sub>2</sub>-Streuschicht.

Abbildung 5.10 zeigt den Einfluss der FCE:TiO<sub>2</sub>-Streuschicht auf die J-U-Kennlinien der Solarzellen in Abhängigkeit der TiO<sub>2</sub>-Konzentration. Die gezeigten Werte entsprechen wieder den Mittelwerten aus 8-12 Solarzellen pro TiO<sub>2</sub>-Konzentration. Zunächst fällt auf, dass der Wirkungsgrad der Referenzsolarzelle mit FCE (4,1%) deutlich unter den Wert der Referenzsolarzelle mit HTL-Solar Transportschicht (6,8%) liegt (Abbildung 5.7b). Dies ist zum einen durch die vergleichsweise dickere Schicht und den damit

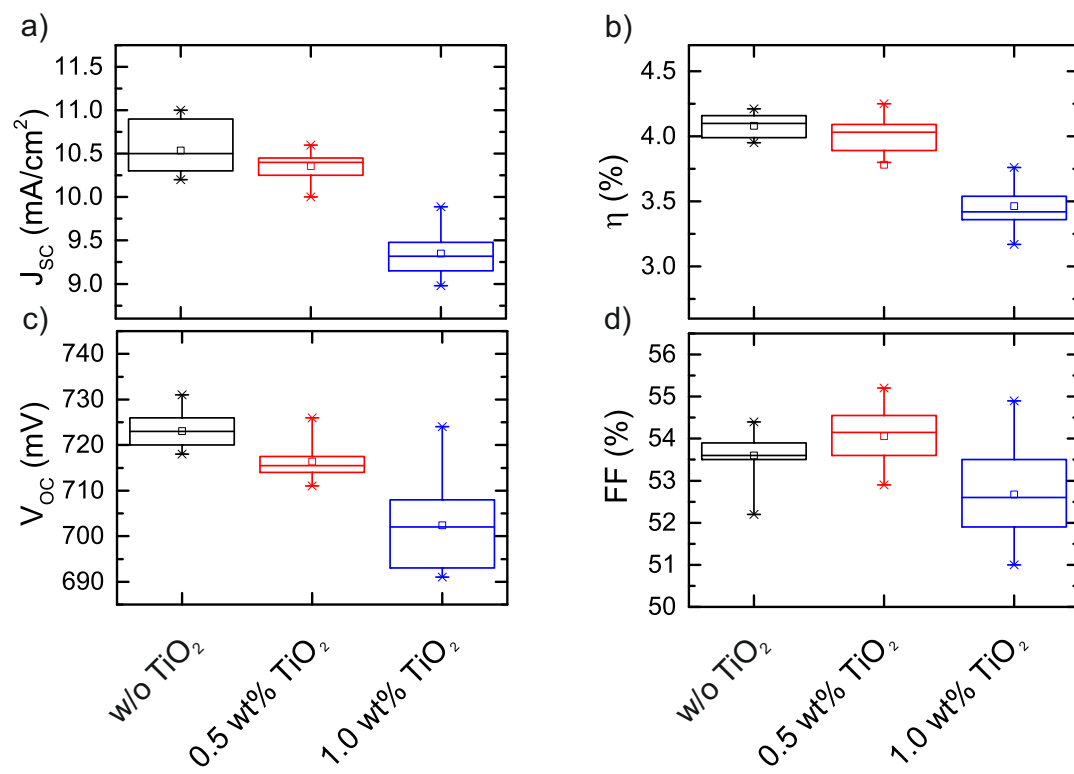
<sup>1</sup>Die Schichtdicke wurde an FCE-Schichten auf Glas gemessen. Die Dicke der FCE Schicht auf dem Absorber wurde über eine Schichtdickenmessung der gesamten Solarzelle abgeschätzt.

verbundenen Absorptionsverlust zu erklären. Zum Anderen lässt sich HTL-Solar deutlich besser auf einer Absorberschicht applizieren und bildet so eine homogenere und glattere Schicht als FCE. Eine Zugabe von 0,5 wt%  $\text{TiO}_2$  ändert den Verlauf der Kennlinie kaum. Es ist eine sehr geringe Abnahme der Kurzschlussstromdichte zu verzeichnen. Erhöht man die Konzentration auf 1,0 wt%  $\text{TiO}_2$ , sinkt  $J_{\text{SC}}$  ab. Dies passt sehr gut zu der Vermutung, dass es sich bei der Absorptionssteigerung in der Solarzelle in erster Linie um parasitäre Absorption handelt. Erwähnenswert ist die stabile Leerlaufspannung. Während die Zugabe von 1,0 wt%  $\text{TiO}_2$  in HTL-Solar ein Absinken der Leerlaufspannung um fast 300 mV verursachte, bleibt  $U_{\text{OC}}$  hier im Rahmen der Messungenauigkeit konstant. Auch der Füllfaktor bleibt nach der Zugabe der Nanopartikel unverändert bei ca. 52%. Des weiteren lässt sich aus der Form der Dunkelkennlinie ein erhöhter Serienwiderstand ablesen. Neben der parasitären Absorption wirkt sich die FCE: $\text{TiO}_2$ -Streuschicht also auch nachteilig auf die elektrischen Eigenschaften der Solarzelle aus. Während die Referenzsolarzelle einen Wirkungsgrad von 4,1% lieferte, weist die Solarzelle mit 1,0 wt%  $\text{TiO}_2$  nur noch einen Wirkungsgrad von 3,4% auf. Dieser Rückgang ist neben der kleinen Verringerung der Leerlaufspannung in erster Linie auf den Rückgang der Kurzschlussstromdichte von  $10,5 \text{ mA/cm}^2$  auf  $9,3 \text{ mA/cm}^2$  zurückzuführen. Die Kenngrößen in Abhängigkeit der  $\text{TiO}_2$ -Konzentration sind in Abbildung 5.11 zusammengefasst.



**Abbildung 5.10:** J-U-Kennlinien der Solarzellen mit FCE: $\text{TiO}_2$ -Streuschicht.





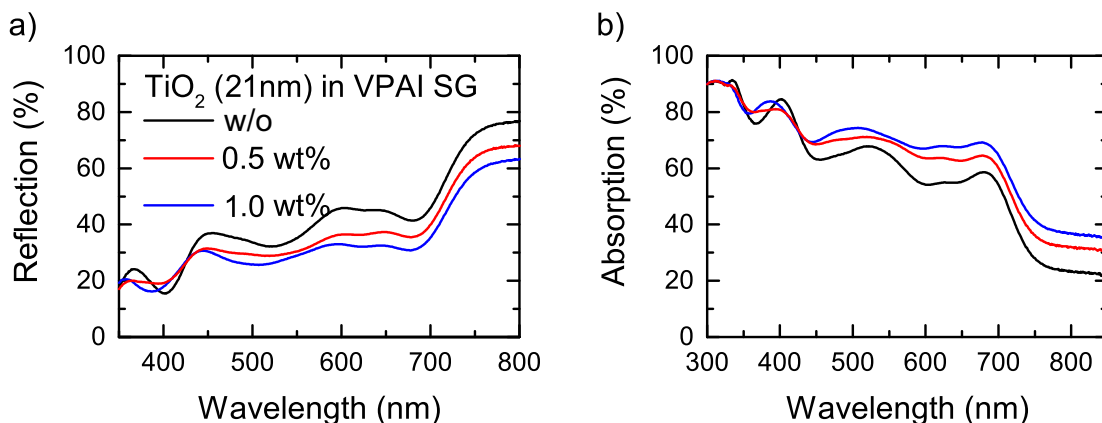
**Abbildung 5.11:** Kenngrößen der Solarzellen mit FCE:TiO<sub>2</sub>-Streuschicht.

Die im vorherigen Abschnitt beobachteten elektrischen Verluste lassen sich also in der Tat durch das Einbetten der Streupartikel in eine dicke PEDOT:PSS Schicht vermindern. Wählt man die Schicht zu dick, treten neben parasitärer Absorption des Streulichtes im PEDOT:PSS auch erhöhte Zuleitungswiderstände auf, wodurch insgesamt eine negative Auswirkung durch Zugabe der  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel verzeichnet wird.

### $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel in VPAI Special Grade

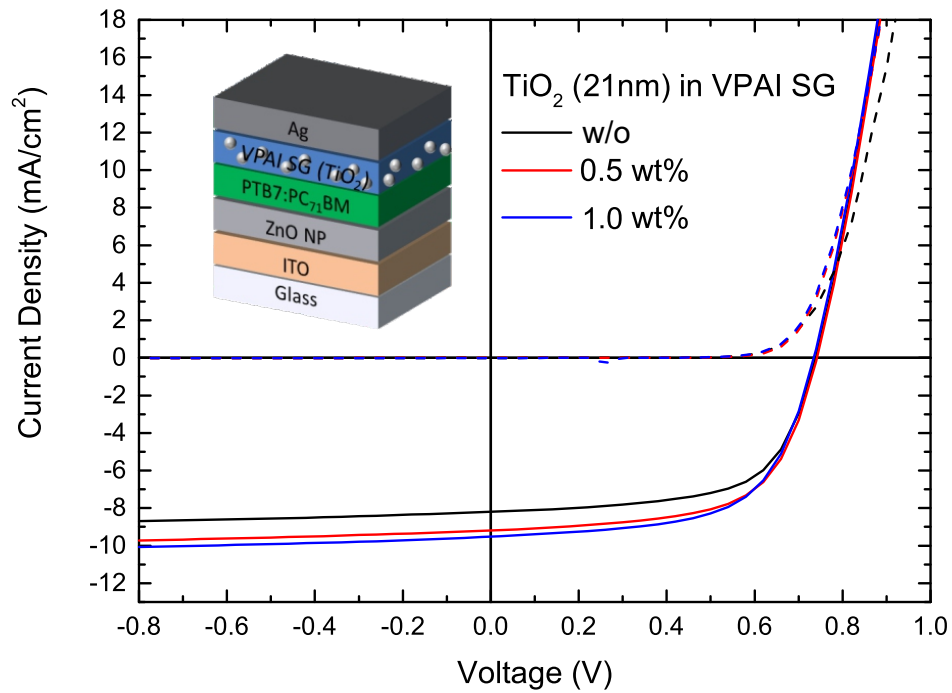
Die PEDOT:PSS Formulierung VPAI SG ist eine höher viskose Variante der Formulierung Clevios VPAI 4083 (Heraeus). Mit VPAI SG lassen sich PEDOT:PSS-Schichten von 100-150 nm Dicke prozessieren. Die Parameter zur Herstellung der Lösung sowie dem Prozessieren der Streuschichten waren wieder dieselben wie schon bei HTL-Solar und FCE. Als Absorber kam wieder eine 90 nm dicke PTB7:PC<sub>71</sub>BM-Schicht zum Einsatz.

Der Einfluss der Streuschicht auf die Absorption der Solarzelle ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Erneut beobachtet man eine Steigerung der Absorption durch die Streuschicht. Durch die Zugabe von 0,5 wt%  $\text{TiO}_2$  steigt die Absorption um bis zu 10% an. Erhöht man die Konzentration weiter auf 1,0 wt% steigt die Absorption weiter, allerdings nur noch leicht. Der Absorptionsszuwachs findet vor allem im Wellenlängenbereich oberhalb von 500 nm statt, also dort, wo keine parasitäre Absorption durch die Streupartikel erwartet wird.

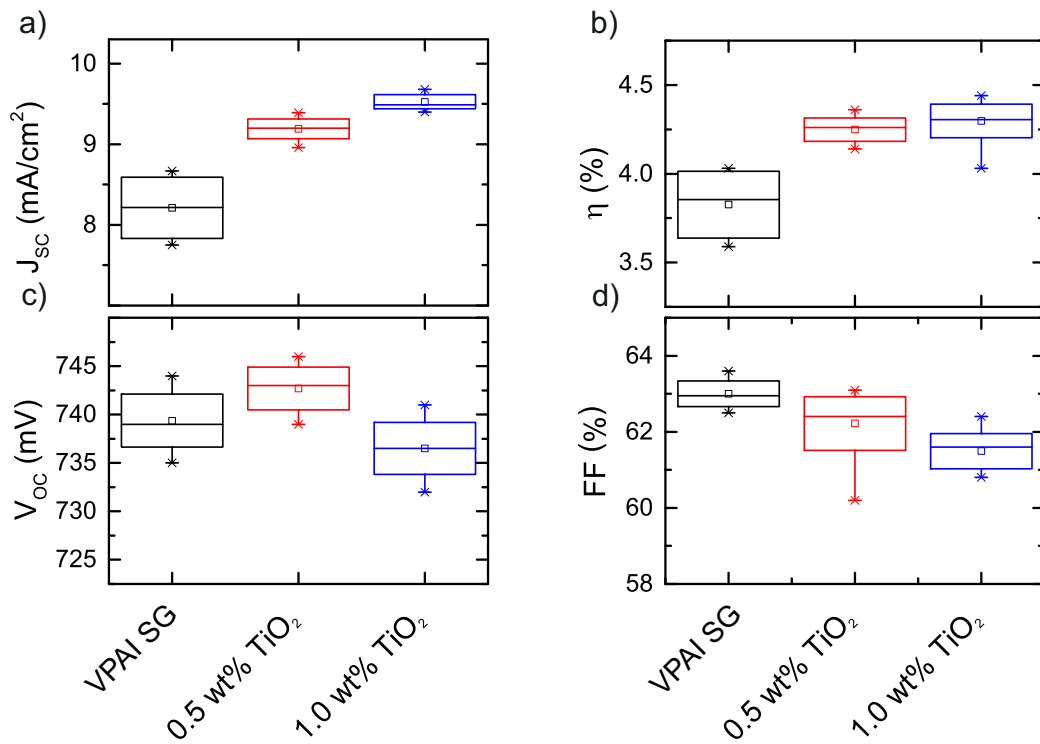


**Abbildung 5.12:** (a) Reflexion und (b) Absorption der untersuchten Solarzellen mit VPAI SG: $\text{TiO}_2$ -Streuschicht.

Der beobachtete Absorptionsszuwachs schlägt sich auch deutlich in der J-U-Kennlinie der untersuchten Solarzellen in Abbildung 5.13 nieder. Die gezeigten Werte entsprechen wieder dem Mittelwert aus 8-12 Solarzellen. Der Wirkungsgrad der Referenzsolarzelle mit VPAI SG-Transportschicht liegt auch hier deutlich unterhalb des Wirkungsgrades der Solarzelle mit HTL-Solar-Transportschicht (Abbildung 5.7b). Während die Leerlaufspannung (740 mV) sowie der Füllfaktor ( $\approx 62\%$ ) nahezu konstant bleiben, steigen die Kurzschlussstromdichte und damit schlussendlich auch der Wirkungsgrad durch Zugabe der Streupartikel deutlich an. Wie schon aus den Absorptionsspektren erwartet, ist der Anstieg von  $J_{\text{SC}}$  durch Erhöhung der  $\text{TiO}_2$ -Konzentration von 0,5 wt% ( $9,2 \text{ mA/cm}^2$ ) auf 1,0 wt% ( $9,5 \text{ mA/cm}^2$ ) nur noch sehr gering.



**Abbildung 5.13:** J-U Kennlinien der Solarzellen mit VPAI SG:TiO<sub>2</sub>-Streuschicht

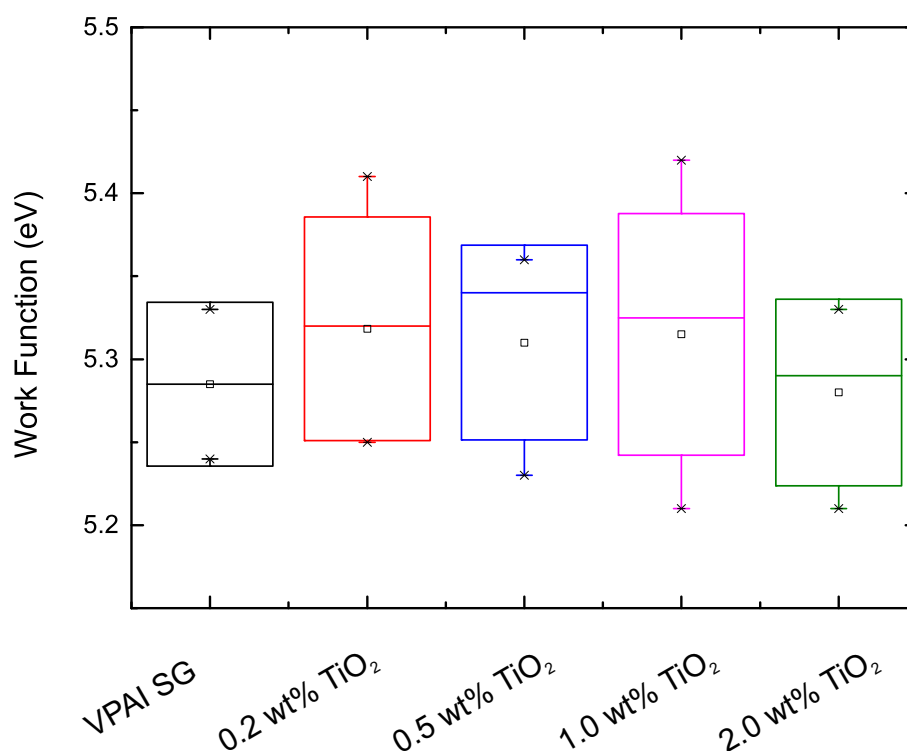


**Abbildung 5.14:** Kenngrößen der Solarzellen mit einer VPAI SG:TiO<sub>2</sub>-Streuschicht

Abbildung 5.14 verdeutlicht den Verlauf der Solarzellen-Kenngrößen in Abhängigkeit der Streupartikelkonzentration. Der Füllfaktor fällt mit steigender  $\text{TiO}_2$ -Konzentration. Auch die Leerlaufspannung sinkt tendenziell ab 1,0 wt% leicht ab. Diese Abweichungen liegen allerdings im Rahmen der Messungenauigkeit und sind somit nicht signifikant. Aufgrund der kleinen Abweichungen von  $U_{OC}$  und FF wächst der Wirkungsgrad analog zu  $J_{SC}$  an.

Abschließend wurde der Einfluss der  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel auf die Austrittsarbeit der PEDOT:PSS-Schicht aus VPAI SG überprüft. Wie aus den Kennlinien vermutet, zeigt sich in Abbildung 5.15 keine Änderung der Austrittsarbeit durch die Partikel bis zu  $\text{TiO}_2$ -Konzentrationen von 2,0 wt%.

Wählt man VPAI SG als Löchertransportschicht, lässt sich also durch die Zugabe von  $\text{TiO}_2$ -Streupartikeln der Größe  $d = 21 \text{ nm}$  der Photostrom organischer Solarzellen erhöhen. Durch das Einbetten der Nanopartikel in die dicke PEDOT:PSS Schicht lassen sich gleichzeitig die elektrischen Verluste reduzieren, wodurch der Anstieg des Photostroms auch zu einem Anstieg des Wirkungsgrades führt.



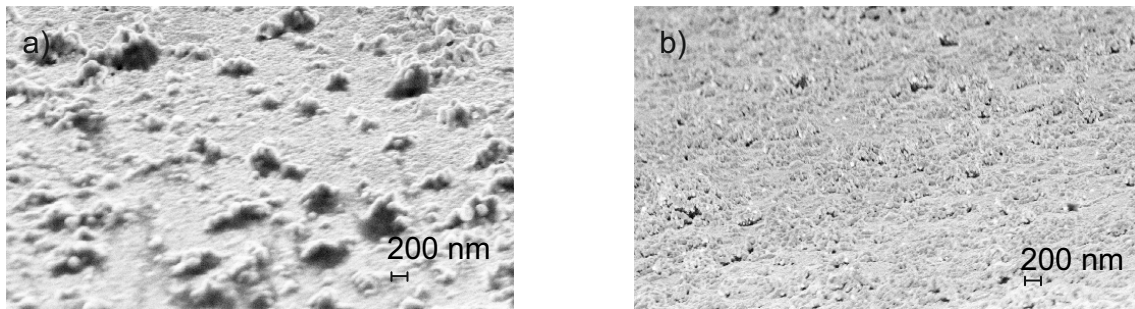
**Abbildung 5.15:** Austrittsarbeit einer VPAI SG: $\text{TiO}_2$ -Schicht in Abhängigkeit der  $\text{TiO}_2$ -Konzentration

### $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel in HTL:SPS

Wie in den vorherigen Abschnitten gezeigt, lässt sich die Absorption, und damit der Photostrom in organischen Solarzellen durch Einbringen von  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln in die Löchertransportschicht erhöhen. Um elektrische Verluste zu vermeiden und damit auch eine Steigerung des Wirkungsgrades zu erreichen, muss die Löchertransportschicht dick genug prozessiert werden, um die Streupartikel komplett einzubetten. Durch das Verwenden dickerer PEDOT:PSS-Schichten sinkt aufgrund der erhöhten parasitären Absorption der Wirkungsgrad der Referenzsolarzelle ohne  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel. Trotz des erhöhten Photostroms weisen die Solarzellen mit einer dicken Streuschicht einen geringeren Wirkungsgrad auf, als die Referenzsolar-

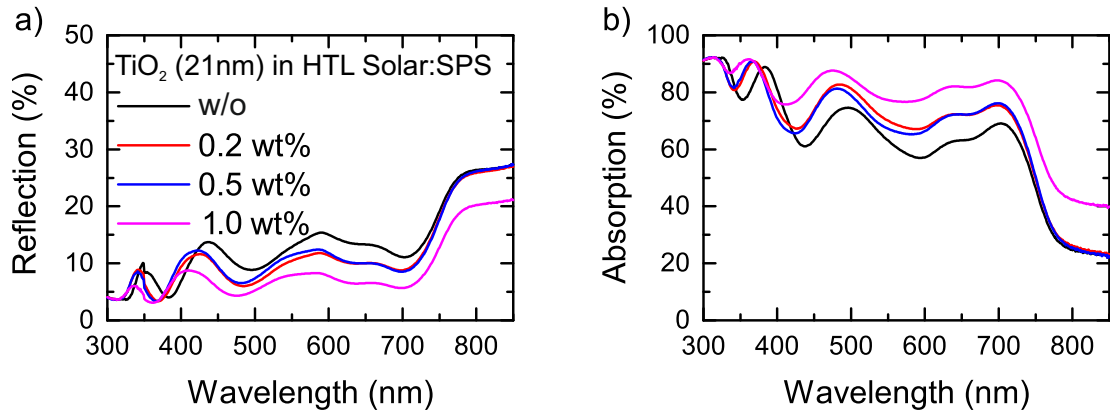
zellen mit der dünnen HTL-Solar-Schicht (Abbildungen 5.11b, 5.14b und 5.7b). Im Folgenden wird die Möglichkeit untersucht, eine HTL-Solar:TiO<sub>2</sub>-Streuschicht derart zu modifizieren, dass die Nanopartikel nicht an der Absorber:PEDOT:PSS-Grenzfläche angelagert werden. Auf diese Weise könnten die elektrischen Verluste durch die Streuschicht sowie die parasitäre Absorption der dicken PEDOT:PSS Schicht vermieden werden.

Hierzu wurde der HTL-Solar-Lösung Natrium-PSS zugesetzt. Wie bereits in Abschnitt 4.3 beschrieben, bildet HTL-Solar durch die Zugabe von SPS eine Lösemittelbarriere. Dies geschieht durch ein Aufschwimmen der SPS Partikel an die Oberfläche der HTL-Solar-Schicht nach dem Aufschleudervorgang [107]. Abbildung 5.16a zeigt REM-Aufnahmen einer Silberanode einer Solarzelle mit HTL-Solar:TiO<sub>2</sub>-Streuschicht. Die Silberschicht weist Aufrauungen durch die unterliegende Streuschicht auf. Die TiO<sub>2</sub>-Agglomerate sind unregelmäßig unter der Silberschicht verteilt. Zusätzlich sind zahlreiche glatte Bereiche auf der Elektrode zu beobachten. Durch die Zugabe von SPS in die HTL-Solar:TiO<sub>2</sub>-Streuschicht wird eine deutlich homogenere Verteilung der Partikel erreicht, also weniger glatte Bereiche beobachtet. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Streupartikel durch das Aufschwimmen des SPS ebenfalls an die Oberfläche der HTL-Solar-Schicht angelagert werden.

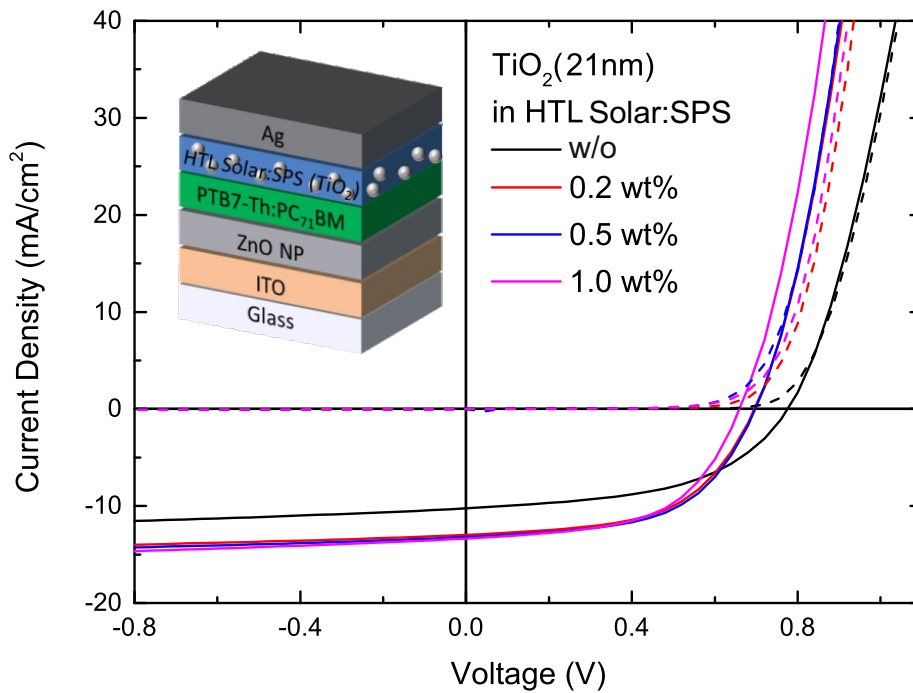


**Abbildung 5.16:** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Silberanode organischer Solarzellen mit (a) HTL-Solar:TiO<sub>2</sub>-, und (b) HTL:SPS:TiO<sub>2</sub>-Streuschicht.

Es wurden nun, analog zu den vorherigen Abschnitten dieses Kapitels Solarzellen mit HTL:SPS:TiO<sub>2</sub>-Streuschichten gefertigt. Als Absorber wurde, wie schon bei den Solarzellen mit HTL-Solar:TiO<sub>2</sub>-Streuschicht, PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM verwendet. Die Ergebnisse der Reflexionsmessung sind in Abbildung 5.17 dargestellt. Wie schon bei den Solarzellen mit HTL-Solar:TiO<sub>2</sub>-Streuschicht wird ein Absinken der Reflexion mit steigender TiO<sub>2</sub>-Konzentration beobachtet. Zusätzlich ist eine leichte Blauverschiebung des Spektrums erkennbar. Wieder kann aufgrund der Streuschichten eine Steigerung der Absorption im Wellenlängenbereich oberhalb von 500 nm festgestellt werden. Allerdings bewirkt die beobachtete Blauverschiebung einen Zuwachs der Anzahl absorbierter Photonen im Wellenlängenbereich der parasitären Absorption der Streupartikel. Interessanterweise ändert eine Erhöhung der Streupartikel-Konzentration von 0,2 wt% auf 0,5 wt% nichts an der Absorption der Solarzelle. Eine weitere Steigerung der Konzentration auf 1,0 wt% bewirkt hingegen einen signifikanten Anstieg der Absorption.



**Abbildung 5.17:** (a) Reflexion und (b) Absorption organischer Solarzellen mit HTL:SPS: $\text{TiO}_2$ -Streuschichten.



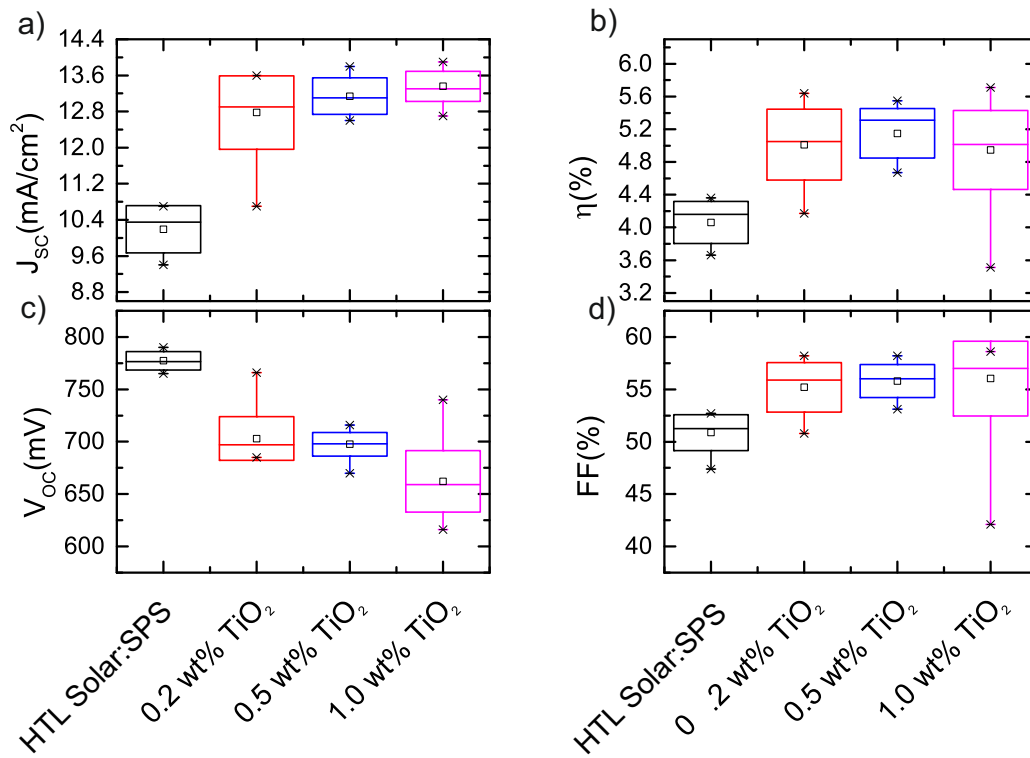
**Abbildung 5.18:** J-U-Kennlinien der Solarzellen mit HTL:SPS: $\text{TiO}_2$ -Streuschichten.

Abbildung 5.18 zeigt die J-U-Kennlinien von Solarzellen mit und ohne Streupartikel in der HTL:SPS Schicht. Wieder wurden die Leistungsdaten von 8-12 Solarzellen gemittelt. Wie aus der Absorptionsmessung erwartet, steigt  $J_{SC}$  durch Zugabe der TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel von 10,4 mA/cm<sup>2</sup> auf 13,5 mA/cm<sup>2</sup> an. Bemerkenswerterweise scheint das Ausmaß dieses Anstieges nicht von der Konzentration der Streupartikel abzuhängen. Dies passt nicht zu der Abhängigkeit der Absorption von der Streupartikel-Konzentration. Eine Erklärung hierfür könnte in einer Erhöhung der Rekombination an der Nanopartikel-Silber-Grenzfläche liegen. Ebenso scheint die Leerlaufspannung deutlich schwächer von der Partikelkonzentration beeinflusst zu werden, wie es bei HTL-Solar ohne SPS der Fall war. Aus dem Verlauf von  $U_{OC}$  in Abhängigkeit der TiO<sub>2</sub>-Konzentration kann geschlussfolgert werden, dass die TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel durch das Aufschwimmen des SPS tatsächlich vermindert auf dem Absorber angelagert werden. Allerdings werden nicht alle Partikel vom SPS an die Oberfläche getragen, wodurch die Leerlaufspannung immer noch leicht mit steigender Partikelkonzentration abnimmt (Abbildung 5.19c). Dies stimmt auch mit dem Verlauf von  $J_{SC}$  überein. Ab einer TiO<sub>2</sub>-Konzentration von mehr als 0,5 wt% nehmen die elektrischen Verluste am Absorber/HTL-Solar Übergang wieder zu, wodurch die Steigerung der Absorption nicht in einem Anstieg von  $J_{SC}$  resultiert. Zusätzlich wird ein leichter Anstieg des Füllfaktors mit der Konzentration der Streupartikel beobachtet (Abbildung 5.19d). Aufgrund der Verminderung der elektrischen Verluste durch die Zugabe von SPS, konnte der Wirkungsgrad der Solarzellen durch Einbringen einer Streuschicht im Mittel von 4,0% auf 5,2% gesteigert werden. Der vergleichsweise niedrige Wirkungsgrad der Referenzsolarzelle ist der für eine PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM Absorberschicht sehr geringe Kurzschlussstromdichte von 10,4 mA/cm<sup>2</sup> geschuldet. Da die Solarzellen bis auf die Zugabe von SPS baugleich mit den Solarzellen aus Abbildung 5.6 sind, kommt als Ursache für die niedrige Kurzschlussstromdichte nur das SPS im HTL-Solar in Frage.

Somit konnte also gezeigt werden, dass durch die Zugabe von SPS in eine HTL-Solar:TiO<sub>2</sub>-Schicht ein Aufschwimmen der Streupartikel und damit eine Verminderung der elektrischen Verluste am Absorber-PEDOT:PSS-Übergang erreicht werden kann. Allerdings bewirkt die Zugabe von SPS ein Absinken des Wirkungsgrades. Obwohl der Photostrom durch die Streuschicht um bis zu 13% gesteigert werden kann, liegen die Wirkungsgrade der Solarzellen mit HTL:SPS-Schicht deutlich unterhalb derjenigen mit HTL-Solar-Schicht.

### 5.3 TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel in der Elektronentransportschicht

Neben den bisher diskutierten Ansätzen, die Streupartikel in der Löchertransportschicht zu integrieren, wurden im Rahmen dieser Arbeit auch der Einsatz von Streupartikeln in der Elektronentransportschicht (ETL) untersucht. Als ETL in organischen Solarzellen wird üblicherweise MoO<sub>3</sub>, TiO<sub>x</sub> oder ZnO verwendet. Da MoO<sub>3</sub> meist durch thermisches Verdampfen prozessiert wird und TiO<sub>x</sub> aufgrund des geringen Brechungsindexunterschiedes zu den TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln ungeeignet zur Herstellung von Streuschichten ist, beschränkt sich die folgende Untersuchung auf ZnO:TiO<sub>2</sub>-Streuschichten. Da mit ZnO diesmal eine Elektronentransportschicht unterhalb der Silberkathode liegt, mussten die untersuchten Solarzellen in der regulären Architektur gefertigt werden. Hierfür wurde die PEDOT:PSS Formulierung VPAI 4083 im Verhältnis 1:3 mit Ethanol gemischt und anschließend bei 4000 U/min für 30 s auf die ITO-Anode aufgeschleudert. Nach einer thermischen Behandlung bei 80°C für 10 min wurden so eine Schichtdicke von ca. 20 nm erreicht. Als aktive Schicht wurde PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM, wie bereits in den vorherigen Abschnitten beschrieben, appliziert. Die Schichtdicke des Absorbers belief sich auf ca. 90 nm. Die TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel wurden mit dem Ultraschallstab in die ZnO-Nanopartikeldispersion eingebracht. Abschließend wurde diese, wie schon in den vorherigen Abschnitten beschrieben, bei 4000 U/min für 30 s auf die Absorberschicht



**Abbildung 5.19:** Kenngrößen der Solarzellen mit einer HTL:SPS:TiO<sub>2</sub>-Streuschicht.

aufgeschleudert und für 10 min bei 80°C ausgeheizt. Die resultierende Schichtdicke betrug ca.<sup>2</sup> 40 nm.

Zunächst wurde wieder der Einfluss der Streuschichten auf die Absorption der Solarzellen untersucht (Abbildung 5.20). Auch hier beobachtet man einen Anstieg in der Absorption mit der TiO<sub>2</sub>-Konzentration in der ZnO-Schicht. Ein erheblicher Anteil der Absorptionssteigerung findet allerdings im Bereich parasitärer Absorption durch die TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel statt. Dennoch wird durch Einbringen der Nanopartikel die Absorption in der aktiven Schicht erhöht.

Da die ZnO-Schicht sehr dünn ist, sogar deutlich dünner als die PEDOT:PSS-Schichten aus HTL-Solar, wird ein starker Einfluss der Streupartikel auf die Leerlaufspannung und den Füllfaktor erwartet. Wie in Abbildung 5.21 dargestellt bestätigt sich diese Vermutung anhand der gemessenen J-U-Kennlinie. Mit steigender TiO<sub>2</sub>-Konzentration fällt die Leerlaufspannung stark ab. Der Abfall ist allerdings deutlich kleiner als bei den Solarzellen mit HTL-Solar. Dies kann auf den kleineren Unterschied in den Austrittsarbeiten von ZnO (4,7 eV) und rutilem TiO<sub>2</sub> (4,9 eV) zurückgeführt werden [115].

Die ZnO:TiO<sub>2</sub>-Streuschicht zeigt im Rahmen der Messungenauigkeit, trotz der gemessenen Absorptionssteigerung, keinen Einfluss auf J<sub>SC</sub>. Wie auch schon bei den dünnen HTL-Solar-Schichten fallen der Füllfaktor, die Leerlaufspannung sowie der Wirkungsgrad der Solarzelle mit steigender TiO<sub>2</sub>-Konzentration ab (Abbildung 5.23).

<sup>2</sup>Die Vermessung der Schichtdicke rauer Nanopartikelschichten ist technisch sehr aufwendig und meist mit einer hohen Messungenauigkeit versehen. Die Schichtdicken der ZnO:TiO<sub>2</sub>-Schichten wurden über eine Dickenmessung der gesamten Solarzelle abgeschätzt.



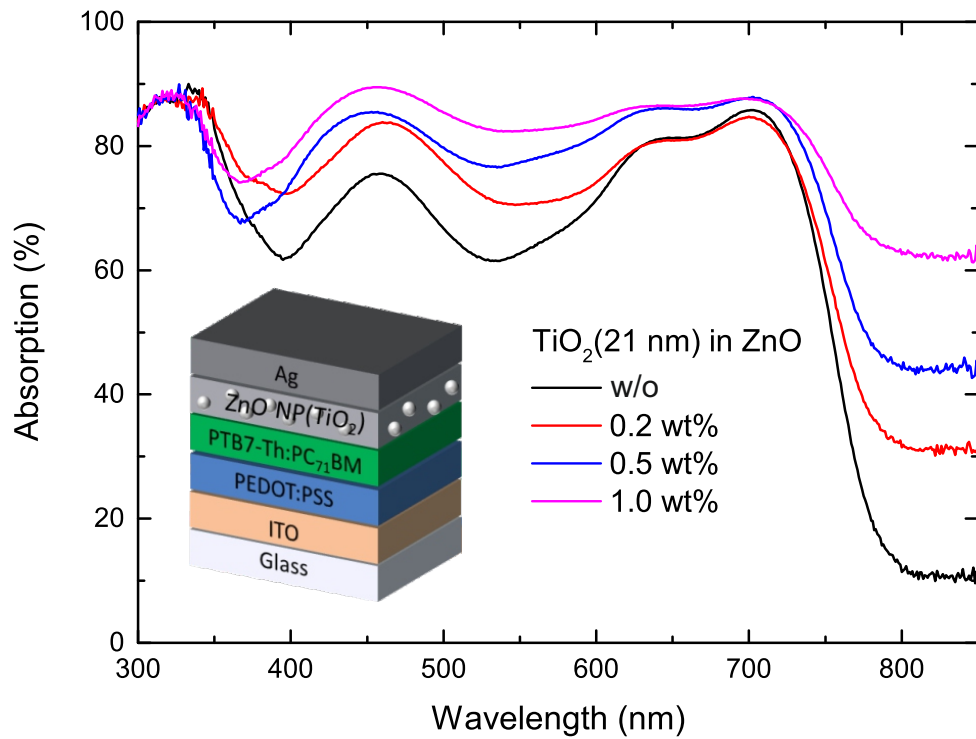


Abbildung 5.20: Absorption von PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM-Solarzellen mit ZnO:TiO<sub>2</sub>-Streuschichten.

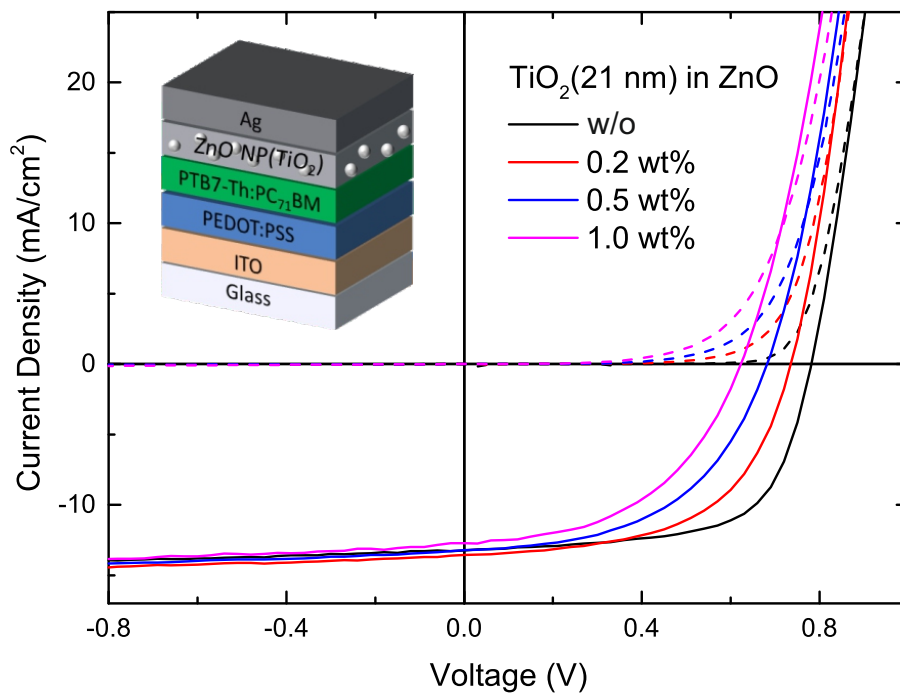
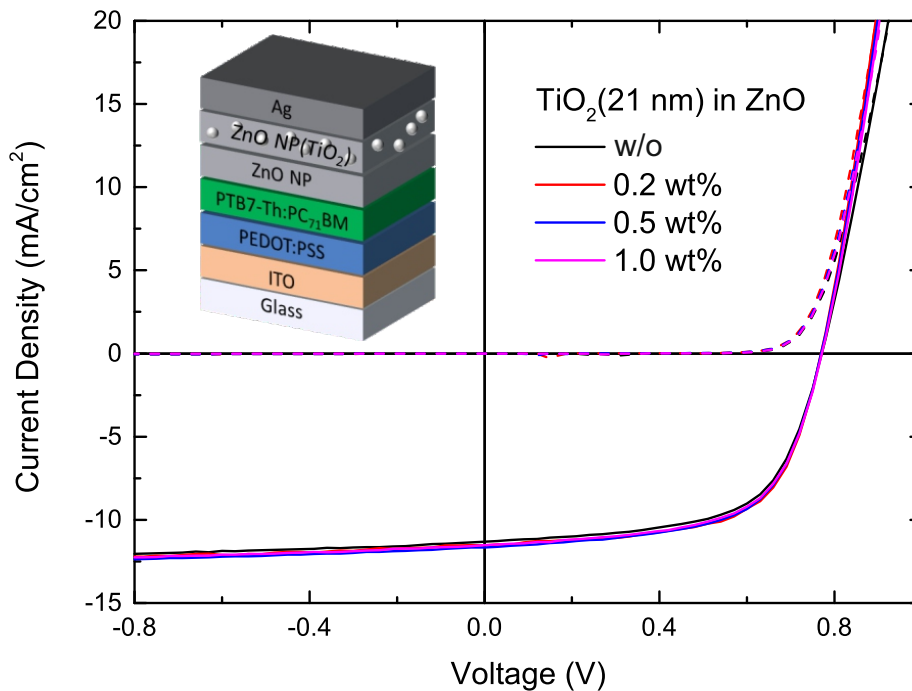


Abbildung 5.21: PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM-Solarzellen mit ZnO:TiO<sub>2</sub>-Streuschichten.

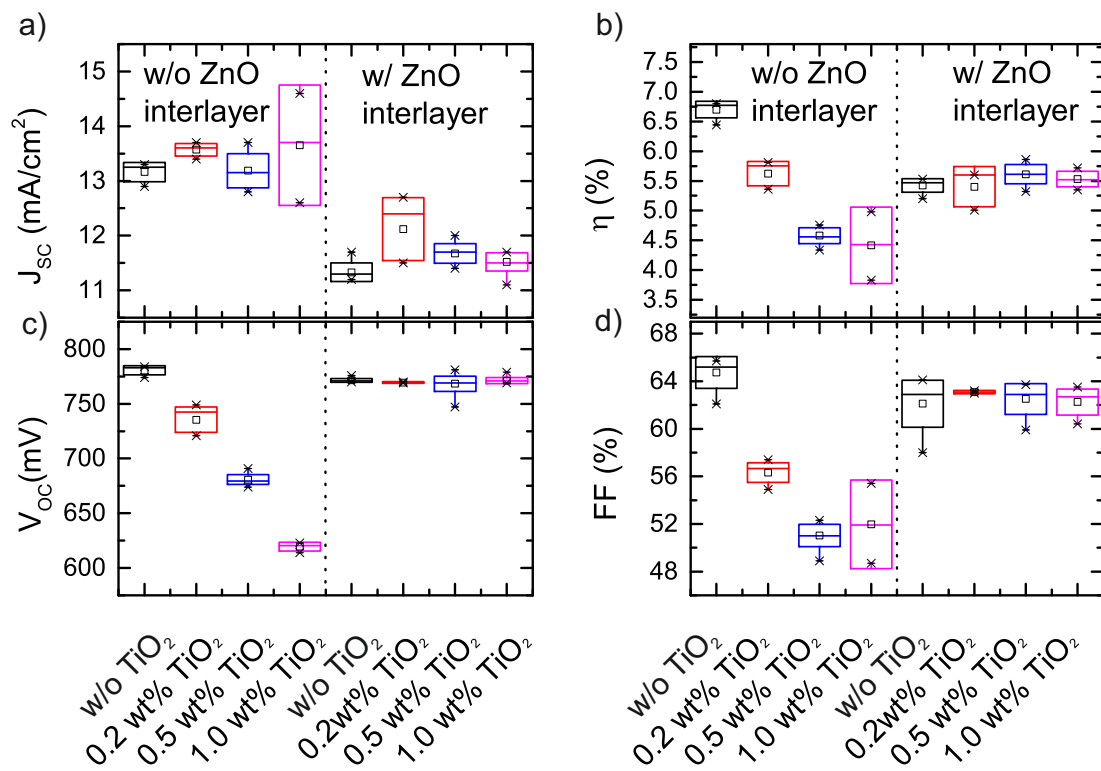


**Abbildung 5.22:** PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM-Solarzellen mit ZnO:TiO<sub>2</sub>-Streuschicht und einer ZnO-Pufferschicht zwischen Absorber- und Streuschicht.

Wie aufgrund der ZnO-Schichtdicke erwartet trägt die Streuschicht trotz des Gewinnes in der Absorption aufgrund der negativen Auswirkung der TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel auf die elektrische Funktion der Solarzelle nicht zu einer Strom-, bzw. Effizienzsteigerung bei.

Im Gegensatz zu PEDOT:PSS lässt sich die Elektronentransportschicht aus der ZnO-NP Dispersion nicht ohne weiteres in dickeren Schichten prozessieren, um die elektrischen Verluste einzudämmen. Um diesen Verlusten am Absorber-ZnO-Übergang durch Anlagerung von TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln entgegenzuwirken, wurde eine Pufferschicht aus ZnO zwischen dem Absorber und der Streuschicht integriert. Wie in den Abbildungen 5.22 und 5.23 zu erkennen, konnten die elektrischen Verluste komplett eingedämmt werden. Gleichzeitig wird eine leichte Steigerung der Kurzschlussstromdichte von 11,4 mA/cm<sup>2</sup> auf knapp 12 mA/cm<sup>2</sup> durch die Integration der Streuschicht vermerkt. Durch die effektiv dickere ZnO-Schicht sinkt der Wirkungsgrad der Referenzsolarzelle gegenüber der Referenz ohne ZnO Pufferschicht aufgrund der geringeren Kurzschlussstromdichte deutlich ab. Während die Referenzsolarzelle ohne Puffer-, oder Streuschicht eine Effizienz von ca. 6,7% aufweist, erreicht die beste Zelle mit Pufferschicht und Streupartikeln nur knapp 6%.

Zusammenfassend konnte auch durch Zugabe von TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln in die Elektronentransportschicht eine Steigerung Wirkungsgrades erzielt werden. Um die elektrischen Verluste zu minimieren, muss die Solarzelle aber derart modifiziert werden, dass sie auch mit der gesteigerten Absorption aufgrund der TiO<sub>2</sub>-Streuschicht unterhalb der unmodifizierten Referenzsolarzelle liegt.

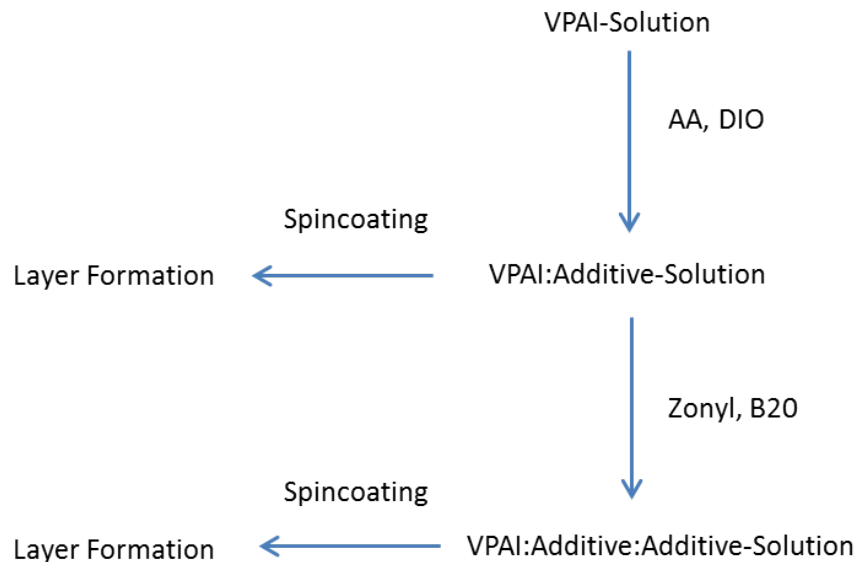


**Abbildung 5.23:** Einfluss einer ZnO-Pufferschicht auf die Kenngrößen von Solarzellen mit ZnO:TiO<sub>2</sub>-Streuschicht.

## 5.4 PEDOT:PSS-Streuschichten

### Einfluss von Additiven auf PEDOT:PSS-Schichten

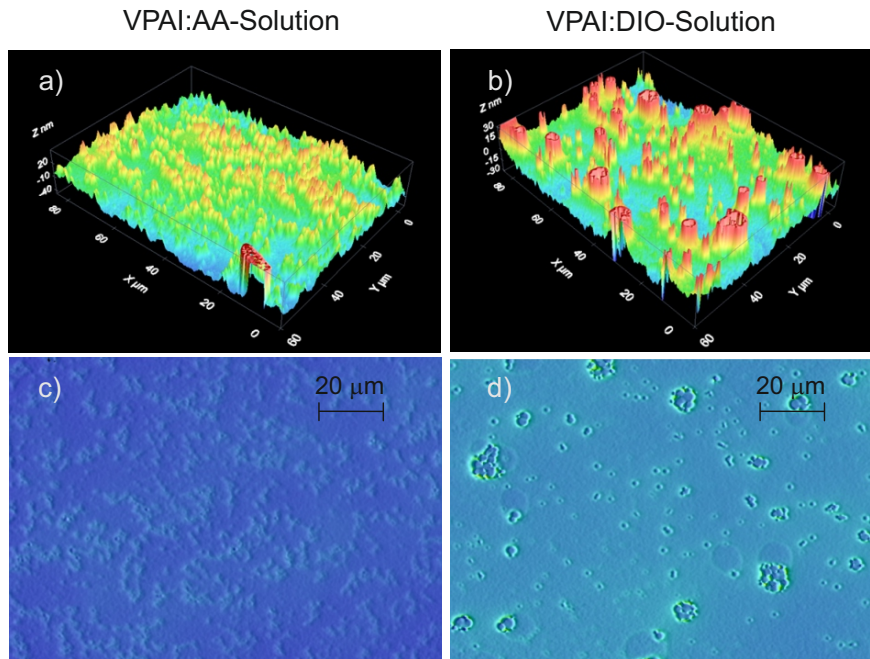
Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, lässt sich die Absorption und damit die Kurzschlussstromdichte einer organischen Solarzelle durch das Einbringen von Nanopartikeln in eine der Ladungsträgertransportschichten erhöhen. Gleichzeitig entstehen dabei elektrische Verluste, die sich durch das Einbetten der Streupartikel in eine dicke Transportschicht oder das Einbringen einer Pufferschicht vermindern lassen. Die dickere Transportschicht wiederum erhöht die parasitäre Absorption in der Solarzelle, wodurch deren Wirkungsgrad abnimmt. Im Folgenden wird eine Methode vorgestellt, mit der sich eine streuende Löchertransportschicht ohne das Einbringen von Streupartikeln realisieren lässt. Für eine bessere Übersicht der verwendeten Materialgemische sind in Abbildung 5.24 schematisch die verschiedenen Arbeitsschritte zur Herstellung von PEDOT:PSS-Streuschichten dargestellt.



**Abbildung 5.24:** Herstellungsprozess der PEDOT:PSS-Streuschichten durch Zugabe von Additiven in die VPAI-Lösung. Zunächst wird der Einfluss der Additive Anisaldehyd und 1,8-Diiodooctan auf die Bildung der PEDOT:PSS-Schicht untersucht. Da die Streuschichten auch auf einer Absorberschicht eingesetzt werden sollen, wird im nächsten Schritt der Einfluss eines Haftvermittlers auf die Schichtbildung untersucht.

Zunächst wurde die Herstellung von PEDOT:PSS-Streuschichten auf Glassubstraten untersucht. Hierzu wurde die PEDOT:PSS Formulierung VPAI 4083 (Heraeus) im Verhältnis 1:3 mit Ethanol gemischt und ein wasserunlösliches Additiv mit einem hohen Siedepunkt zugegeben. Als Additive wurden Anisaldehyd (AA, Siedepunkt bei 248°C) und 1,8-Diiodooctan (DIO, Siedepunkt bei 169°C)) verwendet. Schleudert man nun einen Nassfilm dieser Lösung auf ein Glassubstrat auf und heizt die Probe anschließend aus, so verdunstet das Ethanol mit einem Siedepunkt von 78,32° als erstes. Da VPAI 4083 (im Folgenden VPAI genannt) in wässriger Dispersion vorliegt, findet aufgrund der Nichtlöslichkeit des Additives in Wasser eine Phasentrennung während des weiteren Trocknungsvorgangs statt, bis auch das Wasser aus der Schicht verdunstet ist. Der Ausheizvorgang wird nun fortgesetzt, bis auch das Additiv aus der Schicht verschwindet. Durch die Phasentrennung entsteht so eine raue PEDOT:PSS-Schicht.

Abbildung 5.25 zeigt Konfokalmikroskop-Aufnahmen der Schicht. Durch Zugabe von 2 vol% AA wird eine homogene Aufrauung der PEDOT:PSS-Schicht erzielt (Abbildung 5.25a und c). Wie zu erkennen ist, ist die Schicht vollständig geschlossen und weist eine hügelige Oberfläche auf. Die Hügel sind homogen verteilt und haben eine Höhe von bis zu 40 nm, was in einer quadratischen Oberflächenrauheit (eng. *Root Mean Square Roughness*)  $R_q$  von 28 nm Schicht resultiert. Werden der VPAI-Lösung 4 vol% DIO zugegeben, erhält man eine vollkommen andere Schicht als durch Zugabe von AA. Wie in Abbildung 5.25b und d zu sehen, bilden sich bis zu 30 nm hohe Hügel mit Durchmessern von bis zu einigen  $\mu\text{m}$ , die in ihrer Mitte Krater aufweisen. Innerhalb dieser Krater befindet sich kein PEDOT:PSS mehr, sodass die gesamte Schicht mit Löchern versehen ist. Die Oberflächenrauheit dieser Schichten betrug ca. 15 nm.



**Abbildung 5.25:** 3-D und 2-D Darstellung der Konfokalmikroskop-Aufnahmen von PEDOT:PSS-Schichten aus VPAI:Additiv-Lösungen. Einfluss der Additive (a, c) AA und (b, d) DIO auf die Schichtbildung von PEDOT:PSS.

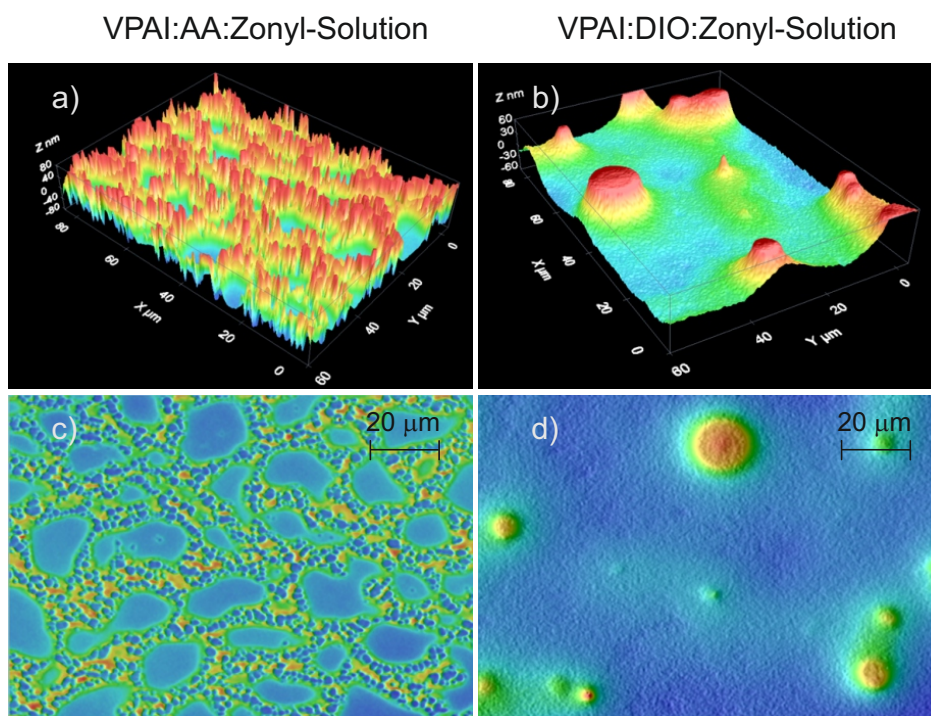
Da die PEDOT:PSS-Schicht nicht nur die Funktion einer Streu-, sondern auch die einer Lächertransport-schicht erfüllen soll, darf die Schicht keine Löcher aufweisen, da sonst der Absorber in Kontakt mit der ITO (reguläre Architektur) oder mit der Silberanode (invertierte Architektur) käme, was in der Solarzelle zu elektrischen Verlusten führt.

Deshalb wurde eine dünne ( $\approx 10$  nm) dicke PEDOT:PSS-Schicht (CPP 105D, Heraeus, 1:4 in Isopropanol) auf das Substrat aufgebracht bevor die PEDOT:PSS:Additiv-Schicht prozessiert wurde. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass selbst im Falle einer löchrigen PEDOT:PSS:Additiv-Schicht, ein Kontakt zwischen Absorber und den Elektroden ausgeschlossen ist. Da VPAI nicht sehr gut auf einer bereits prozessierten PEDOT:PSS-Schicht benetzt, wurden den PEDOT:PSS:Additiv-Schichten vor dem Aufschleudern Haftvermittler zugesetzt. Hier kamen Zonyl und B20, eine Mischung aus 20 mg/ml Byk333 (Byk Additives & Instruments) und 20 mg/ml Dynol604 (Air Products) zum Einsatz.

Zunächst wurde der Einfluss dieser Benetzer auf die Struktur einer PEDOT:PSS:Additiv-Schicht auf Glas untersucht. In Abbildung 5.26 sind die Oberflächenprofile der Schichten dargestellt, die durch Zugabe von 1 vol% Zonyl in die VPAI:Additiv-Lösung entstehen. Die Oberfläche weist große, zufällig verteilte

Löcher mit Durchmessern von bis zu fast  $20\ \mu\text{m}$  auf, zwischen denen sich eine Struktur aus dicht gepackten Hügeln mit einer durchschnittlichen Höhe von  $90\ \text{nm}$  ausbreitet (Abbildung 5.26 a und c). Die Oberflächenrauheit  $R_q$  der Schicht liegt bei  $42\ \text{nm}$ . Mittels AFM Messungen konnte gezeigt werden, dass sowohl die großen Löcher als auch die Täler zwischen benachbarten Hügeln nicht vollständig bis auf das Substrat reichen. Vielmehr scheint sich die gesamte Struktur aus einem sehr dünnen ( $2\text{-}5\ \text{nm}$ ) PEDOT:PSS-Film zu erheben.

Durch Zugabe von  $1\ \text{vol}\%$  Zonyl in die VPAI:DIO-Lösung entsteht auch hier wieder eine vollkommen andere Struktur der Schicht (5.26b und d). Anstelle von spitzen Hügeln mit Kratern wie in Abbildung 5.25b und d weist die Schicht einige wenige Hügel mit Höhen von bis zu  $90\ \text{nm}$  und einem Durchmesser von  $1\ \mu\text{m}$  bis zu fast  $20\ \mu\text{m}$  auf. Zwischen den Hügeln befindet sich eine homogen verteilte PEDOT:PSS-Schicht mit einer Schichtdicke von  $20\ \text{nm}$ . Die Ursache der großen Unterschiede der entstandenen Strukturen wurde nicht weiter untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die verschiedenen Additive nur im Hinblick auf die Streueigenschaften der entstandenen Schichten hin evaluiert.



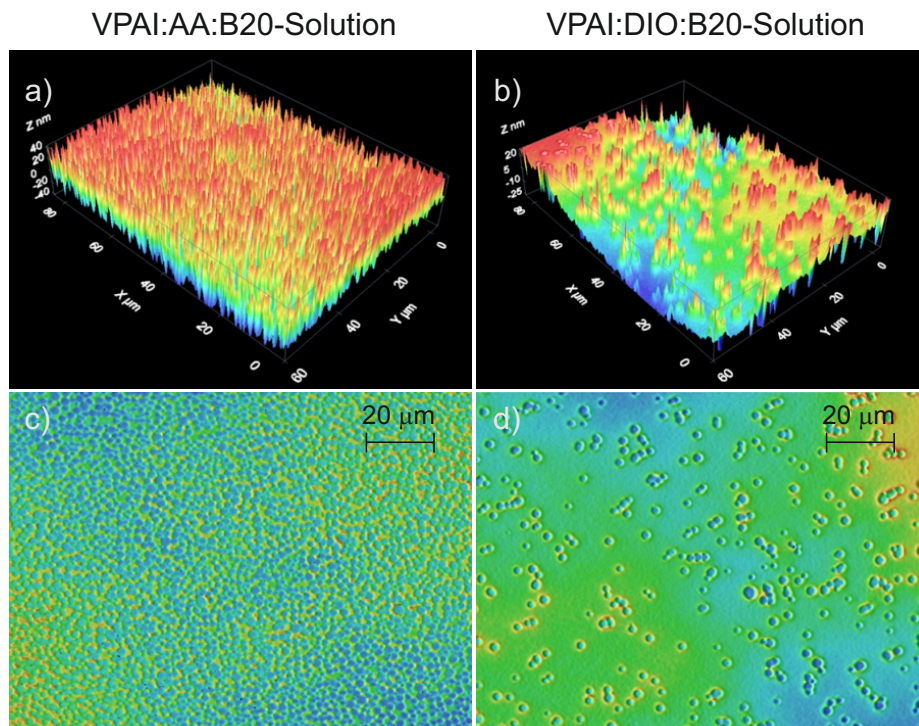
**Abbildung 5.26:** 3D- und 2D-Darstellung der Konfokalmikroskop-Aufnahmen von PEDOT:PSS-Schichten aus VPAI:Additiv-Lösungen. Einfluss von  $1\ \text{vol}\%$  Zonyl auf die Bildung von (a, c) PEDOT:PSS:AA- und (b, d) PEDOT:PSS:DIO-Schichten.

Eine weitere Möglichkeit, die Benetzung der PEDOT:PSS:Additiv-Lösung auf einer bereits prozessierten PEDOT:PSS-Schicht zu verbessern, besteht in der Zugabe von B20. Im Rahmen dieser Arbeit stellte sich heraus, dass ab einer Konzentration von  $5\ \text{vol}\%$  B20 die Schichtbildung nicht weiter beeinflusst wird<sup>3</sup>. Die folgenden Untersuchungen beziehen sich also, sofern nicht anders angegeben, immer auf eine B20-Konzentration von  $5\ \text{vol}\%$ . Konfokalmikroskopaufnahmen der Schichten finden sich in Abbildung 5.27. Durch Zugabe von B20 in die PEDOT:PSS:AA-Lösung entsteht eine sehr homogene, hügelige Schicht mit einer mittleren Rauheit von  $R_q = 35\ \text{nm}$ . Die Hügel haben eine Höhe von ca.  $40\ \text{nm}$  und liegen auf einer geschlossenen PEDOT:PSS-Schicht von ca.  $15\ \text{nm}$  Dicke (Abbildung 5.27 a und c).

<sup>3</sup>Es wurden B20-Konzentration bis zu  $10\ \text{vol}\%$  untersucht

Die Filme, die aus der mit B20 versetzten VPAI:DIO-Lösung gefertigt wurden, weisen zufällig verteilte Hügel mit Höhen von bis zu 45 nm auf. Die Hügel weisen erneut Krater auf, die bis auf das Substrat reichen.

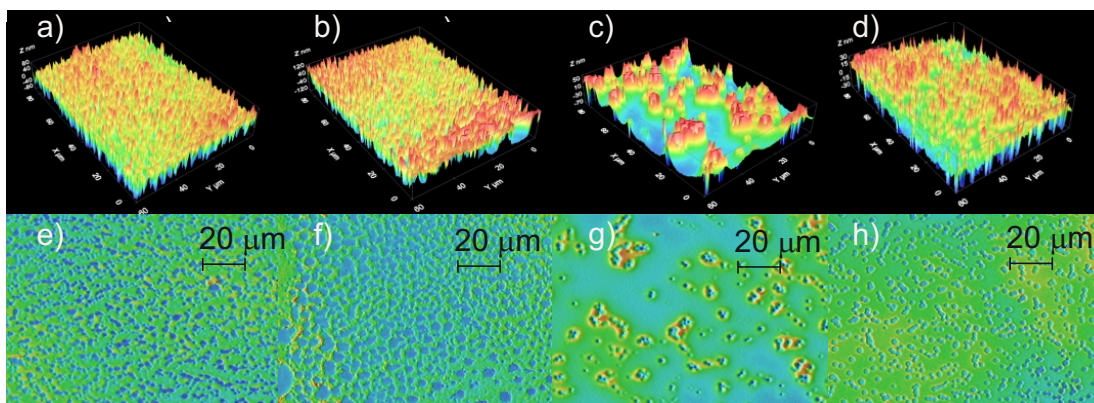
VPAI:AA-Lösungen führen demnach in allen untersuchten Fällen zu einer geschlossenen PEDOT:PSS-Schicht mit einer charakteristischen Struktur, die von der Wahl des Haftvermittlers abhängt. Hervorgehoben seien hier die sehr gleichmäßigen, hügeligen PEDOT:PSS-Schichten, die durch Zugabe von B20 in die VPAI:AA-Lösung erzielt wurden. Durch die Zugabe von DIO bilden sich, außer bei Zugabe von Zonyl, stets löchrige PEDOT:PSS-Schichten aus. Die Zugabe von Zonyl hingegen bewirkt die Bildung einer homogenen PEDOT:PSS-Schicht, auf der sich vereinzelt Hügel in unterschiedlichen Größen bilden.



**Abbildung 5.27:** 3D- und 2D-Darstellung der Konfokalmikroskop-Aufnahmen von PEDOT:PSS-Schichten aus VPAI:Additiv-Lösungen. Einfluss von 5 vol% B20 auf die Bildung (a, c) PEDOT:PSS:AA- und (b, d) PEDOT:PSS:DIO-Schichten.

Obwohl für die geschlossenen PEDOT:PSS:AA-Schichten die Prozessierung einer Zwischenschicht aus CPP 105D nicht nötig ist, wurde deren Einfluss auf die Schichtbildung dennoch sowohl für das Additiv AA als auch für DIO untersucht. Die gefundenen Strukturen sind in Abbildung 5.28 zusammengefasst. Dabei zeigen a bis d die 3D-Darstellung der Schichttopographie, während in den Aufnahmen e-h die zugehörige Draufsicht dargestellt ist. VPAI:AA versetzt mit Zonyl führt zu einer sehr regelmäßigen, löchrigen Schicht. Die Hügel, die um die Löcher herum gebildet werden, weisen Höhen von bis zu 90 nm auf, was in einer Oberflächenrauheit von  $R_q = 45$  nm resultiert. Aus technischen Gründen konnte hierbei nicht festgestellt werden, ob diese Löcher in die CPP 105D-Schicht hineinragen. Fest steht, dass die Löcher nicht bis auf das Substrat reichen, die PEDOT:PSS-Schicht also geschlossen ist. Versetzt man die VPAI:AA-Lösung mit B20, so bildet sich eine vergleichbare Struktur aus. Mit einem Durchmesser von bis zu  $5 \mu\text{m}$  sind die Löcher in der Schicht hier aber größer als die meist nur  $1\text{-}2 \mu\text{m}$  großen Löcher in der PEDOT:PSS:AA:Zonyl-Schicht. Zudem bilden sich hier größere Erhebungen zwischen den Löchern mit Höhen von bis zu 120 nm, was somit auch zu einer höheren Oberflächenrauheit von  $R_q = 70$  nm der Schicht führt.

Die VPAI:DIO-Lösung hingegen bildet durch Zugabe von Zonyl unregelmäßig verteilte Hügel mit Höhen von bis zu 80 nm aus. Die Hügel selber weisen wieder tiefe Krater in ihrer Mitte auf, die teilweise bis auf das Substrat reichen. Die Oberflächenrauheit der Schicht betrug  $R_q = 36$  nm. Gibt man statt Zonyl B20 zu der VPAI:DIO-Lösung hinzu, bildet sich im Vergleich zu den bisher untersuchten VPAI:DIO-Schichten, eine lokal homogene Verteilung von Hügeln mit Höhen von bis zu 45 nm aus. Auch diese Schicht weist eine Vielzahl von Löchern auf, die zufällig verteilt vorliegen. Diese reichen aber nicht bis auf das Substrat, womit die Schicht sich für eine Integration in eine organische Solarzelle eignet. Die Rauheit dieser Schichten betrug  $R_q = 15$  nm. Wie gezeigt, bilden sich durch die Zugabe von DIO meist löchrige Schichten mit vergleichbar geringen Oberflächenrauheiten. Durch die Zugabe von AA hingegen konnten sehr homogene, hügelige Oberflächen erzielt werden, die zusätzlich komplett geschlossen waren. Gleichzeitig weisen die Schichten größere Oberflächenrauheiten auf und bieten daher ein größeres Potential zur Streuung von Licht. Besonders hervorgehoben seien hier die Strukturen der Schichten, die durch Zugabe von B20 zur VPAI:AA-Lösung entstehen. Sowohl die auf Glas, als auch auf CPP 105D gebildeten Schichten eignen sich von ihrer räumlichen Dimensionierung sehr gut als Streuschicht für organische Solarzellen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher ausschließlich Streuschichten aus PEDOT:PSS und AA mit und ohne B20 auf ihre optischen Eigenschaften und ihren Einsatz zur Lichteinkopplung in organische Solarzellen untersucht.



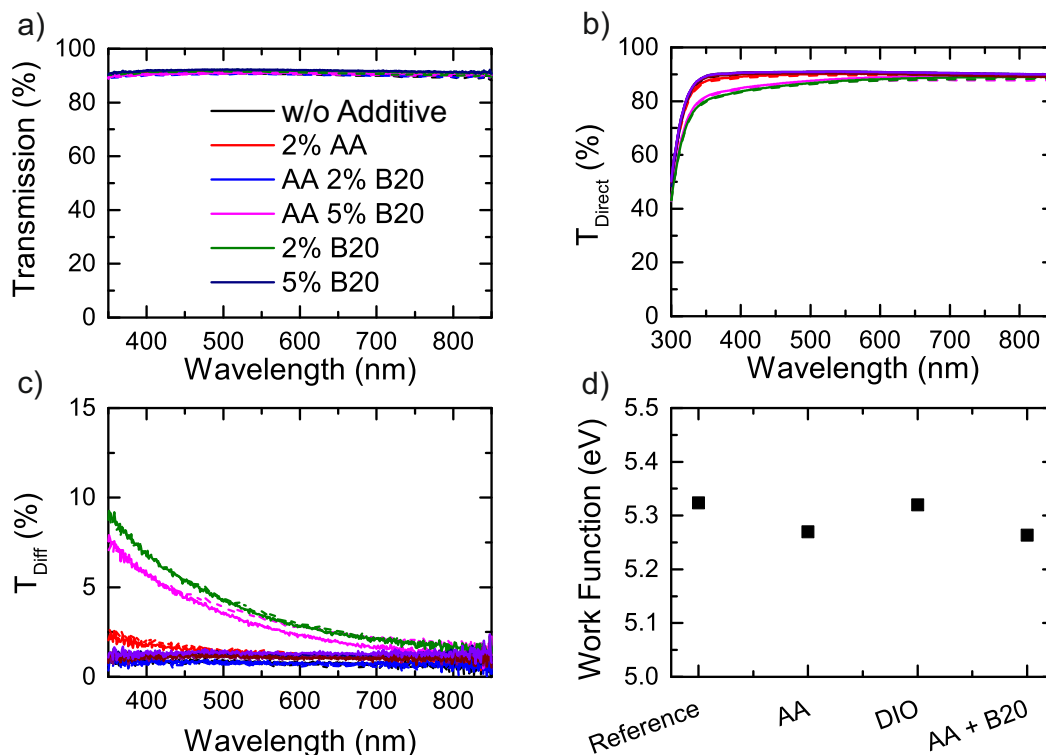
**Abbildung 5.28:** 3D- und 2D-Darstellung der Konfokalmikroskop-Aufnahmen von PEDOT:PSS-Schichten aus VPAI:Additiv-Lösungen. Einfluss der verschiedenen Haftvermittler auf die Schichtbildung der verschiedenen VPAI:Additiv-Lösungen auf einer bereits prozessierten PEDOT:PSS-Schicht. (a, e) VPAI:AA + Zonyl. (b, f) VPAI:AA + B20. (c, g) VPAI:DIO + Zonyl. (d, h) VPAI:DIO + B20.

Zunächst wurde die Streueigenschaften der verschiedenen PEDOT:PSS-Schichten untersucht. Abbildung 5.29 zeigt die totale, die direkte, sowie die diffuse Transmission von PEDOT:PSS:AA-Schichten mit verschiedenen Volumenanteilen B20. Die unterschiedlichen Lösungen wurden sowohl auf Glas als auch auf CPP 105D aufgebracht. Die totale Transmission (Abbildung 5.29a) liegt knapp oberhalb von 90% für alle untersuchten Schichten oder Schichtsysteme. Dies zeigt zum einen, dass alle Additive vollständig aus der Schicht verschwunden sind, also eine reine PEDOT:PSS-Schicht vorliegt. Zum anderen zeigt sich nur ein sehr geringer Einfluss der ca. 10 nm dünnen CPP 105D-Zwischenschicht auf die Transmission. Aus der Differenz der totalen und der direkten Transmission (Abbildung 5.29b) erhält man die diffuse Transmission (Abbildung 5.29c).

Wie erwartet, bewirken die reinen VPAI-Schichten ohne AA keine Streuung des Lichtes und weisen daher auch eine diffuse Transmission von 0% auf. Durch die Zugabe von 2 vol% AA steigt die diffuse



Transmission unterhalb von  $\lambda = 450$  nm leicht an. Durch die Zugabe von B20 nimmt die diffuse Transmission im gesamten untersuchten spektralen Bereich mit steigender B20-Konzentration zu. Die diffuse Transmission stimmt sehr gut mit den Erwartungen aufgrund der Topographie der Schichten überein. Durch die Zugabe von AA raut die Schicht zwar auf, dies aber nur in einem sehr geringen Maße. Durch eine weitere Zugabe von B20 bilden sich größere, homogener verteilte Strukturen als durch alleinige Zugabe von AA. Interessanterweise zeigt sich auch in der diffusen Transmission nur ein sehr geringer Einfluss der CPP 105D-Zwischenschicht (gestrichelte Linien), obwohl man hier aufgrund der größeren Oberflächenrauheit auch eine stärkere Streuung erwartet hätte. Auf der anderen Seite weisen die Schichten, wie in Abbildung 5.28b und f zu erkennen, auch größere laterale Strukturen auf. Somit stehen weniger Streuzentren zur Verfügung als bei den VPAI:AA:B20-Schichten auf Glas.



**Abbildung 5.29:** (a) Totale, (b) direkte und (c) diffuse Transmission von VPAI:AA-Schichten mit und ohne B20. Die gestrichelten Linien zeigen die Transmission der PEDOT:PSS-Schichten, die auf CPP 105D abgeschieden wurden. (d) Einfluss verschiedener Additive auf die Austrittsarbeit einer VPAI-Schicht.

Da PEDOT:PSS neben der Streuung des einfallenden Lichtes auch die Funktion einer Löchertransport-schicht in der Solarzelle übernimmt, wurde der Einfluss von Additiven auf die Austrittsarbeit untersucht. Wie in Abbildung 5.29d zu erkennen ist, zeigt sich nur ein sehr geringer Einfluss der verschiedenen Additive auf die Austrittsarbeit der PEDOT:PSS-Schicht. Dies spricht dafür, dass keine Additivreste nach dem Ausheizen in der Schicht zurückbleiben. Bei den untersuchten Streuschichten handelt es sich also stets um reines PEDOT:PSS.

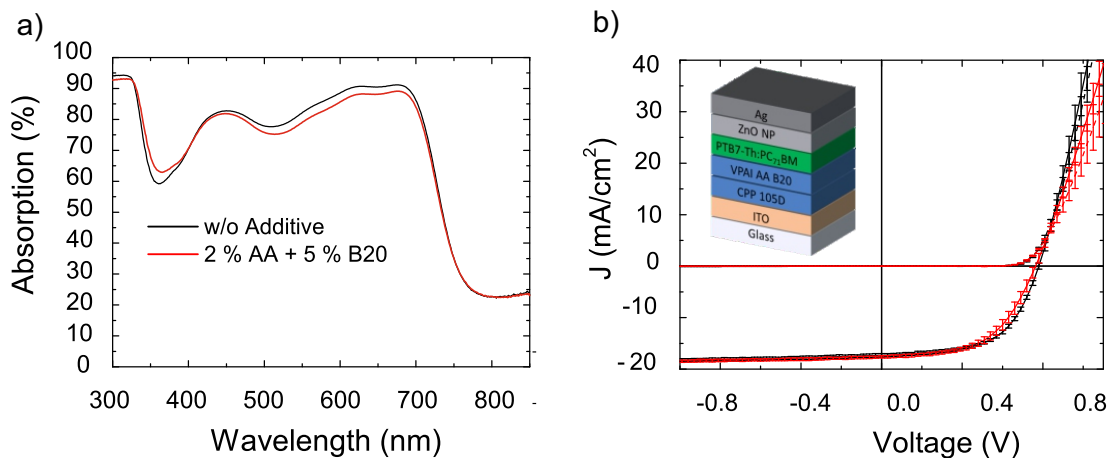
Durch die Zugabe von Additiven lassen sich demnach raue PEDOT:PSS-Schichten prozessieren, die, je nach Wahl des verwendeten Additives, unterschiedliche Strukturen aufweisen. Durch die Zugabe der Additive AA und B20 wird ein ähnliches Streuverhalten, wie das der in den vorherigen Abschnitten

diskutierten  $\text{TiO}_2$ -Streuschichten, erreicht. Allerdings wird durch die hier diskutierte Strukturierung mittels Additiven die Austrittsarbeit der gebildeten Schichten nicht verändert.

## Integration in organische Solarzellen

Nach der optischen und elektrischen Charakterisierung der Streuschichten aus VPAI, wurde deren Potential zur Lichteinkopplung in organische Solarzellen untersucht. Je nach Solarzellen-Architektur, kommt es zu zwei recht verschiedenen Streumechanismen. In der regulären Architektur werden die Täler der VPAI-Streuschicht mit Absorbermaterial aufgefüllt. Diese aufgefüllten Täler wirken als Streuzentren, an denen das einfallende Licht sowohl diffus reflektiert als auch diffus transmittiert werden kann. In der invertierten Architektur liegt die Streuschicht unterhalb der Silberanode. Hier wird das Licht an den VPAI:Silber-Streuzentren ausschließlich diffus reflektiert, da kein Licht durch die Silberanode transmittiert werden kann. Daher erwartet man für die invertierte Architektur einen stärkeren Einfluss der untersuchten Streuschicht.

Zunächst wurden Solarzellen in regulärer Architektur untersucht. Um Kurzschlüsse durch Löcher im VPAI zu verhindern, wurde zunächst eine dünne ( $\approx 10$  nm) CPP 105D-Schicht auf die ITO-Anode aufgeschleudert (4000 U/min, 30 s) und anschließend bei  $80^\circ\text{C}$  für 10 min ausgeheizt. Danach wurden die PEDOT:PSS-Schichten auf die gleiche Weise prozessiert. Die PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM-Schicht wurde analog zu den 130 nm dicken Absorberschichten in Abschnitt 4.1 gefertigt. Es wurde eine dicke Absorberschicht gewählt, um Kurzschlüsse durch aus dem Absorber ragende PEDOT:PSS-Hügel zu vermeiden. Als Elektrotransporterschicht wurden ZnO-Nanopartikel bei 4000 U/min für 30 s auf den Absorber aufgeschleudert und anschließend bei  $80^\circ\text{C}$  für 10 min ausgeheizt.



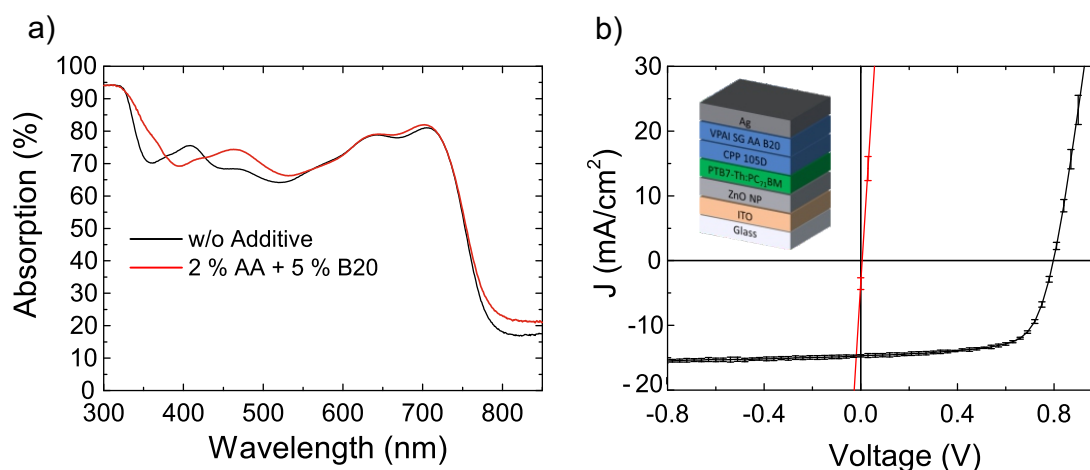
**Abbildung 5.30:** Einfluss einer PEDOT:PSS-Streuschicht auf die (a) Absorption und (b) die J-U-Kennlinie einer Solarzelle in regulärer Architektur.

Die Absorption der Solarzellen ist in Abbildung 5.30a dargestellt. Für Wellenlängen kleiner als 450 nm wird eine leichte Steigerung der Absorption durch die Streuschicht festgestellt. Oberhalb von 450 nm sinkt die Absorption der Solarzellen mit Streuschichten aufgrund der erhöhten Reflexion an den VPAI/Absorber Streuzentren hingegen leicht ab. Die Form der Absorption ändert sich durch die Streuschicht nur sehr gering, was ebenfalls auf einen nur schwachen Streueffekt des Lichtes in Richtung des Absorbers hindeutet. Die aus 4-8 Solarzellen gemittelten Kennlinien sind in Abbildung 5.30b gezeigt. Bis auf ein geringfügiges Absinken des Füllfaktors von 58% auf 56% sowie der Leerlaufspannung von 781 mV auf 768 mV hat das Einbringen der Streuschicht keinen Effekt auf die Funktion der Solarzelle. PESA-Messungen zeigten eine leichte Absenkung der Austrittsarbeit durch die Zugabe von AA und B20 von 5,32 eV auf 5,26 eV (Abbildung 5.29d). Dieser Unterschied kann allerdings auch aus einer kleinen Messunsicherheit aufgrund der Oberflächenrauheit der Streuschicht kommen.

Im invertierten Aufbau zeigt sich ein positiver Einfluss auf die Absorption der Solarzelle (Abbildung 5.31a). Diesmal wurde der Absorber nur ca 90 nm dick prozessiert, da hier keine Gefahr von Kurzschlüssen durch die Streuschicht besteht. Für den Wellenlängenbereich zwischen 400 nm und 700 nm ist eine Steigerung der Absorption in der Solarzelle zu beobachten. Zusätzlich ist durch die Streuschicht eine Verbreiterung der Absorptionspeaks zu erkennen.

Wie in Abbildung 5.31b zu erkennen, führt die Zugabe von Additiven in die VPAI-Lösung in der invertierten Architektur zu erheblichen Kurzschlüssen in der Solarzelle. Da die Bauteile mit Additiven in der Löchertransportschicht überhaupt kein Kennlinienverhalten mehr aufweisen, wird geschlossen, dass das AA während des Aufschleuderns zum Teil in den Absorber diffundiert und somit Kurzschlüsse zwischen der Silberanode und der ITO-Kathode entstehen.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass sich durch Einbringen der diskutierten PEDOT:PSS-Streuschichten die Absorption in invertierten organischen Solarzellen steigern lässt. Allerdings wiesen die untersuchten Solarzellen starke elektrische Defekte auf, deren genauer Ursprung im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden konnte. Daher werden weitere Untersuchungen PEDOT:PSS-Streuschichten sowie eine Optimierung der Solarzellen zur Behebung der elektrischen Defekte empfohlen.



**Abbildung 5.31:** Einfluss einer PEDOT:PSS-Streuschicht auf die (a) Absorption und (b) die J-U-Kennlinie einer invertierten Solarzelle. Während die Absorption in der Solarzelle durch die Streuschicht zunimmt, werden in der J-U-Kennlinie massive Defekte deutlich.

## 5.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Streuschichten zur Lichteinkopplung in organische Solarzellen untersucht. Hierzu wurden  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel als Streuzentren in Ladungsträgertransportschichten eingebracht. Die Solarzellen-Architektur wurde dabei stets so gewählt, dass die Streuschicht zwischen dem Absorber und der opaken Silberelektrode liegt. Zum einen sorgt die aufgeraute Elektrode für eine starke diffuse Reflexion des Lichtes, welches nicht beim ersten Durchgang durch die aktive Schicht absorbiert wird. Zum anderen muss der Absorber sonst auf einer rauen Schicht aufgebracht werden, was zu Schwankungen von dessen Schichtdicke führt, und so eine Vergleichbarkeit der Solarzellen untereinander erschweren würde. Untersuchungen an der Löchertransportschicht zeigten, dass sich durch die Streupartikel die Absorption von organischen Solarzellen, und damit deren Photostrom, steigern lässt. Gleichzeitig lagern sich die Streupartikel aber an der Oberfläche des Absorbers an und erzeugen so elektrische Verluste. Der Zuwachs im Photostrom reicht dabei nicht aus, um diese Verluste zu kompensieren, sodass das Einbringen einer Streuschicht stets mit einem Abfall des Wirkungsgrades verbunden ist.

Prozessiert man die Löchertransportschicht dicker, bettet die Streupartikel also komplett ein, lassen sich diese elektrischen Verluste vermeiden. Durch ein Optimieren der Schichtdicke sowie der Konzentration der  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel konnte so die Kurzschlussstromdichte einer organischen Solarzelle um ca. 15% und der Wirkungsgrad damit um knapp 13% gesteigert werden. Durch die dicke Löchertransportschicht sank dabei aber auch der Wirkungsgrad der Referenzsolarzelle aufgrund parasitärer Absorption ab, wodurch der Wirkungsgrad der Solarzellen mit Streuschicht geringer war als für Solarzellen mit einer dünnen Löchertransportschicht ohne Streupartikel.

Durch die Modifikation der PEDOT:PSS Formulierung HTL-Solar mit Natrium-PSS konnte eine Streuschicht realisiert werden, in der die Nanopartikel größtenteils an der Oberfläche der Schicht angelagert werden. So werden die elektrischen Verluste am Absorber-Streuschicht-Übergang stark reduziert. Gleichzeitig ist man dadurch nicht mehr auf ein Einbetten der Streupartikel in eine dicke Löchertransportschicht angewiesen. So konnte der Wirkungsgrad der organischen Solarzellen sogar um knapp 20% gesteigert werden. Allerdings wirkte sich die Modifikation von HTL-Solar nachteilig auf der Wirkungsgrad der untersuchten Solarzellen aus. Auch hier konnte die Referenzsolarzelle mit einer HTL-Solar-Schicht ohne Natrium-SPS nicht übertroffen werden.

Das gleiche Bild zeichnete sich für das Einbringen der Streupartikel in die Elektronentransportschicht aus Zinkoxid ab. Wieder konnte die Absorption der Solarzelle durch Einbringen von  $\text{TiO}_2$ -Streupartikeln gesteigert werden. Aufgrund der dünnen ZnO-Schichten zeigten sich auch hier wieder starke elektrische Verluste, die allerdings durch Prozessieren einer ZnO-Pufferschicht zwischen Absorber und Streuschicht komplett reduziert werden konnten. So konnte der Photostrom, und damit der Wirkungsgrad durch die Streuschicht, um gut 5% gesteigert werden. Durch das Einbringen der Pufferschicht sank aber auch erneut der Wirkungsgrad der Referenzsolarzelle ab.

Da die Steigerung des Wirkungsgrades, die durch die Streuschichten erreicht wurde, stets geringer war, als die Senkung des Wirkungsgrades durch die damit verbundene Modifikation der Transportschichten, wurden Streuschichten ohne das Einbringen von Nanopartikeln realisiert. Hierzu wurde durch die Zugabe von Additiven die Trocknung von PEDOT:PSS derart manipuliert, dass sich raue und damit streuende Schichten bilden ließen. Auch wenn Dimensionierung der Strukturen sowie deren optischen Eigenschaften sehr vielversprechend sind, konnte durch diese Schichten im Rahmen dieser Arbeit keine Verbesserung von organischen Solarzellen erreicht werden.

## 6 Verbesserung der winkelabhängigen Absorption organischer Solarzellen

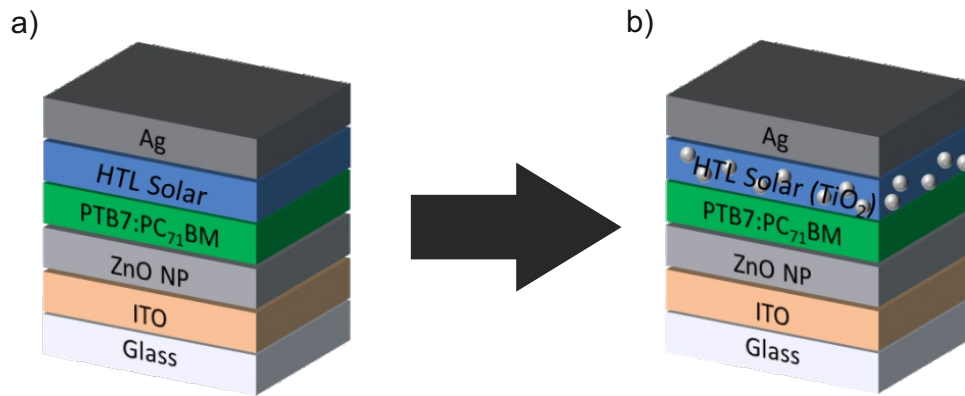
*In diesem Kapitel wird diskutiert, inwieweit sich die winkelabhängige Absorption organischer Solarzellen durch Lichtmanagement beeinflussen lässt. In Abschnitt 6.1 werden opake und semitransparente Solarzellen diskutiert, die mit einer Streuschicht versehen sind. Im Falle der opaken Solarzellen kommen erneut TiO<sub>2</sub>-Streuschichten zum Einsatz, während im Falle semitransparenter Solarzellen der Einfluss einer streuenden Hybridelektrode aus PEDOT:PSS und Silber-Nanodrähten untersucht wird. In Abschnitt 6.2 werden biomimetrische Strukturen zur Lichteinkopplung per Stempelverfahren auf die Solarzellen aufgebracht und deren Einfluss auf die winkelabhängige Absorption untersucht.*

### 6.1 Verbesserung der winkelabhängigen Absorption in organischen Solarzellen durch streuende Elektroden

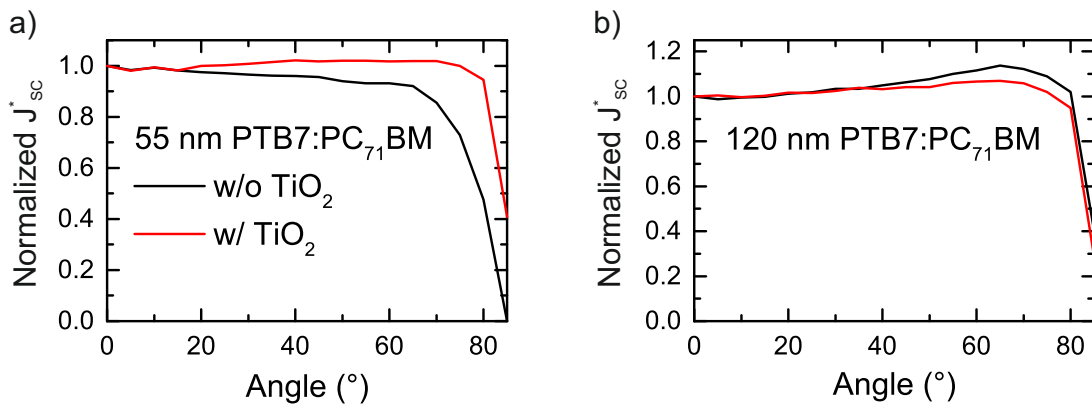
#### Organische Solarzellen mit opaker Metallelektrode

Wie in Abschnitt 4.1 diskutiert, wird die Abhängigkeit einer organischen Solarzelle vom Beleuchtungswinkel ausschließlich durch schichtdickenabhängige Interferenzeffekte bestimmt. Beachtet man lediglich optische Effekte, lassen sich organische Solarzellen prinzipiell über die Schichtdicke des Absorbers auf die jeweilige Anwendung optimieren. Aufgrund elektrischer Effekte, wie z. B. die Ladungsträgermobilitäten in der BHJ, sind die Schichtdicken der verwendeten Absorbermaterialien für organische Solarzellen meist stark limitiert. Im Folgenden wird daher untersucht, inwieweit sich das Ausbilden eines Interferenzmusters in der Solarzelle durch das Einbringen einer Streuschicht unterdrücken lässt. Auf diese Weise sollte die Schichtdicke keinen Einfluss mehr auf die winkelabhängige Absorption des Bauteils zeigen. Zur Unterdrückung der Interferenzen kommen wieder die bereits in Abschnitt 5.2 vorgestellten HTL-Solar:TiO<sub>2</sub>-Streuschichten zum Einsatz.

Der Aufbau der Solarzellen ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Die Solarzellen wurden mit den gleichen Parametern gefertigt wie schon die Solarzellen in Abschnitt 5.2. Die Konzentration der PTB7:PC<sub>71</sub>BM Lösung wurde dabei zwischen 18 g/l und 30 g/l variiert, wodurch Absorberschichten mit 55 nm bzw. 120 nm Schichtdicke erzielt wurden. Die TiO<sub>2</sub>-Konzentration der Streuschicht betrug 0,5 wt%. Die Integration Streuschichten war meist mit elektrischen Verlusten der Solarzelle verbunden, die sich durch eine Modifikation des Schichtstapels vermindern ließen. Diese Modifikation bewirkte in allen untersuchten Solarzellen eine Senkung des Wirkungsgrades. In dieser Abschnitt wird ausschließlich den Einfluss von Streuschichten auf die Interferenzeffekte im Bauteil behandelt. Da diese Effekte optischer Natur sind, werden die elektrischen Verluste durch die TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel hier nicht berücksichtigt.



**Abbildung 6.1:** Schichtstapel der untersuchten Solarzellen (a) ohne und (b) mit  $\text{TiO}_2$ -Streupartikel.



**Abbildung 6.2:** Einfluss einer Streuschicht auf  $J_{\text{SC}}^*(\theta)$  in einer organischen Solarzelle mit einer (a) 55 nm und (b) 120 nm dicken Absorberschicht.

Abbildung 6.2 zeigt den normierten Verlauf von  $J_{\text{SC}}^*(\theta)$  für die verschiedenen Absorberschichtdicken mit und ohne  $\text{TiO}_2$ -Streupartikeln in der HTL-Solar Schicht. Wie bereits in Abschnitt 4.1 beobachtet, fällt  $J_{\text{SC}}^*(\theta)$  für dünne Absorberschichten mit steigendem  $\theta$  ab (Abbildung 6.2a), während für dicke Absorberschichten ein Anstieg für Winkel unterhalb  $65^\circ$  verzeichnet wird (Abbildung 6.2b). Das Einbringen von  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln in die Lochtransportschicht weist einen signifikanten Effekt auf den Verlauf von  $J_{\text{SC}}^*(\theta)$  (rote Linien) auf. Bis zu Winkeln von  $\theta = 75^\circ$  verläuft  $J_{\text{SC}}^*(\theta)$  nun parallel zur x-Achse, zeigt also keine Abhängigkeit vom Beleuchtungswinkel. Durch Unterdrücken der Dünnschichtinterferenzen im Bauteil verschwindet also auch der Einfluss der Schichtdicke auf den Verlauf von  $J_{\text{SC}}^*(\theta)$ . Je nach Absorberschichtdicke kann dies eine deutliche Verbesserung, aber auch Verschlechterung nach sich ziehen.

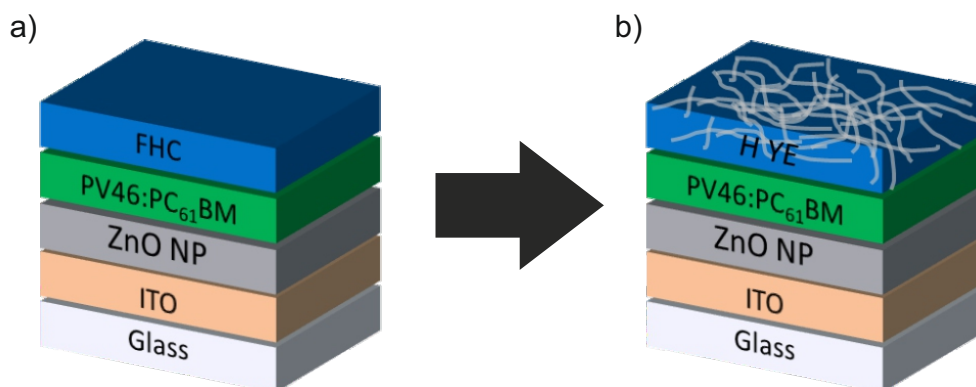
Durch die Streuschicht erhält man demnach einen wertvollen Freiheitsgrad zur Optimierung von organischen, oder allg. Interferenzbehafteten Solarzellen. Lässt sich der Absorber ohne elektrische Verluste in einer Schichtdicke prozessieren, in der  $J_{\text{SC}}^*(\theta)$  durch die Interferenzen positiv beeinflusst wird (Abbildung 6.2b) ist keine weitere Optimierung notwendig. Wirken sich die Interferenzen nachteilig aus, so lassen sich diese effektiv durch Einbringen einer Streuschicht unterdrücken.

## Semitransparente organische Solarzellen

Die Ausbildung von Interferenzen in semitransparenten Solarzellen ist aufgrund der schwächeren, gerichteten Reflexion an der Topoelektrode geringer als in opaken Solarzellen. Dennoch konnte in Abschnitt 4.2 gezeigt werden, dass auch in semitransparenten Solarzellen ein Zusammenhang des Verlaufes von  $J_{SC}^*(\theta)$  und der Absorberschichtdicke besteht. Gerade für diese Bauteile, deren potentielle Hauptanwendungen in Fenster-, und Gebäudeintegration liegen, ist der Einfluss des Beleuchtungswinkels von besonderem Interesse.

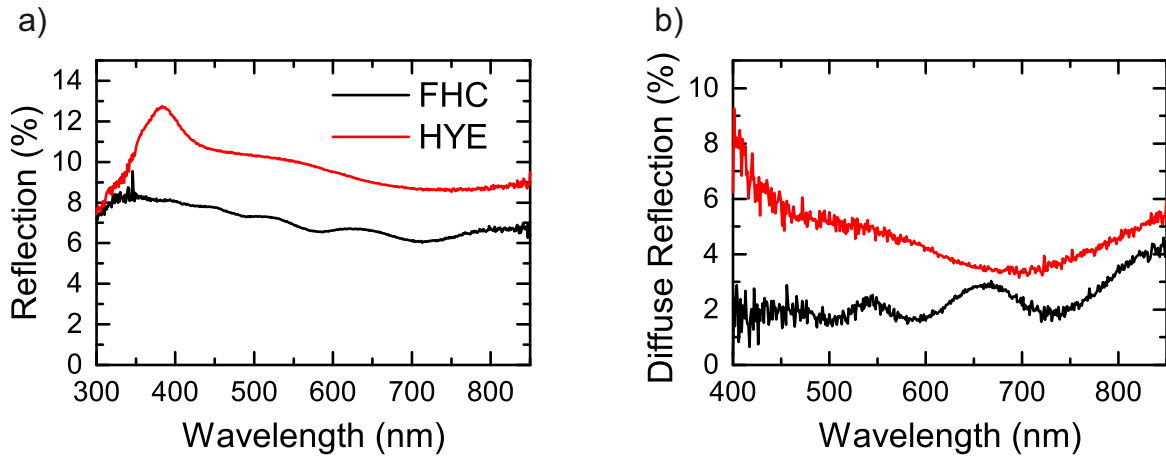
Als erfolgreiches Elektrodenkonzept für semitransparente Bauteile haben sich Hybridelektroden aus hochleitfähigem PEDOT:PSS und Silbernanodrähten bewährt [116, 117]. Formulierungen aus leitfähigem PEDOT:PSS und Silbernanodrähten sind bereits kommerziell erhältlich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Formulierung Clevios HYE (Heraeus) verwendet. Da die Nanodrähte nicht nur die Leitfähigkeit der Schicht erhöhen, sondern zudem, wie auch schon die  $TiO_2$ -Nanopartikel, als Streuzentren im PEDOT:PSS wirken, erwartet man auch hier eine Unterdrückung der Interferenzeffekte durch diese Hybridelektroden. In Abbildung 6.4 sind die totale sowie die diffuse Reflexion einer FHC- und einer HYE-Schicht auf Glas dargestellt. HYE weist eine größere Reflexion auf als FHC (Abbildung 6.4a). Wie weiter oben erwähnt, führt eine größere, gerichtete Reflexion der Elektrode auch zur stärkeren Ausbildung von Interferenzen. Aus Abbildung 6.4b allerdings wird ersichtlich, dass es sich bei dem Unterschied der Reflexion zwischen FHC und HYE vor allem um diffuse Reflexion handelt. Somit erwartet man durch die HYE-Topoelektrode eine Unterdrückung der Interferenzen und damit einen geringeren Einfluss der Schichtdicke auf den Verlauf von  $J_{SC}^*(\theta)$ .

Der Aufbau der untersuchten Solarzellen ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Die Solarzellen wurden wieder per Rakelverfahren analog zu den semitransparenten Solarzellen in Abschnitt 4.2 gefertigt<sup>1</sup>. Zur Prozessierung von HYE wurden 35  $\mu$ l Lösung auf die Absorberschicht gegeben und anschließend der zylindrische Applikator mit einer Geschwindigkeitsrampe ( $v_{Start} = 20$  mm/s;  $v_{Ende} = 35$  mm/s) in einem Abstand von 200  $\mu$ m über das Substrat geführt. Nach einem Ausheizschritt für 10 min bei 80°C entstand so eine 150 nm dicke Schicht.

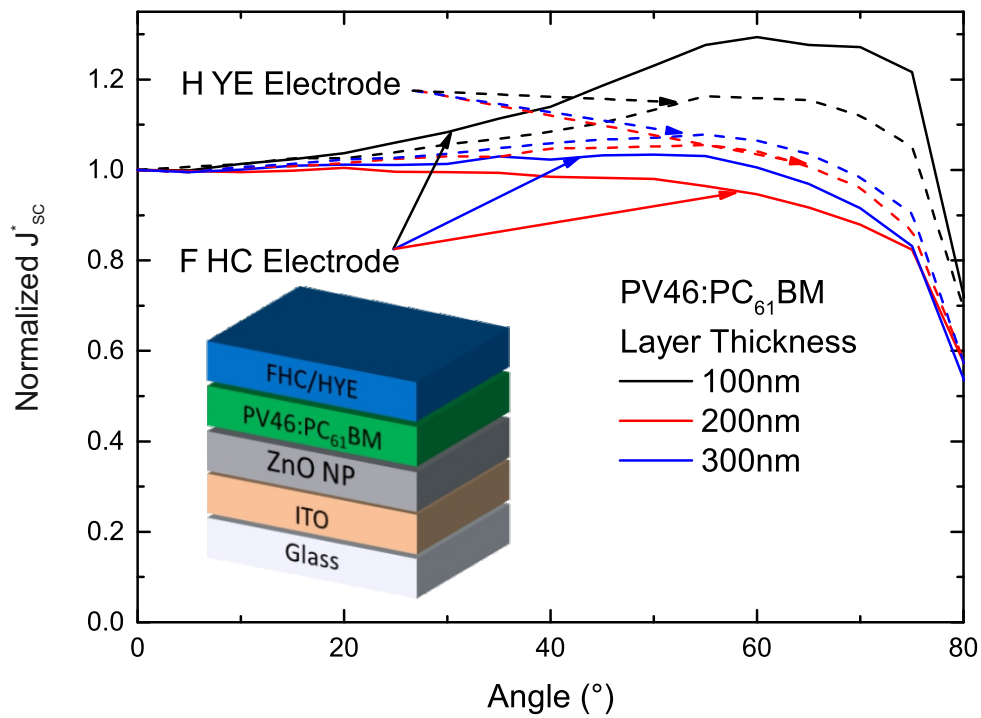


**Abbildung 6.3:** Schichtstapel der untersuchten semitransparenten Solarzellen mit (a) einer glatten und (b) einer streuenden Topoelektrode.

<sup>1</sup>Das Rakeln der semitransparenten Solarzellen wurde von Manuel Koppitz im Reinraum des LTI durchgeführt.



**Abbildung 6.4:** (a) Totale und (b) diffuse Reflexion der untersuchten Topoelektroden FHC und HYE auf Glas. Die Beleuchtung während der Messung erfolgte durch das Substrat hindurch.



**Abbildung 6.5:**  $J_{SC}^*(\theta)$  semitransparenter organischer Solarzellen mit verschiedenen Absorberschichtdicken. Als Topoelektrode diente FHC (durchgezogene Linien) oder HYE (gestrichelte Linien). Die Beeinflussung von  $J_{SC}^*(\theta)$  durch die Schichtdicke des Absorbers ist für die Solarzellen mit FHC-Topoelektrode deutlich ausgeprägter als für die Solarzellen mit der diffus reflektierenden HYE-Topoelektrode. Die Beleuchtung während der Messung erfolgte durch das Substrat hindurch.



Der normierte Verlauf von  $J_{SC}^*(\theta)$  ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Für die nicht streuende FHC-Elektrode zeigt sich wieder der starke Einfluss der Absorberschichtdicke auf die Winkelabhängigkeit des Photostroms (durchgezogene Linien). Für die Solarzellen mit der leicht streuenden HYE-Elektrode hingegen ist  $J_{SC}^*(\theta)$  deutlich geringer von der Absorberschichtdicke beeinflusst (gestrichelte Linien). Aufgrund der geringeren Streuung ist der Effekt hier aber deutlich geringer als für die opaken Solarzellen im vorherigen Abschnitt. Für die 100 nm dicke PV46:PC<sub>61</sub>BM Schicht schwächt die HYE-Elektrode den starken Anstieg von  $J_{SC}^*(\theta)$  im Bereich  $30^\circ < \theta < 70^\circ$  zwar deutlich ab, allerdings ist nach wie vor ein Ansteigen von  $J_{SC}^*(\theta)$  zu erkennen. Steigt die Schichtdicke des Absorbers auf 200 nm, bzw. 300 nm beobachtet man, im Falle einer FHC-Elektrode, eine nachteilige Auswirkung der Interferenzen auf  $J_{SC}^*(\theta)$ , die sich durch Integrieren einer HYE-Elektrode vermindern lassen. In beiden Fällen lässt sich bis  $\theta = 65^\circ$  ein stabiler, d. h. nicht durch Interferenzen beeinflusster Verlauf von  $J_{SC}^*(\theta)$  erzielen.

Auch im Falle semitransparenter Solarzellen stellen Streuschichten eine effiziente Möglichkeit dar, den Einfluss der Schichtdicke auf die winkelabhängige Absorption der Solarzelle zu vermindern. So ließ sich für alle untersuchten Schichtdicken der Photostrom der Solarzelle für Winkel  $\theta < 65^\circ$  konstant halten.

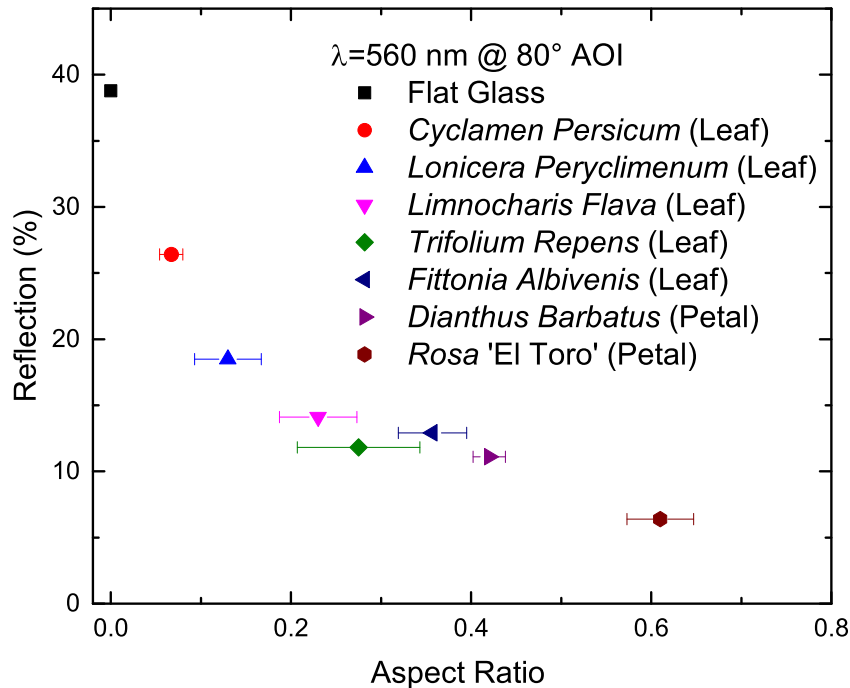
## 6.2 Verbesserung der winkelabhängigen Absorption durch biomimetische Einkoppelstrukturen

Die bisher diskutierten Ansätze beschränkten sich im Wesentlichen darauf, den Einfluss der Schichtdicke auf  $J_{SC}^*(\theta)$  zu senken und somit die Optimierung einer Solarzelle auf ihre jeweilige Anwendung zu erleichtern. Dabei lag der Fokus auf der Unterdrückung der Interferenzen in der Solarzelle. Im Folgenden wird eine Möglichkeit vorgestellt, mit der sich nicht nur die Absorption für große Beleuchtungswinkel ( $\theta > 65^\circ$ ) verbessert lässt, sondern zusätzlich auch der in der Solarzelle generierte Photostrom gesteigert wird. Hierzu wurden von der Natur inspirierte Strukturen, sog. biomimetische Strukturen, wie z. B. die Oberfläche von Blätter oder Blüten verwendet (vgl. Abschnitt 2.4). Diese Oberflächen weisen oft konvex geformte Mikrostrukturen auf, die Lichtreflexionen an der Blatt- oder Blütenoberfläche verringern [118]. Das Aspektverhältnis dieser Mikrostrukturen, d. h. das Verhältnis ihrer Höhe zu ihrer Breite, spielt dabei eine entscheidende Rolle für die optische Eigenschaften der Strukturen.

Da die Natur eine Fülle von unterschiedlichen Mikrostrukturen aufweist, wurden zunächst die Oberflächen verschiedenster Blätter und Blüten auf ihre optischen Eigenschaften hin untersucht. Dazu wurden deren Oberflächenstrukturen in Polydimethylsiloxan (PDMS) abgeformt<sup>2</sup>. Mit dem so erhalten Blüten-Negativ konnte die Struktur der Oberfläche wie mit einem Stempel auf den UV-härtenden Kleber Norland Optical Adhesive 68 (NOA 68) abgeformt und dieser schließlich im UV-Ofen ausgehärtet werden [65]. Die Reflexion der verschiedenen Strukturen auf Glas in Abhängigkeit des Aspektverhältnisses ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Die gemessenen Werte beziehen sich auf eine Wellenlänge  $\lambda = 560$  nm und einen Beleuchtungswinkel von  $80^\circ$ .

Die Reflexion zeigt einen Abfall hin zu größeren Aspektverhältnissen. Als geeignetster Kandidat zur Lichteinkopplung erwiesen sich die Blüten der Rose *El Toro*, deren Oberflächenstruktur das größte Aspektverhältnis und somit die geringste Reflexion aufweist. Abbildung 6.7 zeigt REM-Aufnahmen der Rosenstruktur in NOA 68. Wie in 6.7a zu erkennen ist besteht die Oberfläche aus ca. 10-20  $\mu\text{m}$  großen Strukturen, die homogen verteilt sind. Diese Mikrostrukturen wiederum weisen eine noch feinere Struktur

<sup>2</sup>Die Charakterisierung der Blütenoberfläche sowie die Herstellung und optische Charakterisierung der Stempel wurde von Ruben Hünig im Rahmen seiner Promotion am Lichttechnischen Institut durchgeführt

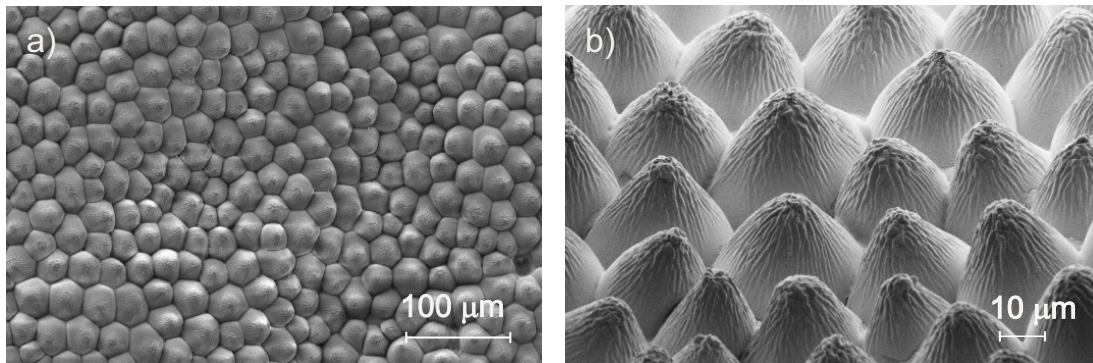


**Abbildung 6.6:** Einfluss des Aspektverhältnisses der untersuchten Mikrostrukturen auf die Reflexion. Alle Messungen wurden bei einer Wellenlänge von 560 nm und einem Beleuchtungswinkel von 80° durchgeführt.

an ihrer Oberfläche auf (Abbildung 6.7b). Diese faltenartigen Oberflächenstrukturen wirken sich positiv auf Lichtabsorption der Blüten bzw. die Reflexion an deren Oberfläche aus [118].

Die beeindruckenden Anti-Reflexions-Eigenschaften der Rosenstruktur sind in Abbildung 6.8 verdeutlicht. Hier wurde die Rosenstruktur mittels Stempelverfahren auf einen schwarzen Absorber aufgetragen (schwarze Linien). Als Referenz diente eine planare, unstrukturierte NOA 68-Schicht (rote Linien). Bei einem Beleuchtungswinkel von 20° (durchgezogene Linien) weist die Referenzprobe eine Reflexion von ca. 6% über alle Wellenlängen auf. Die Probe mit Rosenstruktur hingegen weist bei diesem Beleuchtungswinkel gar keine Reflexion mehr auf. Noch deutlicher wird der Effekt der Rosenstruktur bei einem höheren Beleuchtungswinkel von 80° (gestrichelte Linien). Die Reflexion der Referenzprobe steigt auf einen Wert knapp über 40% an, während die strukturierte Probe ca. 7% Reflexion aufweist. Diese starke Verbesserung bei hohen Beleuchtungswinkeln ist durch die dichte Packung der Mikrostrukturen zu erklären (Abbildung 6.7a), durch die an der Oberfläche reflektiertes Licht mit einer hohen Wahrscheinlichkeit auf eine der umliegenden Strukturen trifft [65]. Aufgrund der kaum vorhandenen Abhängigkeit der Reflexion von der Wellenlänge wird davon ausgegangen, dass die untersuchten Rosenstrukturen universell auf jedem Absorbermaterial zur Lichteinkopplung einsetzbar sind.

Die untersuchten Strukturen wurden nun auf organische Solarzellen aufgebracht. Wie bereits in Abschnitt 4.1 wurden Solarzellen in invertierter Architektur mit PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM als Absorbermaterial gefertigt. Die Schichtdicke des Absorbers betrug ca. 100 nm. Nach Herstellung der Solarzellen wurde die Rosenstruktur auf der dem Licht zugewandten Seite des Glassubstrates aufgebracht. Um einen Einfluss der UV-Strahlung während der Aushärtung des Klebers NOA 68 auf die Solarzellen auszuschließen, wurden alle Solarzellen im UV-Ofen behandelt.

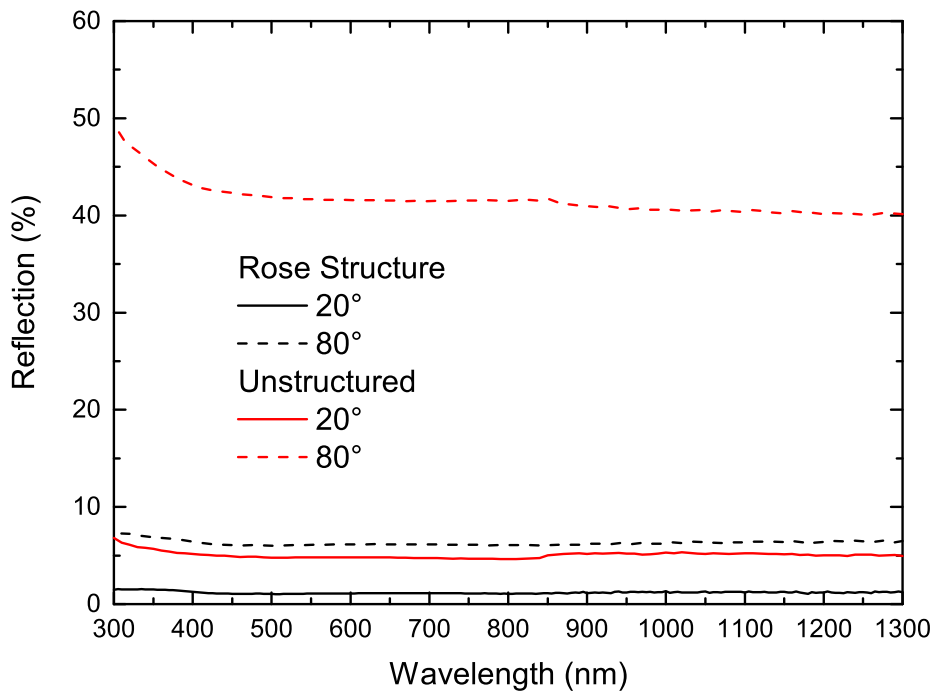


**Abbildung 6.7:** (a) REM-Aufnahmen der in NOA 68 abgeformten Rosenblütenstruktur (*El Toro*). (b) Eine weitere Vergrößerung offenbart die faltenartige Oberfläche der einzelnen Mikrostrukturen.

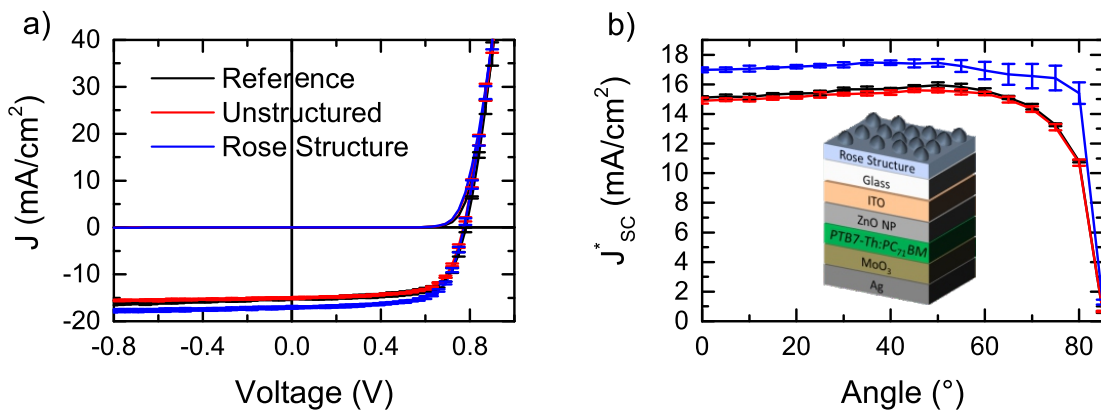
Die J-U-Kennlinien sowie  $J_{SC}^*(\theta)$  sind in Abbildung 6.9 dargestellt. Die Kurven zeigen die Mittelwerte aus Messung an 6-8 Solarzellen. Die unstrukturierte, planare NOA 68-Schicht hat, wie erwartet, keinen Einfluss auf die Kennlinie (rote Kurve). Durch Aufbringen der Rosenstruktur (blaue Kurve) steigt  $J_{SC}$  von  $15,1 \text{ mA/cm}^2$  um 13% auf  $17,0 \text{ mA/cm}^2$ . Der Füllfaktor und die Leerlaufspannung werden nicht beeinflusst, was in einer Steigerung des Wirkungsgrades von 8% auf 9,1% resultiert. Die gemittelten Kenngrößen sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die gute Anti-Reflexions-Eigenschaften der Rosenstruktur bei hohen Beleuchtungswinkeln  $\theta$  wird im Verlauf von  $J_{SC}^*(\theta)$  in Abbildung 6.9b noch einmal verdeutlicht. Während  $J_{SC}^*$  im Falle der Solarzellen ohne Einkoppelstruktur ab  $\theta = 60^\circ$  zu sinken beginnt, bleibt  $J_{SC}^*$  für die Solarzellen mit Einkoppelstruktur bis  $\theta = 80^\circ$  konstant.

Um die Universalität der Einkoppelstrukturen zu prüfen, wurden deren Einfluss auf Solarzellen mit PDTP-DFBT:PC<sub>6</sub>1BM als Absorbermaterial untersucht. Die Solarzellen wurden analog zu Abschnitt 4.4 gefertigt und wiesen eine Absorberschichtdicke von ca. 100 nm auf. Wie in Abbildung 6.10 dargestellt, beobachten wir den gleichen Effekt der Rosenstruktur, wie auch schon für die zuvor untersuchte Solarzelle mit einer PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM-Absorberschicht.

Biomimetrische Strukturen, wie die Blütenoberfläche der Rose *El Toro*, eignen sich demnach ausgezeichnet zur Lichteinkopplung in organische Solarzellen. Neben einer Steigerung der Kurzschlussstromdichte um 13% konnte die Absorption der untersuchten Solarzellen für Beleuchtungswinkel von bis zu  $80^\circ$  konstant gehalten werden.



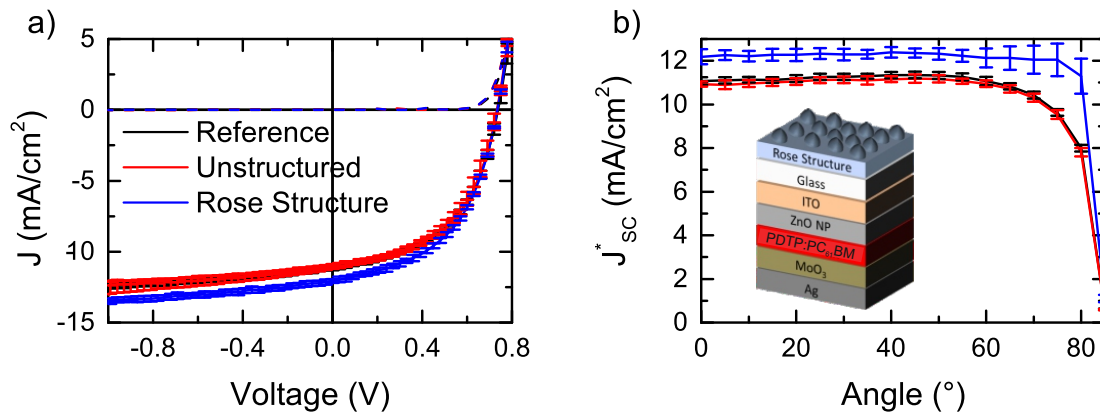
**Abbildung 6.8:** Reflexion einer schwarzen Testprobe mit einer unstrukturierten (rot) und einer strukturierten (schwarz) NOA 68-Schicht bei 0° (durchgezogene Linien) und 80° (gestrichelte Linien).



**Abbildung 6.9:** (a) J-U-Kennlinie und (b) die winkelaufgelöste effektive Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}^*$  einer PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM Solarzelle ohne (schwarz), mit einer unstrukturierten (rot) und einer strukturierten (blau) NOA 68-Schicht.

Bauteil	$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{OC}$ (mV)	FF (%)	$\eta$ (%)
PTB7-Th:PC <sub>71</sub> BM Referenz	15,1 ± 0,2	771 ± 2	69 ± 1	8,0 ± 0,1
PTB7-Th:PC <sub>71</sub> BM mit Struktur	17,0 ± 0,3	774 ± 3	68 ± 0	9,1 ± 0,2
PDTP-DFBT:PC <sub>61</sub> BM Referenz	11,0 ± 0,1	733 ± 2	52 ± 1	4,2 ± 0,1
PDTP-DFBT:PC <sub>61</sub> BM mit Struktur	12,5 ± 0,1	735 ± 1	51 ± 1	4,5 ± 0,1

**Tabelle 6.1:** Kenngrößen der untersuchten Solarzellen mit und ohne Einkoppelstruktur.



**Abbildung 6.10:** (a) J-U-Kennlinie und (b) winkelaufgelöste effektive Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}^*$  einer PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM ohne (schwarz), mit einer unstrukturierten (rot) und einer strukturierten (blau) NOA 68-Schicht.

## 6.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass sich durch Einbringen von streuenden Schichten der Einfluss der Schichtdicke auf die winkelabhängige Absorption organischer Solarzellen vermindern lässt. Auf diese Weise wurde in opaken Solarzellen die normierte Kurzschlussstromdichte für Beleuchtungswinkel bis zu 75° konstant gehalten. In semitransparenten Solarzellen wurden durch Einführung einer streuenden Elektrode aus PEDOT:PSS und Silbernanodrähten die Interferenzeffekte in der Solarzelle ebenfalls abgeschwächt. So konnte die normierte Kurzschlussstromdichte bis  $\theta < 65^\circ$  konstant gehalten werden. Streuschichten sind demnach ein effektives Mittel zur Optimierung von organischen Solarzellen auf verschiedene Beleuchtungsszenarien, wie sie in den verschiedenen Anwendungen der Bauteile vorliegen. Je nach optimaler Absorberschichtdicke kann eine Streuschicht eingebracht werden, um negative Auswirkungen von Dünnschichtinterferenzen zu verhindern. Wirken sich die Interferenzerscheinung positiv auf  $J_{SC}^*(\theta)$  aus, sollte keine Streuschicht verwendet werden, da sonst die positiven Effekte vermindert werden.

Ferner wurden von der Natur inspirierte Strukturen zur Lichteinkopplung untersucht. Die Blütenstruktur der Rose *El Toro* weist Mikrostrukturen auf, die starke Anti-Reflexions-Eigenschaften besitzen. Durch Abformung der Strukturen via Stempelverfahren auf die dem Licht zugewandte Seite organischer Solarzellen konnte deren Kurzschlussstromdichte und damit deren Wirkungsgrad um bis zu 13% gesteigert werden. Gleichzeitig erhöhen die untersuchten Strukturen die Absorption bei hohen Winkeln, wodurch die Kurzschlussstromdichte bis  $\theta = 80^\circ$  konstant gehalten werden konnte.



# 7 Untersuchung organischer ternärer Systeme mittels spektroskopischer Ellipsometrie

*In diesem Kapitel wird spektroskopische Ellipsometrie als Methode zur optoelektronischen Charakterisierung organischer Materialien untersucht. Zunächst wird in Abschnitt 7.1 ein Verfahren vorgestellt, mittels dessen sich der komplexe Brechungsindex einzelner Materialien bestimmen lässt. In Abschnitt 7.2 wird dieses Verfahren am Beispiel von PTB7-Th:PC<sub>61</sub>BM durch Einführung eines effektiven Mediums auf Mischsysteme aus zwei Materialien erweitert. Abschnitt 7.3 behandelt die Zusammenhänge zwischen dielektrischer Funktion und Polarisierbarkeit eines effektiven Mediums ausgenutzt, um Aussagen über die Schichtmorphologie aus den ellipsometrischen Modellen treffen zu können.*

## 7.1 Modellierung von einzelnen Materialien

Die Absorption von organischen Solarzellen ist maßgeblich von Dünnschichtinterferenzen bestimmt. Insbesondere für komplexere Architekturen, wie z. B. Tandem-Solarzellen, ist eine Optimierung der Absorption im Labor oft nur durch Ausprobieren verschiedener Schichtdicken-Konfigurationen möglich. Zwar lässt sich durch Applikation einer keilförmigen Absorberschicht der Optimierungsprozess stark beschleunigen, dennoch kann auf diese Weise nur eine Schicht optimiert werden [59]. Die Herstellung einer Solarzelle mit mehreren keilförmigen Schichten stellt nicht nur eine große technische Herausforderung dar, sondern ist zusätzlich auch mit einem hohen Mess- und Auswertungsvorgang verbunden. Kennt man die komplexen Brechungsindizes der verwendeten Materialien, so lässt sich der experimentelle Parameterraum durch optische Simulationen eingrenzen und somit die Optimierung im Labor stark vereinfachen. Wie in Kapitel 2 beschrieben, kommt als photoaktive Schicht in organischen Solarzellen meist eine BHJ, also eine Mischung aus mehreren Materialien zum Einsatz. Die optoelektronischen Eigenschaften einer BHJ wiederum hängen stark vom Polymer:Fulleren-Mischverhältnis sowie der Prozessierung der Schicht ab [119–123]. Daher werden die optischen Konstanten einer solchen Mischschicht nicht direkt modelliert, sondern die Modelle der einzelnen Komponenten zu einem sog. effektiven Medium zusammengefasst (Abbildung 7.1b) [96, 97]. Durch Anpassen des effektiven Mediums lassen sich so Schichten mit verschiedenen Mischverhältnissen oder Prozessparametern durch die Modelle der Einzelkomponenten beschreiben [124].

Zur Auswertung der ellipsometrischen Daten wurde die WVASE<sup>©</sup>-Software<sup>1</sup> verwendet. Der untersuchte Film wird in der Software über einen Schichtstapel, wie in Abbildung 7.1 dargestellt, modelliert. Im Falle amorpher Materialien reicht für die Beschreibung der Einzelkomponenten ein Schichtstapel wie in 7.1a aus. Die unterste Schicht (#0) beschreibt das Substrat, Schicht #1 beinhaltet die optoelektronischen Eigenschaften des untersuchten Films und Schicht #2 dient zur Beschreibung von Oberflächenrauheiten.

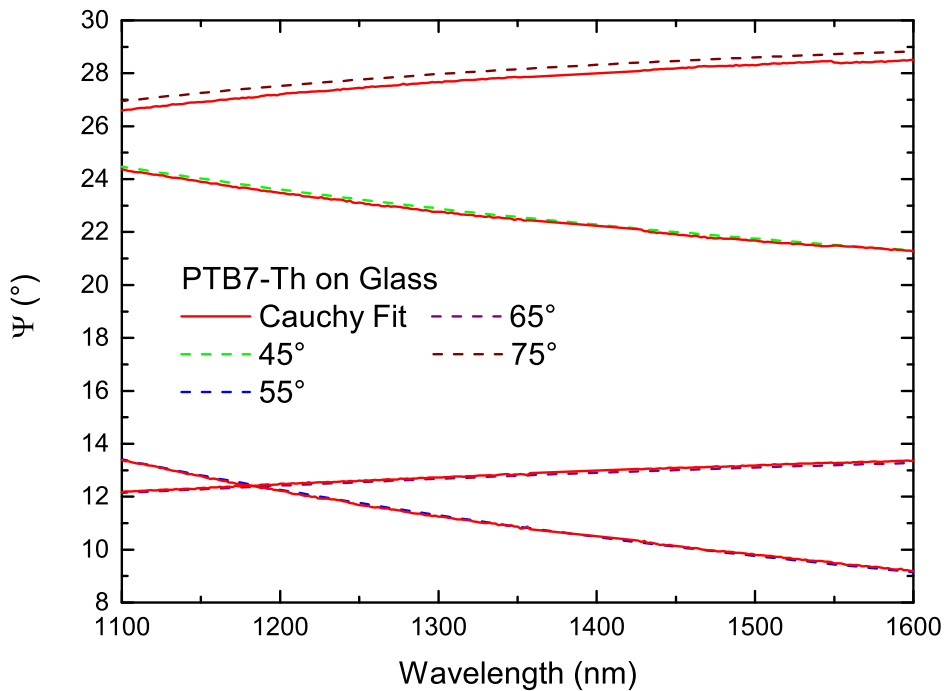
---

<sup>1</sup>J. A. Woollam Co. Inc., WVASE32<sup>©</sup>, Version 3.818

#2 Surface Roughness	1 nm
#1 Material	100 nm
#0 Substrate	1 mm

#4 Surface Roughness	1 nm
#3 EMA	100 nm
#2 Material 2	0 nm
#1 Material 1	0 nm
#0 Substrate	1 mm

**Abbildung 7.1:** Schichtstapel zur Modellierung eines optischen Systems in der WVASE<sup>®</sup>-Software (a) zur Beschreibung eines einzelnen Materials oder (b) einer Mischung aus zwei, oder mehrerer Materialien in einem effektiven Medium. Alle Modelle beinhalten ein Substrat und, falls nötig, eine Schicht zur Beschreibung der Oberflächenrauheit.



**Abbildung 7.2:** Modellierung von  $\Psi$  mittels Cauchy-Dispersionsrelation im nicht-absorbierenden spektralen Bereich des untersuchten Materials.



Die zugrundeliegende Idee der hier vorgestellten Auswertemethode ist das Modellieren der dielektrischen Funktionen über Oszillatoren. Jedem optischen Übergang wird dabei ein Oszillatorterm zugeordnet. Übergänge, die außerhalb des Messbereiches liegen, können dennoch eine Auswirkung auf den Realteil der dielektrischen Funktion aufweisen. Dies wird durch Platzierung von Sellmeier-Oszillatoren mit Schwerpunktsenergien ober- und unterhalb des Messbereiches, sog. *Pole*-Funktionen, berücksichtigt [97]. Zur Modellierung der optischen Übergänge der untersuchten Materialien wurden Gauß-Oszillatoren zur Modellierung des Imaginärteils der dielektrischen Funktion  $\epsilon_2$  verwendet.

$$\epsilon_2 = A_1 \exp \left[ - \left( \frac{2\sqrt{\ln 2}(E - E_1)}{Br_1} \right)^2 \right] - A_1 \exp \left[ - \left( \frac{2\sqrt{\ln 2}(E + E_1)}{Br_1} \right)^2 \right] \quad (7.1)$$

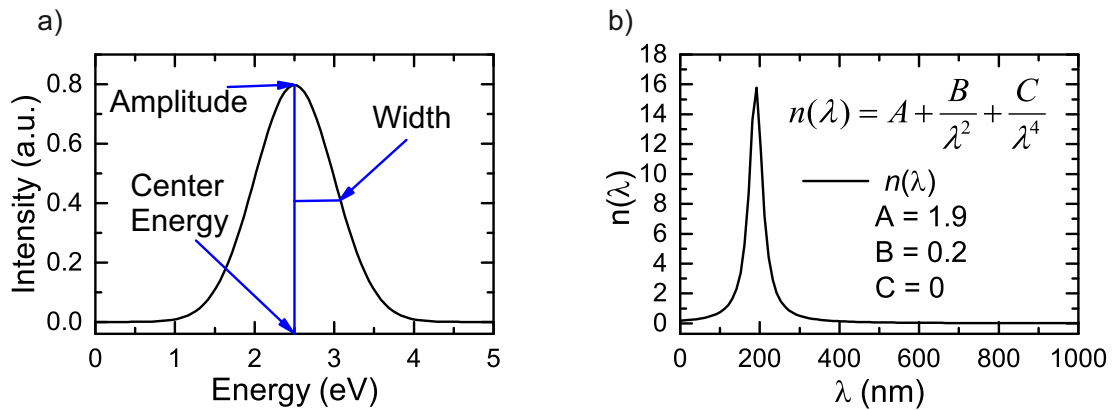
Dabei ist  $A_1$  die Amplitude,  $E_1$  die Schwerpunktsenergie und  $Br_1$  die Breite des Oszillators (siehe Abbildung 7.3a). Da  $\epsilon_2$  Kramers-Kronig konsistent ist, lässt sich der Realteil  $\epsilon_1$  über Gleichung 3.5 bestimmen. Durch die Parametrisierung der dielektrischen Funktion durch Gauß-Oszillatoren, lässt sich der spektrale Verlauf der modellierten Parameter  $\Psi^{\text{mod}}$  und  $\Delta^{\text{mod}}$  vollständig simulieren. In einem iterativen Fitprozess werden nun die Parameter der einzelnen Schichten im Modell (Abbildung 7.1) variiert und der simulierte spektrale Verlauf mit den experimentellen Daten  $\Psi^{\text{exp}}$  und  $\Delta^{\text{exp}}$  verglichen. Nach jeder Iteration wird die mittlere quadratische Abweichung (engl. *Mean Square Error*, MSE) bestimmt.

$$\text{MSE} = \sqrt{\frac{1}{2N - M} \sum_{j=1}^N \left[ \left( \frac{\Psi_j^{\text{mod}} - \Psi_j^{\text{exp}}}{\sigma_{\Psi,J}^{\text{exp}}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta_j^{\text{mod}} - \Delta_j^{\text{exp}}}{\sigma_{\Delta,J}^{\text{exp}}} \right)^2 \right]}, \quad (7.2)$$

mit der Anzahl aller  $\Psi$ - $\Delta$  Paare, der Anzahl aller Fitparameter  $M$ , sowie der Standardabweichung  $\sigma$  [97]. Der Iterationsprozess wird solange fortgesetzt, bis ein globales Minimum des MSE erreicht wird. Mit der Anzahl der Fitparameter steigt auch die Anzahl der möglichen mathematischen Lösungen zur Minimierung des MSE. Diese entsprechen aber nicht zwangsweise physikalischen Lösungen, weshalb die Fitroutine stets mit begleitenden Messungen abgeglichen werden sollte. Die Schwerpunktsenergien der Oszillatoren entsprechen optischen Übergängen und sollten daher auch mit den Absorptionsmerkmalen der untersuchten Filme korrelieren. Neben den ellipsometrischen Daten wurden an allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichten auch die Transmissionspektren bei senkrechtem Lichteinfall gemessen und in die Auswertung miteinbezogen. Zusätzlich lässt sich die aus dem Modell gefundene Schichtdicke durch Messungen mit einem Profilometer kontrollieren. Um die Parameterkorrelation einzudämmen, wurden gleichzeitig mehrere Schichten mit verschiedenen Schichtdicken mit demselben Modell gefittet. Ebenso sollten negative Werte in den Oszillator-Parametern ausgeschlossen werden, da diese lediglich mathematischen, nicht aber physikalischen Lösungen entsprechen.

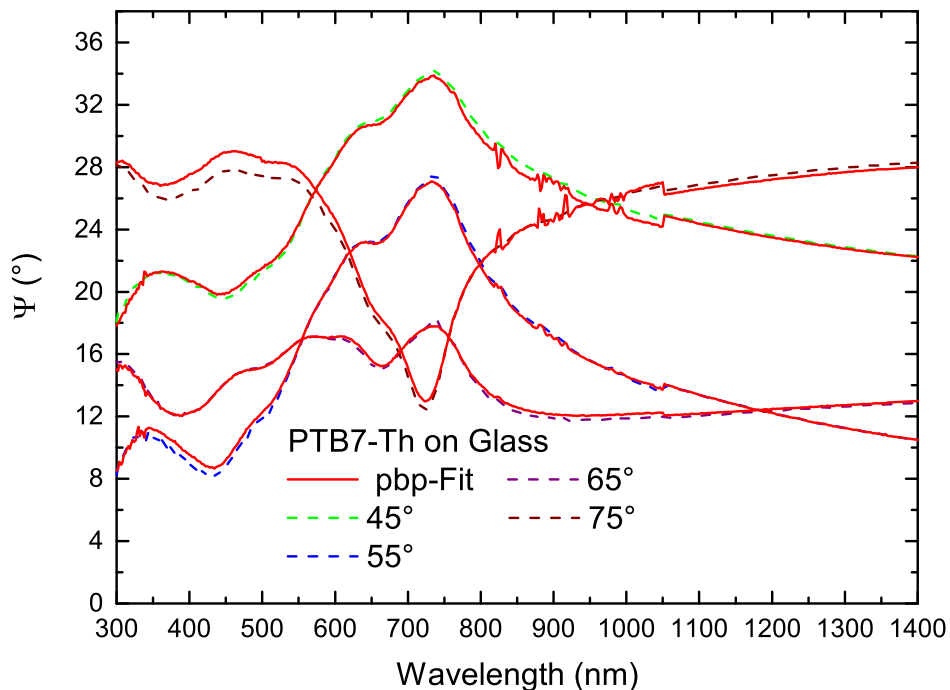
Im spektralen Bereichen, in denen die untersuchten Materialien keine Absorption aufweisen, können  $\Psi$  und  $\Delta$  durch die Cauchy-Dispersionsrelation (Abbildung 7.3b) beschrieben werden. Fitparameter sind hierbei Schichtdicke, die am Glas-Luft-Übergang auftretenden Mehrfachreflexionen sowie die reelwertigen Parameter  $A_n$ ,  $B_n$  und  $C_n$ . Diese Parameter haben keine physikalische Bedeutung und dienen hier lediglich einer guten Beschreibung der ellipsometrischen Daten. Abbildung 7.2 zeigt den Fit einer Cauchy-Funktion an den spektralen Verlauf von  $\Psi$  einer ca. 70 nm dicken PTB7-Th-Schicht im infraroten Wellenlängenbereich. Wie alle in diesem Abschnitt untersuchten Schichten, wurde das PTB7-Th aus einer o-Xylol-Lösung abgeschieden. Um Lösemittelreste in der Schicht zu verdampfen, wurden die Proben nach dem Aufschleudern für 5 min bei 80°C ausgeheizt.

Die gefundene Cauchy-Funktion dient als Startparameter für einen *Point-by-Point*-Fit (pbp-Fit) von  $n$  und  $k$ .



**Abbildung 7.3:** (a) Schematische Darstellung eines Gauß-Oszillators und (b) Verlauf einer Cauchy-Funktion mit typischen Parametern organischer Filme.

Hierzu wird zunächst der gesamte untersuchte Wellenlängenbereich für den Fit freigegeben. Anschließend wird  $\Psi$  an jedem Messpunkt durch ein n,k-Wertepaar modelliert (Abbildung 7.4). Die gefundenen n,k-Wertepaare dienen als Vorlage zur Modellierung von  $\epsilon_1$ , bzw.  $\epsilon_2$  mittels Gauß-Oszillatoren. Zunächst wird  $\epsilon_2$  durch geschicktes Platzieren der Oszillatoren nachgebildet und anschließend an den genauen Verlauf von  $\epsilon_2$  angefitet. Fitparameter sind hierbei die Schwerpunktsenergie, Amplitude und Breite der Oszillatoren.  $\epsilon_1$  wird über die Lage und Amplitude der *Pole*-Funktionen modelliert.



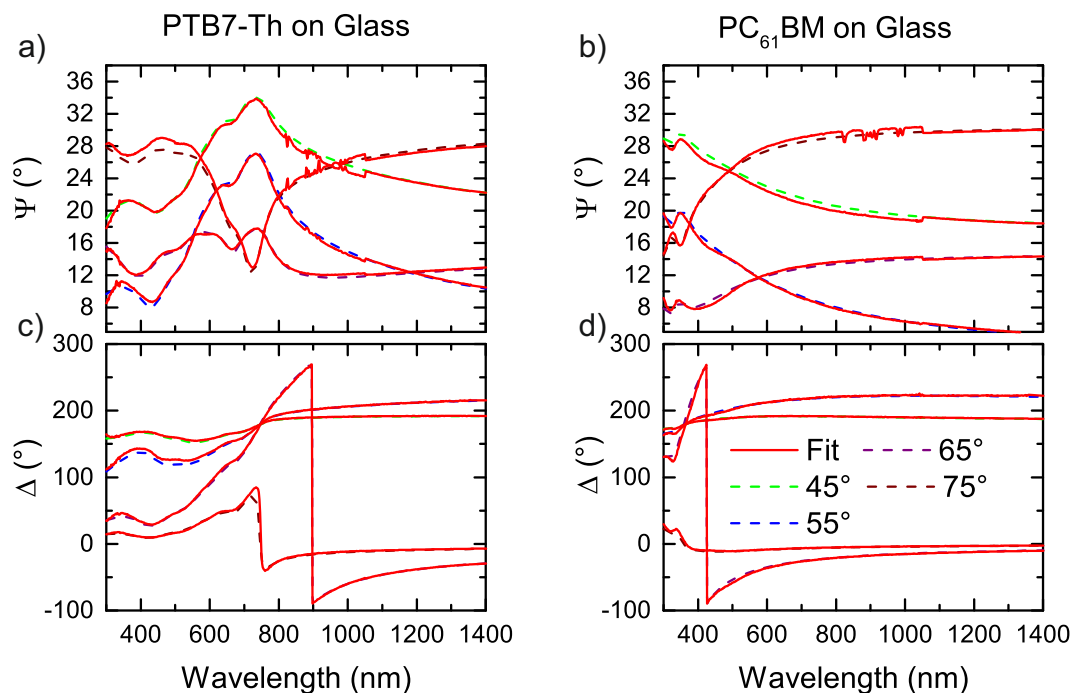
**Abbildung 7.4:** Point-by-Point Fit des ellipsometrischen Messwertes  $\Psi$  einer PTB7-Th-Schicht.

Das gefundene Oszillatormodell wird nun an  $\Psi$  und  $\Delta$  gefittet. Abbildung 7.5 zeigt die Ergebnisse des Fits für PTB7-Th und PC<sub>61</sub>BM. Die untersuchten PC<sub>61</sub>BM-Schichten wiesen eine Dicke von ca. 21 nm auf. So erhält man aus dem pbp-Fit von  $\Psi$  ein parametrisiertes Oszillatormodell der dielektrischen

Material	Oszillator	Schwerpunktsenergie (eV)	Amplitude	Breite (eV)
PTB7-Th	1	1,754	4,4157	0,15556
	2	1,9013	3,596	0,2630
	3	2,0822	1,4084	0,28577
	4	2,3285	1,0834	0,55679
	5	3,3426	0,6166	0,6016
	6	3,9122	0,4172	0,46781
	<i>Pole</i>	-	5,11	1,0691
PC <sub>61</sub> BM	1	2,9132	0,81684	0,84578
	2	3,7727	1,3323	0,64008
	3	4,2071	0,8986	0,20103
	<i>Pole</i>	-	5,009	16,183

**Tabelle 7.1:** Parameter der zur Modellierung von PTB7-Th und PC<sub>61</sub>BM verwendeten Oszillatoren.

Funktion. Es sei hierbei erwähnt, dass diese Auswertetechnik nicht auf alle Materialien angewandt werden kann. Insbesondere Materialien, die eine starke optische Anisotropie aufweisen, können nicht über einen pbp-Fit modelliert werden. In diesem Fall muss auf eine komplexere und technisch deutlich aufwändigere Auswertemethode zurückgegriffen werden [18, 124]. Anhand von Untersuchungen der nichtdiagonalen Jones-Matrix-Elemente (Gleichung 3.7) konnte jedoch für alle in diesem Kapitel diskutierten Materialien anisotropes Verhalten ausgeschlossen werden.

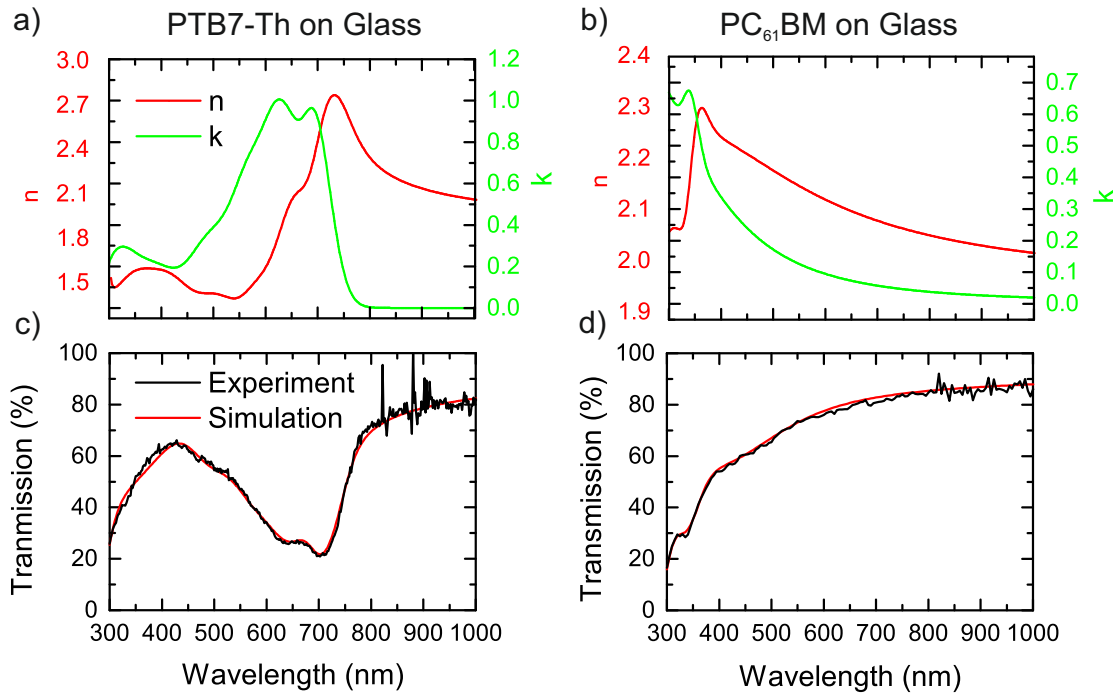


**Abbildung 7.5:** Fit der Oszillatormodelle von PTB7-Th und PC<sub>61</sub>BM an die ellipsometrischen Daten  $\Psi$  und  $\Delta$  der jeweiligen Materialfilme.

Die aus dem Oszillatormodell extrahierten optischen Konstanten von PTB7-Th und PC<sub>61</sub>BM sind in Abbildung 7.6a und b dargestellt. Die Funktionen von  $n$  und  $k$  sind Kramers-Kronig konsistent, d. h. jeder Extrempunkt der einen Funktion korreliert mit einem Wendepunkt der anderen. Wie in Abbildung 7.6c und

d zu erkennen, stimmt die aus den optischen Konstanten simulierte Transmission der Schichten sehr gut mit den experimentellen Daten überein.

Zusammenfassend wurde eine vergleichsweise einfache Methode vorgestellt, den komplexen Brechungsindex eines optisch isotropen Materials zu bestimmen. Hierzu wurden die aus einem pbp-Fit erhaltenen dielektrischen Funktionen über ein parametrisiertes Oszillatormodell beschrieben. Dadurch lässt zum einen die Kramers-Kronig-Konsistenz des Modelles gewährleistet und zum anderen bietet ein solches Modell die Möglichkeit eines einfachen Abgleiches mit anderen Messmethoden.



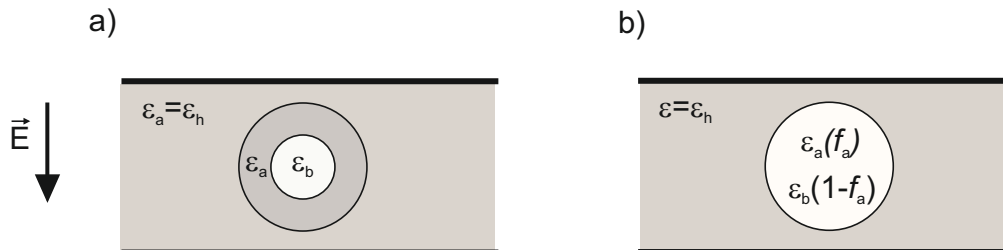
**Abbildung 7.6:** Aus dem Oszillatormodell extrahierte optische Konstanten für (a) PTB7-Th und (b) PC<sub>61</sub>BM. Vergleich zwischen gemessener (schwarz) und simulierter (rot) Transmission (c) einer PTB7-Th- und (d) einer PC<sub>61</sub>BM-Schicht auf Glas.

## 7.2 Effektive-Medium-Approximation zur Modellierung von Materialmischungen

Die photoaktive Schicht organischer Solarzellen besteht üblicherweise aus einem Donator und einem Akzeptor. Die dielektrische Funktion eines solchen Materialgemisches lässt sich durch ein effektives Medium aus den einzelnen Komponenten beschreiben, was im Folgenden am Beispiel von PTB7-Th:PC<sub>61</sub>BM demonstriert wird. Im Falle einer Mischung von zwei Komponenten lässt sich die effektive dielektrische Funktion  $\epsilon$  durch folgende Formel beschreiben.

$$\epsilon = \frac{\epsilon_a \epsilon_b + \kappa \epsilon_h (f_a \epsilon_a + f_b \epsilon_b)}{\kappa \epsilon_h (f_a \epsilon_b + f_b \epsilon_a)} \quad (7.3)$$

Dabei sind  $\epsilon_a$  und  $\epsilon_b$  die dielektrischen Funktionen der Einzelkomponenten und  $f_a$  bzw.  $f_b$  deren Volumenanteile in der Mischung.  $\epsilon_h$  beschreibt das *Host*-Medium, also das Material, das die beiden Einzelkomponenten umschließt. Gilt  $\epsilon_h = \epsilon_{a,b}$  spricht man von der sog. Maxwell-Garnett-Approximation (Abbildung 7.7a). In der hier verwendeten Bruggemann-Approximation (Abbildung 7.7b) gilt  $\epsilon_h = \epsilon$ , die Einzelkomponenten werden also von einer Mischphase umschlossen [96].



**Abbildung 7.7:** Physikalische Modelle effektiver Medien. (a) Maxwell-Garnett- und (b) Bruggemann-Approximation. Abbildung nach [96].

Der Parameter  $\kappa = \frac{1-q}{q}$  wird über den  $q$ -Faktor definiert. Dieser Faktor kann mit der Ausdehnung und Form der umschlossenen Materialdomänen korreliert werden und wird in Abschnitt 7.3 genauer erläutert. Der Zusammenhang zwischen dielektrischer Funktion und der Polarisierbarkeit in einem effektiven Medium ist über die Clausius-Motti-Beziehung gegeben [96].

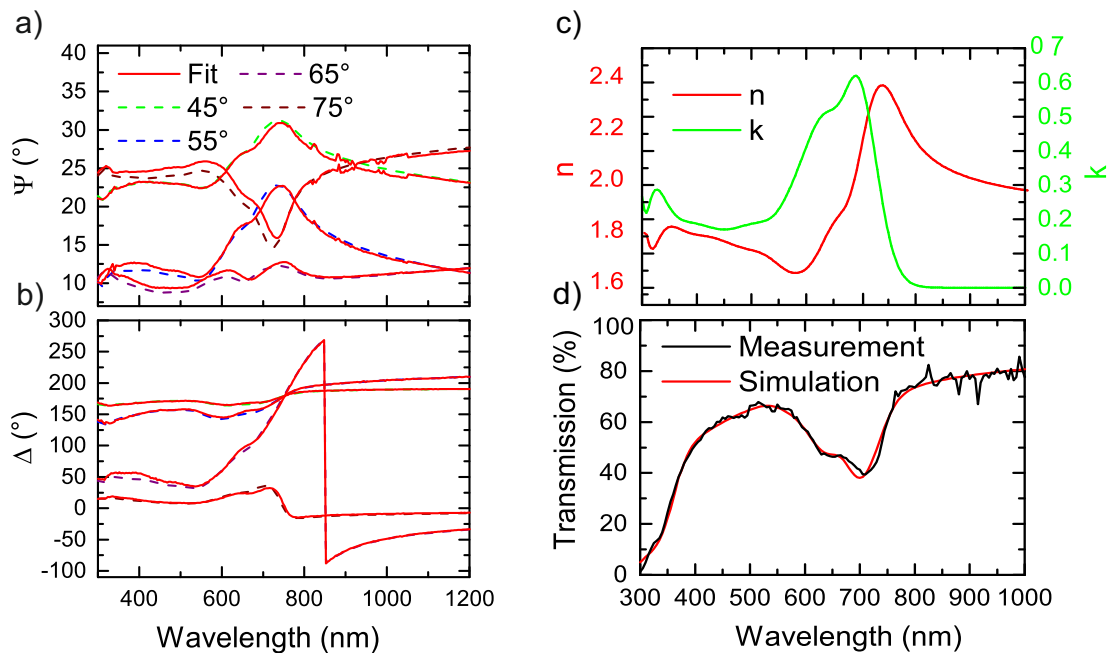
$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{N_e}{3\epsilon_0} \alpha \quad (7.4)$$

$N_e$  ist die Anzahl der Elektronen im dielektrischen Medium. Die Polarisierbarkeit  $\alpha$  ist ein Maß für die lokale Verschiebbarkeit von positiver relativ zu negativer Ladung im Material durch Einwirken eines äußeren elektrischen Feldes und hängt maßgeblich von der Form und Größe der Materialdomänen im effektiven Medium ab [125].

Das effektive Medium zur Modellierung der ellipsometrischen Daten  $\Psi$  und  $\Delta$  einer PTB7-Th:PC<sub>61</sub>BM-Schicht wird in der Auswertesoftware durch eine sog. EMA-Schicht gebildet (Abbildung 7.1b). Als Fitparameter wurden die Volumenanteile, die Schichtdicke, der  $q$ -Faktor sowie die Anzahl der Mehrfachreflexionen am Glas-Luft-Übergang freigegeben. Wie in Abbildung 7.8a und b zu erkennen, stimmen die so generierten Daten gut mit dem Experiment überein. Die gefitteten Volumenanteile beliefen sich auf  $f_{\text{PCBM}} = 59,74\%$  und  $f_{\text{PTB7-Th}} = 40,26\%$ . Eine Überprüfung der Volumenanteile wurden nicht mit einer weiteren Messmethode überprüft, die Ergebnisse passen aber prinzipiell gut zum Massenverhältnis 2:3 der Lösungen, aus denen die Filme gefertigt wurden, zusammen. Auch die modellierte Schichtdicke von 78 nm stimmt gut mit der gemessenen Schichtdicke von 81 nm überein. Der  $q$ -Faktor belief sich auf  $q = 0,24$ .

Die aus dem Modell extrahierten optischen Konstanten von PTB7-Th:PC<sub>61</sub>BM sind in Abbildung 7.8c dargestellt. Wie aus Abbildung 7.8d zu entnehmen ist, passt die simulierte Transmission wieder gut mit den experimentell gefundenen Daten überein.

Die Modellierung durch ein effektives Medium stellt demnach eine elegante Methode dar, den komplexen Brechungsindex eines Mischsystems aus zwei Einzelkomponenten zu bestimmen. Im Gegensatz zu einem Modell aus lediglich einer Schicht, können mittels des EMA-Ansatzes auch Informationen über die Volumenanteile der Einzelkomponenten gewonnen werden.

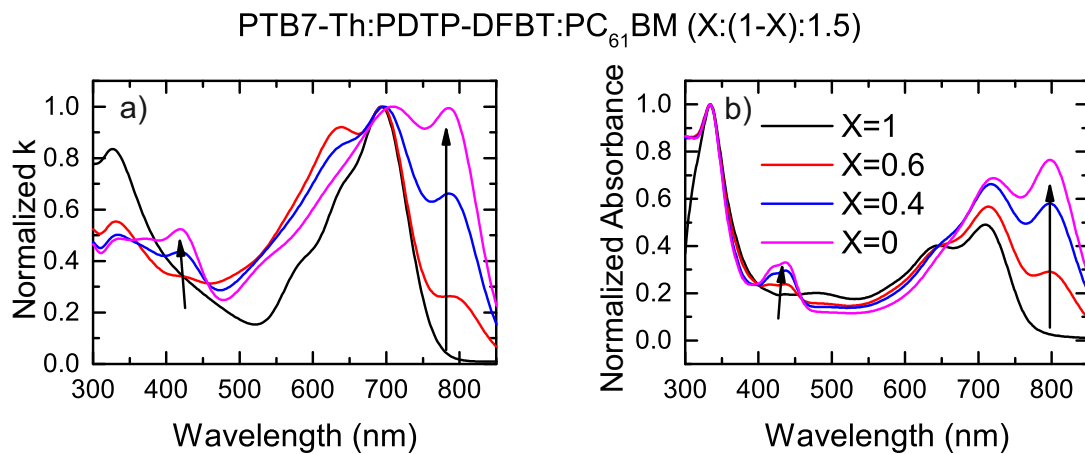


**Abbildung 7.8:** Fit der Oszillatormodelle von PTB7-Th und PC<sub>61</sub>BM an die ellipsometrischen Daten (a)  $\Psi$  und (b)  $\Delta$  einer PTB7-Th:PC<sub>61</sub>BM-Schicht auf Glas. (c) Aus EMA generierten optischen Konstanten von PTB7-Th:PC<sub>61</sub>BM. (d) Vergleich der gemessenen und aus den optischen Konstanten simulierten Transmission einer PTB7-Th:PC<sub>61</sub>BM-Schicht auf Glas.

### 7.3 Thermische Stabilität organischer ternärer Systeme

Die zugrundeliegende Idee von ternären Systemen ist, wie auch schon im Falle von Tandem-Solarzellen, eine bessere Ausnutzung des elektromagnetischen Spektrums durch die Kombination zweier komplementär absorbierender Polymere. Anstelle des monolithischen Stapelns zweier Solarzellen mit unterschiedlichen Absorbern, werden in einem ternären System die unterschiedlichen Absorber zusammen aus einer Lösung appliziert. So entstehen photoaktive Schichten in einer Donator:Donator:Akzeptor-Struktur (D:D:A-Struktur). Andere ternäre Absorbersysteme sind D:A:A und D:A:NA, wobei ein NA ein nichtflüchtiges Additiv ist, welches weder als Donator noch Akzeptor fungiert. Ternäre Solarzellen weisen elektrische Eigenschaften auf, die sich zum Teil stark von binären Solarzellen unterscheiden [126–130]. Mittlerweile wurden Solarzellen mit ternären Absorbersystemen realisiert, die einen Wirkungsgrad von über 10% aufweisen [131].

Durch die Zugabe eines zweiten Donators lässt sich allerdings nicht nur die Absorption der photoaktiven Schicht und damit der Wirkungsgrad einer Solarzelle steigern. Aktuelle Arbeiten am LTI konnten durch die Zugabe von PDTP-DFBT in die Absorberschicht die thermische Stabilität von PTB7-Th:PC<sub>61</sub>BM-Solarzellen deutlich verbessern [132]. Zur Untersuchung der Ursachen der erhöhten thermischen Stabilität des ternären Systems, wird im Folgenden ein Auswerteverfahren vorgestellt, mittels dessen sich aus den ellipsometrischen Daten Rückschlüsse auf die Schichtmorphologie ziehen lassen. Dazu wird die im letzten Abschnitt erläuterte effektive-Medium-Approximation (Gleichung 7.3) auf drei Komponenten erweitert. Zunächst wurde analog zu PTB7-Th und PC<sub>61</sub>BM ein parametrisiertes Oszillatormodell für PDTP-DFBT erstellt. Die gefundenen Parameter der Oszillatoren sind in Tabelle 7.2 wiedergegeben. Analog zu



**Abbildung 7.9:** (a) Aus EMA gewonnene k-Werte und (b) die gemessene Extinktion verschiedener ternärer Systeme aus PTB7-Th, PDTP-DFBT und PC<sub>61</sub>BM. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Werte normiert.

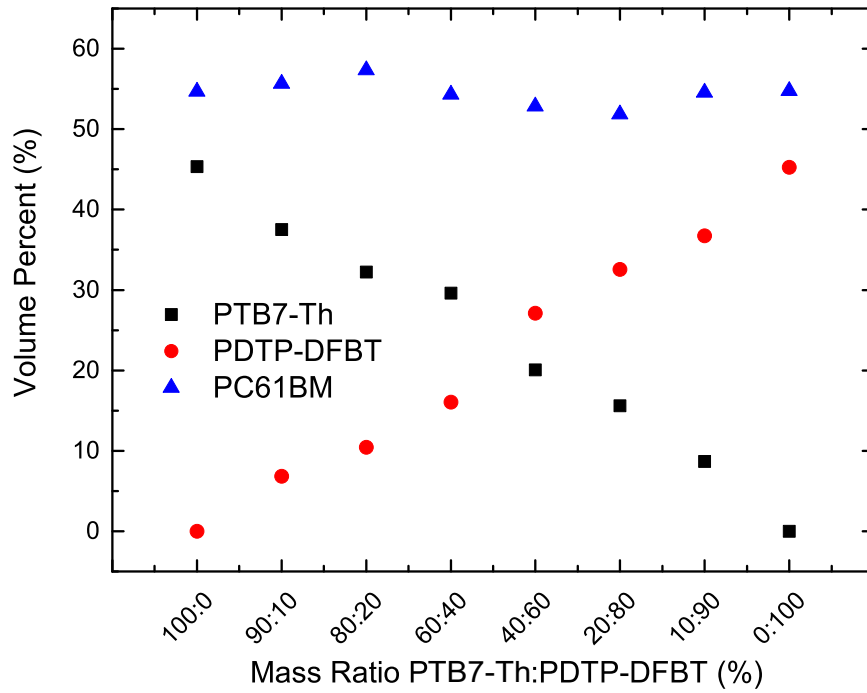
den optischen Konstanten in Abschnitt 7.2 wurden nun die optischen Konstanten von PTB7-Th:PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM aus einem effektiven Medium extrahiert. Abbildung 7.9 zeigt den Vergleich zwischen den gefunden k-Werten und der gemessenen Extinktion<sup>2</sup> von PTB7-Th:PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM-Schichten mit unterschiedlichen PDTP-DFBT-Anteilen. Beide Verläufe weisen eine Ausprägung des charakteristischen PDTP-DFBT-Peaks bei 800 nm mit steigender PDTP-DFBT-Konzentration auf. Auch die Zunahme des kleinen Absorptionspeaks knapp unterhalb von 450 nm spiegelt sich in beiden Verläufen wieder. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Kurven normiert. Da die Extinktion nicht nur von k sondern auch von  $\lambda$  abhängt, befinden sich die auf 1 normierten Peaks in den beiden Graphen bei unterschiedlichen Wellenlängen.

Auch die ermittelten Volumenanteile in der Schicht für verschiedene PDTP-DFBT-Konzentration decken sich sehr gut mit den Erwartungen (Abbildung 7.10). Der nahezu lineare Verlauf von PTB7-Th und PDTP-DFBT deutet darauf hin, dass durch die Mischung von PDTP-DFBT und PTB7-Th keine neuen optischen Übergänge geformt werden, es also keine Korrelation der beiden Oszillatormodelle vorliegt. Dies deckt sich auch sehr gut mit dem Verlauf der Extinktion in Abbildung 7.9b, da auch hier lediglich die charakteristischen Absorptionspeaks der einzelnen Materialien zu oder abnehmen, aber keine neuen geformt werden.

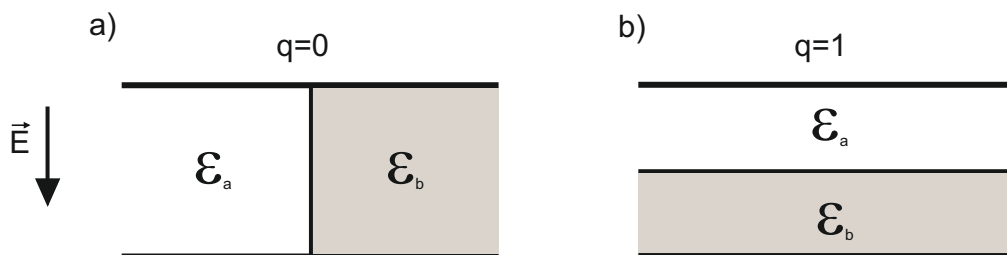
Die Abhängigkeit des q-Faktors von der PDTP-DFBT-Konzentration ist in Abbildung 7.12 dargestellt. Vor der thermischen Behandlung (schwarze Vierecke) zeigt sich nur eine geringe Abhängigkeit von der PDTP-DFBT-Konzentration. Tendenziell sinkt q für höhere Anteile PDTP-DFBT im ternären System ab, was bereits auf eine Änderung auf die Schichtmorphologie hindeutet (Abbildung 7.13). Ein anderes Bild zeichnet sich nach thermischer Behandlung<sup>3</sup> der Proben für 2 h bei 120°C ab. Für geringe PDTP-DFBT-Konzentration unterhalb 40 wt% steigt q erheblich von ca. 0,2 auf ca. 0,4 an. Für die Schicht ohne PDTP-DFBT verdreifacht sich q sogar fast. Ab PDTP-DFBT-Konzentrationen von 40 wt% zeigt sich keine Änderung von q aufgrund der thermischen Behandlung. Ellipsometrische Untersuchungen an organischen Solarzellen mit einem PC<sub>61</sub>BM-Akzeptor konnten ein Ansteigen des q Faktors mit dem Ausbilden von großen Akzeptordomänen verknüpfen [123].

<sup>2</sup>Sowohl die Fertigung, als auch die optische Charakterisierung der Schichten wurden von Dieter Freis im Rahmen seiner Bachelorarbeit am LTI übernommen

<sup>3</sup>Temperatur und Dauer der thermischen Behandlung wurdenden Werten eines typischen Verkapselungsprozesses durch Lamination angepasst



**Abbildung 7.10:** Ellipsometrisch bestimmte Volumenanteile der Einzelkomponenten des ternären Systems in Abhängigkeit der PDTP-DFBT-Konzentration.



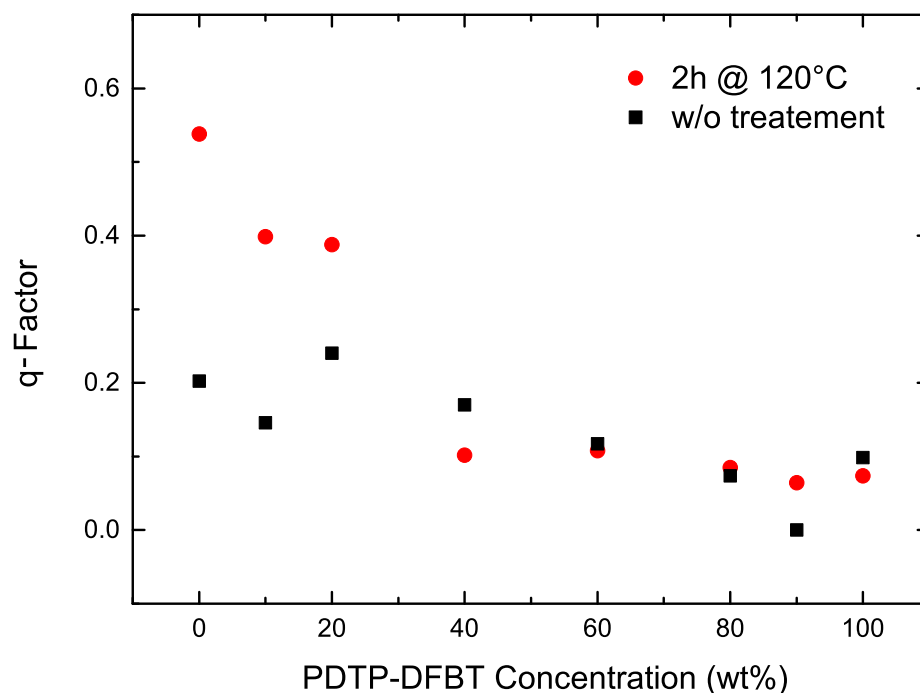
**Abbildung 7.11:** Veranschaulichung des  $q$ -Faktors über zwei dielektrische Materialien in einem Kondensator. (a) Grenzflächen, die parallel zu den elektrischen Feldlinien ausgerichtet sind, führen zu minimaler Wechselwirkung ( $q=0$ ). (b) Liegen die Grenzflächen hingegen senkrecht zum elektrischen Feld, liegt maximale Wechselwirkung vor ( $q=1$ ). Abbildung nach [96].



Material	Oszillator	Schwerpunktsenergie (eV)	Amplitude	Breite (eV)
PDTP-DFBT	1	3,1582	1,5457	0,1167
	2	3,1921	1,6809	0,22913
	3	2,0059	1,8628	0,35913
	4	1,1958	2,2227	0,52877
	5	0,95129	2,8862	0,28947
	6	0,7862	3,2067	0,66916
	<i>Pole</i>	-	5,069	1,9442

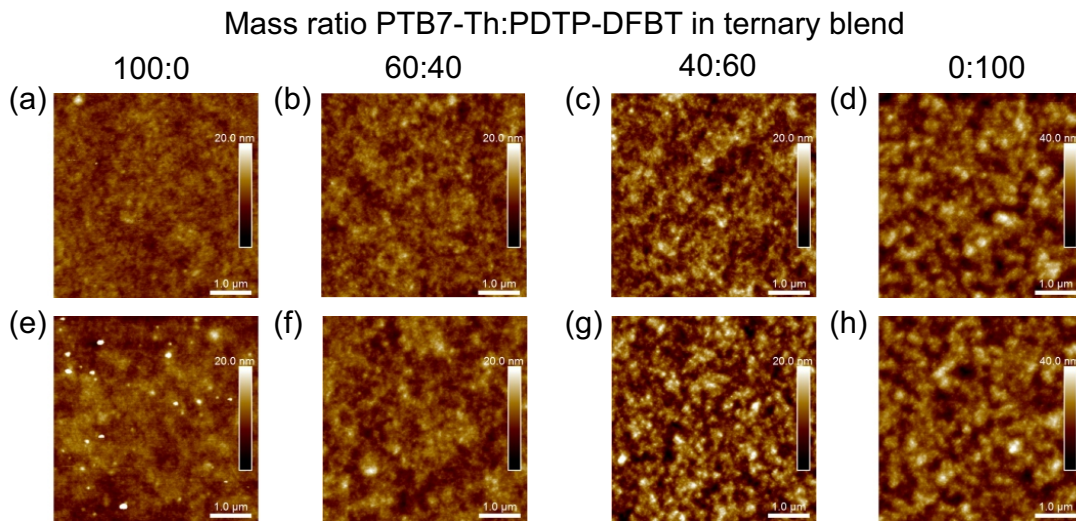
**Tabelle 7.2:** Parameter der zur Modellierung von PDTP-DFBT verwendeten Oszillatoren.

Dieser Verdacht wird durch die AFM-Aufnahmen in Abbildung 7.13 bestätigt. Abbildung 7.13 e bis h zeigen die Filme mit 0, 40, 60 bzw. 100 wt% PDTP-DFBT nach der thermischen Behandlung. Abbildung 7.13 a bis d zeigen die Filme direkt nach dem Prozessieren der Schichten<sup>4</sup>. Ohne Zugabe von PDTP-DFBT bilden sich scharfe Peaks auf der Probenoberfläche mit Höhen von bis zu fast 75 nm, verglichen mit den maximal 9 nm hohen Peaks vor der thermischen Behandlung. Die Entwicklung von  $q$  legt den Verdacht nahe, dass es sich bei den Peaks um PC<sub>61</sub>BM Domänen handelt, die sich durch die thermische Behandlung zusammenschließen und große Agglomerate bilden. Die Kristallisation von PC<sub>61</sub>BM durch Hitzeeinwirkung ist mittlerweile in zahlreichen Studien belegt worden [132–134].



**Abbildung 7.12:** Einfluss des PDTP-DFBT-Anteils auf den  $q$ -Faktor vor (schwarze Vierecke) und nach (rote Punkte) thermischer Behandlung der untersuchten Proben.

<sup>4</sup>Die Herstellung der Schichten sowie die AFM-Messungen wurden von Dominik Landerer und Dieter Freis durchgeführt.



**Abbildung 7.13:** AFM-Aufnahmen von PTB7-Th:PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM-Schichten mit variierendem PDTP-DFBT-Anteil. (a)-(d) zeigen die Schichtoberflächen vor und (e)-(h) nach der thermischen Behandlung bei 120°C für 2 h.

Durch die Zugabe von PDTP-DFBT, das bis 150°C thermisch stabil ist, wird also die Kristallisation von PC<sub>61</sub>BM unterdrückt. Die PDTP-DFBT-Domänen wirken dabei wie Hindernisse für das Fulleren, sodass sich dieses trotz Hitzeeinwirkung nicht weiter ausbreiten kann. Dies schlägt sich auch in den Kenngrößen organischer Solarzellen nieder, die vor und nach der thermischen Behandlung vermessen wurden. Die Solarzellen wurden in invertierter Architektur analog zu den PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM-Solarzellen in Abschnitt 6.2 gefertigt. Als Absorber wurde PTB7-Th:PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM in verschiedenen Mischungsverhältnissen mit 1500 U/min für 60 s aufgeschleudert und anschließend bei 60°C für 10 min ausgeheizt. Die Kenngrößen der Solarzellen sind in Tabelle 7.3 aufgelistet.

Die Solarzelle ohne PDTP-DFBT weist den höchsten Wirkungsgrad auf. Nach der thermischen Behandlung fällt dieser aber stark ab, was in erster Linie durch einen Abfall der Kurzschlussstromdichte, sowie des Füllfaktors erklärt werden kann. Die Leerlaufspannung steigt für alle untersuchten Mischverhältnisse nach dem Ausheizen an. Dieses Phänomen wurde bereits in der Literatur beobachtet und spricht für reinere Donator- oder Akzeptor-Domänen. Es wird vermutet, dass sich durch das Ausheizen die Phasen stärker separieren und die Domänenreinheit steigt, was zu einer Steigerung in der Leerlaufspannung führt [27, 135]. Erhöht man nun die PDTP-DFBT-Konzentration in der photoaktiven Schicht, so sinken  $J_{SC}$  und FF zwar verglichen mit der Solarzelle ohne PDTP-DFBT ab, allerdings werden auch die Verluste durch die thermische Behandlung deutlich geringer. Während ohne PDTP-DFBT durch das Ausheizen ein Abfall des Wirkungsgrades um ca. 30% verzeichnet wird, beläuft sich dieser Abfall mit 40 wt% PDTP-DFBT nur noch auf ca 8%. Somit weisen die Solarzellen mit 40 wt% PDTP-DFBT nach der thermischen Behandlung die höchsten Wirkungsgrade auf. Die Solarzellen ohne PTB7-Th in der photoaktiven Schicht liefern zwar die geringsten Wirkungsgrade, allerdings wird die Solarzelle überhaupt nicht mehr durch die thermische Behandlung beeinflusst.

Neben der Bestimmung des komplexen Brechungsindex organischer Mischsysteme anhand eines effektiven Mediums, lassen sich über den q-Faktor auf diese Weise auch Rückschlüsse über die Schichtmorphologie ziehen. So konnte über ellipsometrische Messungen nachgewiesen werden, dass die thermische Stabilität des ternären Systems PTB7-Th-PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM aus einer Unterdrückung der Kristallisation der PC<sub>61</sub>BM-Domänen durch das PDTP-DFBT resultiert.

D:D:A Verhältnis	Thermische Behandlung	$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$U_{OC}$ (mV)	FF (%)	Wirkungsgrad (%)	$R_{max}$ (nm)
1.0:0.0:1.5	-	14,3 ± 0,4	789 ± 4	66 ± 1	7,4 ± 0,2	9,41
	2 h bei 120°C	11,4 ± 0,4	808 ± 4	52 ± 1	5,2 ± 0,2	74,8
0.6:0.4:1.5	-	14,0 ± 0,3	749 ± 5	62 ± 2	6,6 ± 0,2	14,2
	2 h bei 120°C	13,4 ± 0,2	777 ± 3	57 ± 1	6,1 ± 0,1	16,2
0.4:0.6:1.5	-	13,4 ± 0,4	736 ± 5	61 ± 1	6,0 ± 0,2	18,7
	2 h bei 120°C	12,9 ± 0,2	759 ± 4	57 ± 1	5,6 ± 0,1	28,0
0.0:1.0:1.5	-	11,4 ± 0,4	724 ± 8	55 ± 1	4,5 ± 0,3	38,4
	2 h bei 120°C	11,3 ± 0,2	750 ± 2	53 ± 1	4,5 ± 0,1	42,1

**Tabelle 7.3:** Kenngrößen organischer Solarzellen mit PTB7-Th:PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM-Absorberschicht vor und nach der thermischer Behandlung bei 120°C für 2 h.

## 7.4 Zusammenfassung

Mittels spektroskopischer Ellipsometrie lassen sich die optischen Konstanten organischer Materialien ermitteln. Zunächst wurde ein Auswerteverfahren vorgestellt, mit dessen Hilfe sich der komplexe Brechungsindex optisch isotroper Materialien vergleichsweise einfach bestimmen lässt. Durch das Vermischen einzelner Komponenten in einem effektiven Medium ließen sich ferner auch die dielektrischen Funktionen von Mischsystemen bestimmen. Dies ist vor allem deshalb von Interesse, da der komplexe Brechungsindex von Mischsystemen wie einer Polymer:Fulleren-BHJ ein essenzieller Eingabeparameter der optischen Simulation ist.

Dieses Verfahren wurde anschließend von zwei auf drei Komponenten erweitert. Somit ließen sich auch die optischen Konstanten ternärer Systeme ermitteln. Durch eine Evaluierung des q-Faktors, der mit der Morphologie einer Schicht korreliert ist, ließen sich sogar Rückschlüsse auf die Morphologie der ternären Systemen ziehen. Es konnte gezeigt werden, dass die Zugabe eines hitzebeständigen Polymers in eine BHJ die Kristallisation der Fullerenomänen durch Hitzeeinwirkung unterdrücken kann.



## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der optischen Optimierung von organischen Einzel- und Tandemsolarzellen. Neben einer detaillierten Studie über den Einfluss des Beleuchtungswinkels auf die Absorption organischer Solarzellen wurden Streuschichten zur Lichteinkopplung untersucht. Aufgrund der Erkenntnisse dieser beiden Untersuchungen konnten Streuschichten zur Optimierung der winkelabhängigen Absorption organischer Solarzellen in verschiedensten Architekturen eingesetzt werden. Zusätzlich wurde ein Verfahren entwickelt, um die dielektrischen Funktionen organischer ternärer Systeme mittels spektroskopischer Ellipsometrie zu bestimmen.

Ein großes Anwendungspotential organischer Solarzellen liegt in der Integration in Gebäudefassaden, Fenstern oder Kleidung. In all diesen Anwendungen trifft das Sonnenlicht in der Regel schräg auf die Solarzelle. Um die Absorption organischer Solarzellen bei schrägem Lichteinfall zu untersuchen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein rotierbarer Messhalter gebaut, der sich sowohl unter dem Sonnensimulator als auch im bereits vorhandenen EQE-Messplatz integrieren ließ. Für organische Solarzellen mit einem opaken Metallkontakt wurde eine starke Beeinflussung der winkelabhängigen Absorption durch die Absorberschichtdicke gefunden. Mittels optischer Simulationen konnte gezeigt werden, dass die Änderung des Beleuchtungswinkels eine Verschiebung des optischen Feldes in der aktiven Schicht bewirkt. Je nach Schichtdicke führte dies zu einem Anstieg oder Abfall der Anzahl absorbierter Photonen. Der starke Zusammenhang zwischen Schichtdicke des Absorbers und der Abhängigkeit des Photostroms vom Beleuchtungswinkel wurde auch für semitransparente Solarzellen beobachtet. Anhand optischer Simulationen wurde hier, neben der Schichtdicke des Absorbers, die Schichtdicke der transparenten Topelektrode variiert. Es konnte gezeigt werden, dass bei einer Beleuchtung durch das Glassubstrat hindurch die winkelabhängige Absorption über eine Variation der Schichtdicken von Absorber und Topelektrode optimiert werden kann. Im Falle einer Beleuchtung durch die Topelektrode sollte diese möglichst dünn prozessiert werden, da sonst verstärkt Verluste durch parasitäre Absorption entstehen. Gleichzeitig zeigte sich in diesem Fall kein großer Einfluss der Absorberschichtdicke auf den Verlauf des Photostroms in Abhängigkeit des Beleuchtungswinkels, weshalb diese je nach Anwendung frei gewählt werden kann.

Neben einzelner Solarzellen wurden auch organische Tandemsolarzellen auf ihre winkelabhängige Absorption hin untersucht. Durch die Einführung einer 3-Terminal-Architektur konnten neben den Tandemsolarzellen auch die beiden Subzellen unabhängig voneinander vermessen werden. Trotz des komplexen optischen Feldes in den Bauteilen aufgrund der hohen Anzahl verschiedener Schichten zeigte sich sowohl für Tandemsolarzellen mit zwei identischen (Homo-Tandemsolarzellen), als auch jene mit komplementären Absorbern (Hetero-Tandemsolarzellen) bis  $\Theta = 65^\circ$  kein Einfluss des Beleuchtungswinkels auf den Photostrom. Optische Simulationen des räumlichen Absorptionsprofils sowie winkelabhängige EQE-Messungen an den beiden Subzellen offenbarten eine spektrale Kompensation der Absorptionsverluste in den beiden Subzellen. Die stärker absorbierende Subzelle erzeugt ein elektrisches Feld an der schwächeren Subzelle und assistiert dadurch bei der Ladungsträgerextraktion, was schlussendlich zum winkelunabhängigen Photostrom der Tandemzelle führt. Dieser Effekt erwies sich als so dominant, dass selbst ein gezieltes Nichtanpassen der Subzellen-Absorptionen zu einem winkelunabhängigen Photostrom der Tandemsolarzelle führte.

Für organische semitransparente Tandemsolarzellen liegen noch keine Untersuchungen dieser Art vor.

Basierend auf den Erkenntnissen für semitransparente Einzel- und opaker Tandemsolarzellen ist hier ein ähnlich winkelunabhängiger Photostrom zu erwarten. Die Beeinflussung der Dünnschichtinterferenzen durch eine Änderung des Beleuchtungswinkels könnten sich aber für eine Optimierung der Farbwiedergabe nutzen lassen, was insbesondere für die Integration von semitransparenten Tandemsolarzellen in Fenstern von großem Vorteil wäre.

Um die Absorption organischer Solarzellen zu erhöhen, wurden Nanopartikel aus rutilem  $\text{TiO}_2$  als Streuzentren in die Ladungsträgertransportschichten integriert. Für alle untersuchten Transportschichten wurde hierbei eine Steigerung der Absorption in der photoaktiven Schicht erzielt. Gleichzeitig zeigten sich durch das Einbringen der Nanopartikel starke elektrische Verluste, die die Erhöhung der Absorption überschatteten. Diese Verluste entstehen durch eine Anlagerung der Nanopartikel am Übergang zwischen Absorber und Transportschicht. Durch Einbettung der Nanopartikel in eine dicke Löchertransportschicht aus PEDOT:PSS konnten diese Verluste vermindert und eine Steigerung des Wirkungsgrades durch die Streuschicht erzielt werden. Eine Erhöhung der PEDOT:PSS-Schichtdicke ging jedoch stets mit einer Minderung des Wirkungsgrades des Bauteils aufgrund parasitärer Absorption einher.

Ein ähnliches Bild zeichnete sich für eine Integration der Streupartikel in der Elektronentransportschicht aus Zinkoxid ab. Da sich diese nicht ohne weiteres in dicken Schichten prozessieren lassen, wie es bei PEDOT:PSS der Fall war, wurden die elektrischen Verluste hier durch eine  $\text{ZnO}$ -Pufferschicht zwischen Absorber und Streuschicht umgangen. Auch hier konnte der Photostrom und damit der Wirkungsgrad der untersuchten Solarzellen durch eine  $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$ -Streuschicht gesteigert werden. Das Einbringen der  $\text{ZnO}$ -Pufferschicht wirkte sich allerdings auch hier wieder negativ auf den Wirkungsgrad der Referenz-Solarzellen aus. Ist man aus Prozessgründen auf dicke Transportschichten angewiesen, so bietet das Einbringen von Nanopartikeln als Streuzentren eine effektive Methode zur Steigerung des Wirkungsgrades der Solarzellen.

Durch Modifikation der PEDOT:PSS: $\text{TiO}_2$ -Schicht mit Natrium-PSS konnte ein Aufschwimmen der  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel zur Oberfläche der Schicht erzielt werden. So ließen sich die elektrischen Verluste durch die Streuschicht ohne eine Erhöhung der PEDOT:PSS-Schichtdicke vermindern. Mit dieser Methode ließ sich der Photostrom um 13% gegenüber der Referenzzelle steigern. Die Modifikation des PEDOT:PSS bewirkte, wie auch schon die Erhöhung der Schichtdicke, eine Absenkung des Wirkungsgrades gegenüber Solarzellen ohne Natrium-PSS.

Um die elektrischen Verluste durch das Einbringen von Nanopartikel zu umgehen, wurde die Trocknung von PEDOT:PSS-Filmen durch die Zugabe von Additiven derart manipuliert, dass raue Streuschichten entstanden. Für die Lichteinkopplung gestalteten sich insbesondere die durch Kombination der Additive Anisaldehyd und B20 gebildeten PEDOT:PSS-Strukturen interessant. In der regulären Architektur zeigte sich allerdings kein signifikanter Einfluss der PEDOT:PSS-Streuschicht auf die Kenngrößen der untersuchten Solarzellen. In der invertierten Architektur ließ sich die Absorption der Solarzelle durch die PEDOT:PSS-Streuschicht hingegen steigern. In der J-U-Charakteristik zeigten sich jedoch starke elektrische Verluste, deren Ursache im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden konnten. Es wird vermutet, dass das verwendete Additiv durch den Absorber dringt und somit Kurzschlüsse in der Solarzelle entstehen. Eine weitere elektrische Untersuchung dieser Streuschichten wird allerdings dennoch empfohlen, da diese aufgrund ihrer hier gefunden optischen Eigenschaften ein starkes Potential zur Lichteinkopplung aufweisen. Zusätzlich ist für die Fertigung dieser Streuschichten kein weiterer Prozessschritt notwendig, was ihnen einen starken Vorteil gegenüber gängiger Streuschichten aus Nanopartikeln oder spezieller gefertigter Nanostrukturen verschafft.

Die untersuchten Nanopartikel-Streuschichten wurden ferner genutzt, um die Beeinflussung der winkelabhängigen Absorption durch die Absorberschichtdicke zu minimieren. Das Ansteigen bzw. Abfallen des Photostromes hängt ausschließlich von der Verschiebung der Interferenzen in der Solarzelle ab. Durch

die Integration einer streuenden Transportschicht, wird die gerichtete Reflexion am Rückkontakt und damit die Ausbildung von Interferenzen unterdrückt. Mit dieser Methode konnte der Photostrom einer organischen Solarzelle mit einem 55 nm dünnen Absorber bis zu einem Beleuchtungswinkel von  $80^\circ$  konstant gehalten werden. Zukünftige Untersuchungen könnten z. B. die Frage klären, inwieweit eine Absorptionssteigerung durch die Streupartikel bei hohen Winkeln, die Senkung des Wirkungsgrades einer Solarzelle aufgrund der elektrischen Effekte der Nanopartikel kompensiert.

In semitransparenten Solarzellen ließ sich der gleiche Effekt durch Substitution einer glatten PEDOT:PSS-Elektrode mit einer streuenden Hybridelektrode aus PEDOT:PSS und Silbernanodrähten erzielen. Eine hier noch offene Fragestellung ist die Auswirkung einer rauen Elektrode auf die winkelabhängige Absorption der Solarzelle im Falle einer Beleuchtung durch die Topelektrode.

Eine völlig andere Methode, die Lichteinkopplung, insbesondere bei hohen Beleuchtungswinkeln, zu verbessern, sind sog. biomimetrische Strukturen. So wurden per Stempelprozess die Mikrostrukturen der Oberfläche einer Rosenblüte in eine Polymerschicht auf die untersuchten organischen Solarzellen abgeformt. Hiermit ließen sich die Wirkungsgrade um 13% gegenüber der Referenz erhöhen und so eine organische Solarzelle mit über 9% Wirkungsgrad realisieren. Gleichzeitig ließ sich der erhöhte Photostrom für Beleuchtungswinkel bis zu  $80^\circ$  aufrecht erhalten, während die Referenzen einen Einbruch des Photostroms bei ca  $60^\circ$  verzeichneten. Die biomimetrischen Strukturen sind prinzipiell auf jedem optoelektronischen Bauteil einsetzbar. Interessant wären hier z. B. die Auswirkungen der Strukturen auf die winkelabhängige Abstrahlcharakteristik organischer sowie anorganischer LEDs. Auch ihr Einfluss auf die winkelabhängige Farbwiedergabe von Solarzellen könnte, insbesondere im Hinblick auf Fassaden- und Fensterintegration, von großem Interesse sein.

In Kapitel 7 wurde eine Methode vorgestellt, den isotropen komplexen Brechungsindex organischer Filme mittels spektroskopischer Ellipsometrie zu bestimmen. Dazu wurden die dielektrischen Funktionen  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  über ein parametrisiertes Oszillatormodell beschrieben. Durch die Zusammenfassung zweier Einzelmaterialien in einem effektiven Medium ließen sich ferner auch die optischen Konstanten von Mischsystemen extrahieren. Neben Mischsystemen aus zwei Einzelkomponenten wurden in dieser Arbeit auch die optischen Konstanten ternärer Systeme bestimmt. Durch eine geschickte Parametrisierung der Einzelkomponenten konnten neben den optischen Konstanten auch Informationen über die Größe und Form der Materialdomänen im ternären System aus dem Oszillatormodell extrahiert werden. Durch eine systematische Untersuchung des ternären Systems PTB7-Th:PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM wurde gezeigt, dass die thermische Stabilität dieses Systems maßgeblich vom PDTP-DFBT-Anteil in der Schicht abhängt. Ist dieser Anteil zu klein ( $> 40\%$ ) kommt es durch die thermische Behandlung zu einem Auskristallisieren der PC<sub>61</sub>-Domänen. Durch die weitere Zugabe von PDTP-DFBT wird dieser Vorgang unterdrückt und die Schicht somit thermisch stabil bis  $120^\circ\text{C}$ . Durch die weitere Zugabe von PDTP-DFBT sinkt aufgrund der schlechten Ladungsträgermobilitäten des Polymers allerdings auch der Wirkungsgrad der untersuchten Solarzellen. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Zugabe von 40-60 wt% PDTP-DFBT der Wirkungsgrad der Solarzellen nach der thermischen Behandlung bei  $120^\circ\text{C}$  für 2 h, verglichen mit den Referenzsolarzellen ohne PDTP-DFBT, gesteigert werden kann.

Grundsätzlich lässt sich die hier vorgestellte Methode auf alle optisch isotropen ternären Systeme anwenden. Zukünftige Arbeiten könnten sich mit der Erweiterung des Verfahrens auf anisotrope Systeme befassen. Ebenso interessant ist die Untersuchung ternärer Systeme mit zwei Fulleren-Komponenten. Mit einem guten Oszillatormodell der Einzelkomponenten könnten sich durch verschiedene effektive Medien die optischen Konstanten von Schichten mit verschiedenen Mischungsverhältnissen ohne experimentelle Daten vorhersagen lassen. Damit ließe sich z. B. die Farbanpassung semitransparenter organischer Solarzellen durch Variation der Fullerenanteile erheblich vereinfachen.





# Prozessparameter

Material	Lösemittel	Konzentration	Aufschleuder Parameter (U/min, s)	Ausheizschritt	Schichtdicke
ZnO-NP	Isopropanol	1 wt %	4000, 30	10 min @ 80°C	35 nm
PTB7-Th:PC <sub>71</sub> BM	o-Xylol	30 g/l	1500, 60	20 min @ 65°C	130 nm
		25 g/l			105 nm
		18 g/l	2000, 60		55 nm
		21 g/l			65 nm

**Tabelle A0.1:** Prozessparameter zur Herstellung organischer invertierter Solarzellen mit einer PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM-Absorberschicht.

Lösungsmenge (μl)	Rakeltemperatur (°C)	v <sub>Start</sub> (mm/s)	v <sub>Ende</sub> (mm/s)	Schichtdicke (nm)
37	68	5	17	100
		25	40	200
		50	70	300

**Tabelle A0.2:** Rakelparameter zur Herstellung der PV46:PC<sub>61</sub>BM-Schichten.

Material	Lösemittel	Konzentration	Aufschleuder Parameter (U/min, s)	Schichtdicke (nm)
ZnO-NP	Isopraponol	1 wt%	4000, 30	35
HTL Solar (SPS)	H <sub>2</sub> O	1 vol%	4000, 30	40-80
FHC Solar	H <sub>2</sub> O	1:1	4000, 30	40
PTB7:PC <sub>71</sub> BM	o-Xylol	25 mg/ml	1500, 60	90
PDTP-DFBT:PC <sub>61</sub> BM	o-Xylol	22 mg/ml	1200-60	70
		24 mg/ml	1200, 60	90
		1000, 60	100	
		28 mg/ml	1000, 60	120

**Tabelle A0.3:** Prozessparameter zur Herstellung von PTB7:PC<sub>71</sub>BM-PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BM-Tandemsolarzellen mittels Spincoating.



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Anteile der verschiedenen Energiequellen an der Bruttostromgewinnung in Deutschland 2015 [4]. . . . .	3
2.1	Schematische Darstellung der Doppelbindung in einem Ethen-Molekül. (a) Zwischen zwei Kohlenstoffatomen entsteht neben der starken $\sigma$ -Bindung auch eine schwächere $\pi$ -Bindung. (b) Diese $\pi$ -Orbitale können sich auch über mehrere Atome in einem Molekül erstrecken. Abbildung aus [12]. . . . .	7
2.2	Zwei-Dioden-Ersatzschaltbild einer Solarzelle. Abbildung nach [1]. . . . .	9
2.3	Spannungs-Stromdichte Kennline einer Solarzelle. (a) Der Schnittpunkt mit der y-, bzw. x-Achse markiert den Wert der Kurzschlussstromdichte $J_{SC}$ (eng. <i>Short-Circuit Current density</i> ), bzw. der Leerlaufspannung $U_{OC}$ (eng. <i>Open Circuit Voltage</i> ). Der MPP markiert den Punkt der maximal von der Solarzelle abgreifbaren Leistung. (b) Der Einfluss des Serienwiderstandes $R_S$ und des Parallellwiderstandes $R_P$ der Solarzelle. Abbildung nach [18]. . . . .	10
2.4	Vergleich der Sonnenspektren nach ASTM G173-03 mit verschiedenem AM-Index. . . . .	11
2.5	Funktionsprinzip einer <i>Bilayer-Heterojunction</i> . (a) Solarzellen-Architektur. (b) Bandschema der Solarzelle. . . . .	12
2.6	(a) Rekombinations- und Generationsprozesse sowie der Ladungsträgertransport in einer <i>Bulk-Heterojunction</i> -Solarzelle. (b) Bandschema der Solarzelle. Abbildung (a) nach [33].	13
2.7	Absorptionsspektren von PTB7 (schwarz) und PDTP-DFBT (rot). . . . .	15
2.8	J-U-Kennlinien einer Tandemsolarzelle im Falle einer seriellen (durchgezogene schwarze Linie) oder einer parallelen (gestrichelte schwarze Linie) Verschaltung. Die Kennlinien der beiden Subzellen sind in Rot, bzw. Grün eingezeichnet. . . . .	16
2.9	Bandschema einer seriell verschalteten Tandemsolarzelle im Kurzschlussfall. . . . .	16
2.10	Schaubild zur Herleitung der Formeln für die Reflexionskoeffizienten $r_p$ und $r_s$ . . . . .	19
2.11	Lichtweg in einer organischen Solarzelle ohne Berücksichtigung von Interferenzeffekten.	20
2.12	Räumliches Absorptionsprofil innerhalb einer organischen Solarzelle. (a) Das Maximum der Absorption liegt mittig innerhalb des Absorbers. (b) Durch eine ungünstige Wahl der Schichtdicken kann das Absorptionsmaximum aus dem Absorber herausgeschoben werden.	21
3.1	Probenhalter für winkelabhängigen Charakterisierung von Solarzellen bei (a) senkrechtem und (b) schrägem Lichteinfall. . . . .	26

---

3.2	Einfluss der Lichteinkopplung über die Substratkanten auf die winkelaufgelösten effektive Kurzschlussstromdichte. . . . .	27
3.3	Schematischer Aufbau eines UV-VIS Spektrometers. . . . .	28
3.4	Funktionsprinzip einer Ulbricht-Kugel für (a) eine Transmissions- und (b) eine Reflexionsmessung. . . . .	29
3.5	Schematische Darstellung des ellipsometrischen Messprinzips. Der einfallende Strahl $\vec{E}_i$ mit wohl definiertem Polarisationszustand (hier linear polarisiert) wird an der Probe reflektiert. Aufgrund der verschiedenen Reflexionskoeffizienten für die p- und s-polarisierte Komponente ist der reflektierte Strahl elliptisch polarisiert. Aus [96]. . . . .	30
4.1	Verlauf der Kurzschlussstromdichte $J_{SC}$ (gestrichelte Linien) in Abhängigkeit des Beleuchtungswinkels $\theta$ . Die durchgezogene Linie zeigt die auf die kleiner werdende dem Licht zugewandte Solarzellenfläche korrigierten Kurzschlussstromdichten. . . . .	34
4.2	(a) J-U-Charakteristik von PTB7-Th:PC <sub>71</sub> BM Solarzellen mit verschiedenen Absorberschichtdicken. (b) Die zugehörige normierte effektive Kurzschlussstromdichte $J_{SC}^*$ in Abhängigkeit des Beleuchtungswinkels $\theta$ . . . . .	35
4.3	Normierte Kurzschlussstromdichte $J_{SC}$ in Abhängigkeit des Beleuchtungswinkels $\theta$ für verschiedene Absorberschichtdicken. Die experimentellen Daten (durchgezogene Linien) stimmen sehr gut mit der optischen Simulation (Dreiecke) überein. . . . .	36
4.4	Die EQE als Funktion des Einstrahlwinkels für verschiedene Absorberschichtdicken. Die winkelaufgelöste EQE für (a) 55 nm und (b) 130 nm Absorberschichtdicke. Die Simulation der räumlich aufgelösten Absorptionsprofile des Bauteils für (c) 55 nm und (d) 130 nm Schichtdicke liefern eine Erklärung für den Verlauf der EQE. . . . .	37
4.5	Simulierte Anzahl der absorbierten Photonen in einer PTB7-Th:PC <sub>71</sub> BM-Solarzelle für verschiedene Absorberschichtdicken. . . . .	38
4.6	Einfluss des Beleuchtungswinkels $\theta$ (durchgezogene Linien) sowie der Bestrahlungsintensität $I$ (gestrichelte Linien) auf den Verlauf der J-U-Kennlinie. . . . .	39
4.7	(a) J-U-Kennlinie einer semitransparenten organischen Solarzelle mit verschiedenen Absorberschichtdicken.(b) Verlauf der normierten effektiven Kurzschlussstromdichte $J_{SC}^*(\theta)$ über den Einstrahlwinkel $\theta$ . . . . .	41
4.8	Simulierte Anzahl der absorbierten Photonen in der aktiven Schicht einer organischen semitransparenten Solarzelle bei Einstrahlung durch das Glassubstrat (durchgezogene Linien) oder durch die Top Elektrode aus FHC (gestrichelte Linien). . . . .	42
4.9	Tandemsolarzellen-Schichtstapel (a) einer 2-Terminal und (b) einer 3-Terminal-Architektur. . . . .	44
4.10	Vergleich der Transmission einer HTL-Solar:SPS Schicht und einer kombinierten FHC:HTL-Solar:SPS Schicht. . . . .	44
4.11	(a) J-U-Kennlinien einer organischen 2-Terminal und 3-Terminal Homo Tandemsolarzelle und (b) der einzelnen Subzellen des 3-Terminal Bauteils. . . . .	45

4.12	Winkelaufgelöste Kurzschlussstromdichte der vorderen (grüne Linie) und hinteren Subzelle (rote Linie), der gesamten 3-Terminal (schwarze durchgezogene Linie) und einer 2-Terminal (schwarze gepunktete Linie) Tandemsolarzelle. Die Ergebnisse der optischen Simulation (rote Vierecke und grüne Dreiecke) stimmen sehr gut mit den experimentellen Daten überein.	46
4.13	Gemessene winkelaufgelöste EQE (a) der hinteren Subzelle, (b) der vorderen Subzelle und (c) einer 3-Terminal Tandemsolarzelle. (d), (e) und (f) zeigen die aus der integrierten EQE gewonnene effektive Kurzschlussstromdichte $J_{SC}^*(\theta)$ .	48
4.14	Simuliertes orts aufgelöstes Absorptionsprofil der untersuchten Tandemsolarzellen für (a) 470 nm und (b) 700 nm Bestrahlungswellenlänge.	49
4.15	Minimum der simulierten Anzahl der absorbierten Photonen in beiden Subzellen einer PTB7:PC <sub>71</sub> BM-PDTP-DFBT:PC <sub>61</sub> BM-Tandemsolarzelle in Abhängigkeit der Absorberschichtdicken für verschiedene Beleuchtungswinkel.	51
4.16	Das Minimum absorbierter Photonen $N_{\nu,abs}$ der beiden Subzellen einer Tandemsolarzelle für verschiedene Absorberschichtdicken in Abhängigkeit des Einfallwinkels $\theta$ .	52
4.17	(a) Vergleich der normierten Werte von $J_{SC}^*(\theta)$ (durchgezogene Linien) mit der simulierten Anzahl absorbierter Photonen $N_{\nu,abs}$ (gestrichelte Linien) einer Hetero-Tandemsolarzelle für verschiedene Absorberschichtdicken in Abhängigkeit des Beleuchtungswinkels $\theta$ . (b) Verlauf von $J_{SC}^*(\theta)$ .	53
4.18	Vergleich der (a) gemessenen und (b) simulierten EQEs einer 3-Terminal Hetero-Tandemsolarzelle in Abhängigkeit des Beleuchtungswinkels $\theta$ .	53
5.1	Einfluss der Partikelgröße auf die diffuse Transmission.	57
5.2	Turrax vs. Ultraschallstab (eng. " <i>Ultra Sonnic Rod, USR</i> ")	57
5.3	Einfluss der Partikelgröße auf die diffuse Transmission einer HTL-Solar:TiO <sub>2</sub> -Schicht.	58
5.4	(a) Reflexion und (b) Absorption einer PTB7-Th:PC <sub>71</sub> BM Solarzelle mit einer HTL-Solar:TiO <sub>2</sub> -Streuschicht.	59
5.5	Totale Transmission einer HTL-Solar-Schicht mit verschiedenen Streupartikelkonzentrationen.	60
5.6	Gemittelte J-U-Kennlinien der Solarzellen mit HTL-Solar:TiO <sub>2</sub> -Streuschicht.	61
5.7	Kenngrößen der Solarzellen mit HTL-Solar:TiO <sub>2</sub> -Streuschicht.	61
5.8	Austrittsarbeit einer HTL-Solar:TiO <sub>2</sub> -Schicht in Abhängigkeit der TiO <sub>2</sub> -Konzentration.	62
5.9	(a) Reflexion und (b) Absorption der untersuchten Solarzellen mit FCE:TiO <sub>2</sub> -Streuschicht.	63
5.10	J-U-Kennlinien der Solarzellen mit FCE:TiO <sub>2</sub> -Streuschicht.	64
5.11	Kenngrößen der Solarzellen mit FCE:TiO <sub>2</sub> -Streuschicht.	65
5.12	(a) Reflexion und (b) Absorption der untersuchten Solarzellen mit VPAI SG:TiO <sub>2</sub> -Streuschicht.	66
5.13	J-U Kennlinien der Solarzellen mit VPAI SG:TiO <sub>2</sub> -Streuschicht	67
5.14	Kenngrößen der Solarzellen mit einer VPAI SG:TiO <sub>2</sub> -Streuschicht	67

---

5.15	Austrittsarbeit einer VPAI SG:TiO <sub>2</sub> -Schicht in Abhängigkeit der TiO <sub>2</sub> -Konzentration . . .	68
5.16	Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Silberanode organischer Solarzellen mit (a) HTL-Solar:TiO <sub>2</sub> -, und (b) HTL:SPS:TiO <sub>2</sub> -Streuschicht. . . . .	69
5.17	(a) Reflexion und (b) Absorption organischer Solarzellen mit HTL:SPS:TiO <sub>2</sub> -Streuschichten.	70
5.18	J-U-Kennlinien der Solarzellen mit HTL:SPS:TiO <sub>2</sub> -Streuschichten. . . . .	70
5.19	Kenngrößen der Solarzellen mit einer HTL:SPS:TiO <sub>2</sub> -Streuschicht. . . . .	72
5.20	Absorption von PTB7-Th:PC <sub>71</sub> BM-Solarzellen mit ZnO:TiO <sub>2</sub> -Streuschichten. . . . .	73
5.21	PTB7-Th:PC <sub>71</sub> BM-Solarzellen mit ZnO:TiO <sub>2</sub> -Streuschichten. . . . .	73
5.22	PTB7-Th:PC <sub>71</sub> BM-Solarzellen mit ZnO:TiO <sub>2</sub> -Streuschicht und einer ZnO-Pufferschicht zwischen Absorber- und Streuschicht. . . . .	74
5.23	Einfluss einer ZnO-Pufferschicht auf die Kenngrößen von Solarzellen mit ZnO:TiO <sub>2</sub> -Streuschicht. . . . .	75
5.24	Herstellungsprozess der PEDOT:PSS-Streuschichten durch Zugabe von Additiven in die VPAI-Lösung. Zunächst wird der Einfluss der Additive Anisealdehyd und 1,8-Diiodooctan auf die Bildung der PEDOT:PSS-Schicht untersucht. Da die Streuschichten auch auf einer Absorberschicht eingesetzt werden sollen, wird im nächsten Schritt der Einfluss eines Haftvermittlers auf die Schichtbildung untersucht. . . . .	76
5.25	3-D und 2-D Darstellung der Konfokalmikroskop-Aufnahmen von PEDOT:PSS-Schichten aus VPAI:Additiv-Lösungen. Einfluss der Additive (a, c) AA und (b, d) DIO auf die Schichtbildung von PEDOT:PSS. . . . .	77
5.26	3D- und 2D-Darstellung der Konfokalmikroskop-Aufnahmen von PEDOT:PSS-Schichten aus VPAI:Additiv-Lösungen. Einfluss von 1 vol% Zonyl auf die Bildung von (a, c) PEDOT:PSS:AA- und (b, d) PEDOT:PSS:DIO-Schichten. . . . .	78
5.27	3D- und 2D-Darstellung der Konfokalmikroskop-Aufnahmen von PEDOT:PSS-Schichten aus VPAI:Additiv-Lösungen. Einfluss von 5 vol% B20 auf die Bildung (a, c) PEDOT:PSS:AA- und (b, d) PEDOT:PSS:DIO-Schichten. . . . .	79
5.28	3D- und 2D-Darstellung der Konfokalmikroskop-Aufnahmen von PEDOT:PSS-Schichten aus VPAI:Additiv-Lösungen. Einfluss der verschiedenen Haftvermittler auf die Schichtbildung der verschiedenen VPAI:Additiv-Lösungen auf einer bereits prozessierten PEDOT:PSS-Schicht. (a, e) VPAI:AA + Zonyl. (b, f) VPAI:AA + B20. (c, g) VPAI:DIO + Zonyl. (d, h) VPAI:DIO + B20. . . . .	80
5.29	(a) Totale, (b) direkte und (c) diffuse Transmission von VPAI:AA-Schichten mit und ohne B20. Die gestrichelten Linien zeigen die Transmission der PEDOT:PSS-Schichten, die auf CPP 105D abgeschieden wurden. (d) Einfluss verschiedener Additive auf die Austrittsarbeit einer VPAI-Schicht. . . . .	81
5.30	Einfluss einer PEDOT:PSS-Streuschicht auf die (a) Absorption und (b) die J-U-Kennlinie einer Solarzelle in regulärer Architektur. . . . .	82
5.31	Einfluss einer PEDOT:PSS-Streuschicht auf die (a) Absorption und (b) die J-U-Kennlinie einer invertierten Solarzelle. Während die Absorption in der Solarzelle durch die Streuschicht zunimmt, werden in der J-U-Kennlinie massive Defekte deutlich. . . . .	83

6.1	Schichtstapel der untersuchten Solarzellen (a) ohne und (b) mit TiO <sub>2</sub> -Streupartikel. . . . .	86
6.2	Einfluss einer Streuschicht auf $J_{SC}^*(\theta)$ in einer organischen Solarzelle mit einer (a) 55 nm und (b) 120 nm dicken Absorberschicht. . . . .	86
6.3	Schichtstapel der untersuchten semitransparenten Solarzellen mit (a) einer glatten und (b) einer streuenden Topelektrode. . . . .	87
6.4	(a) Totale und (b) diffuse Reflexion der untersuchten Topelektroden FHC und HYE auf Glas. Die Beleuchtung während der Messung erfolgte durch das Substrat hindurch. . . . .	88
6.5	$J_{SC}^*(\theta)$ semitransparenter organischer Solarzellen mit verschiedenen Absorberschichtdicken. Als Topelektrode diente FHC (durchgezogene Linien) oder HYE (gestrichelte Linien). Die Beeinflussung von $J_{SC}^*(\theta)$ durch die Schichtdicke des Absorbers ist für die Solarzellen mit FHC-Topelektrode deutlich ausgeprägter als für die Solarzellen mit der diffus reflektierenden HYE-Topelektrode. Die Beleuchtung während der Messung erfolgte durch das Substrat hindurch. . . . .	88
6.6	Einfluss des Aspektverhältnisses der untersuchten Mikrostrukturen auf die Reflexion. Alle Messungen wurden bei einer Wellenlänge von 560 nm und einem Beleuchtungswinkel von 80° durchgeführt. . . . .	90
6.7	(a) REM-Aufnahmen der in NOA 68 abgeformten Rosenblütenstruktur ( <i>El Toro</i> ). (b) Eine weitere Vergrößerung offenbart die faltenartige Oberfläche der einzelnen Mikrostrukturen. . . . .	91
6.8	Reflexion einer schwarzen Testprobe mit einer unstrukturierten (rot) und einer strukturierten (schwarz) NOA 68-Schicht bei 0° (durchgezogene Linien) und 80° (gestrichelte Linien). . . . .	92
6.9	(a) J-U-Kennlinie und (b) die winkelaufgelöste effektive Kurzschlussstromdichte $J_{SC}^*$ einer PTB7-Th:PC <sub>71</sub> BM Solarzelle ohne (schwarz), mit einer unstrukturierten (rot) und einer strukturierten (blau) NOA 68-Schicht. . . . .	92
6.10	(a) J-U-Kennlinie und (b) winkelaufgelöste effektive Kurzschlussstromdichte $J_{SC}^*$ einer PDTP-DFBT:PC <sub>61</sub> BM ohne (schwarz), mit einer unstrukturierten (rot) und einer strukturierten (blau) NOA 68-Schicht. . . . .	93
7.1	Schichtstapel zur Modellierung eines optischen Systems in der WVASE <sup>®</sup> -Software (a) zur Beschreibung eines einzelnen Materials oder (b) einer Mischung aus zwei, oder mehrerer Materialien in einem effektiven Medium. Alle Modelle beinhalten ein Substrat und, falls nötig, eine Schicht zur Beschreibung der Oberflächenrauheit. . . . .	96
7.2	Modellierung von $\Psi$ mittels Cauchy-Dispersionsrelation im nicht-absorbierenden spektralen Bereich des untersuchten Materials. . . . .	96
7.3	(a) Schematische Darstellung eines Gauß-Oszillators und (b) Verlauf einer Cauchy-Funktion mit typischen Parametern organischer Filme. . . . .	98
7.4	Point-by-Point Fit des ellipsometrischen Messwertes $\Psi$ einer PTB7-Th-Schicht. . . . .	98
7.5	Fit der Oszillatormodelle von PTB7-Th und PC <sub>61</sub> BM an die ellipsometrischen Daten $\Psi$ und $\Delta$ der jeweiligen Materialfilme. . . . .	99
7.6	Aus dem Oszillatormodell extrahierte optische Konstanten für (a) PTB7-Th und (b) PC <sub>61</sub> BM. Vergleich zwischen gemessener (schwarz) und simulierter (rot) Transmission (c) einer PTB7-Th- und (d) einer PC <sub>61</sub> BM-Schicht auf Glas. . . . .	100

---

7.7	Physikalische Modelle effektiver Medien. (a) Maxwell-Garnett- und (b) Bruggemann-Approximation. Abbildung nach [96]. . . . .	101
7.8	Fit der Oszillatormodelle von PTB7-Th und PC <sub>61</sub> BM an die ellipsometrischen Daten (a) $\Psi$ und (b) $\Delta$ einer PTB7-Th:PC <sub>61</sub> BM-Schicht auf Glas. (c) Aus EMA generierten optischen Konstanten von PTB7-Th:PC <sub>61</sub> BM. (d) Vergleich der gemessenen und aus den optischen Konstanten simulierten Transmission einer PTB7-Th:PC <sub>61</sub> BM-Schicht auf Glas. . . . .	102
7.9	(a) Aus EMA gewonnene k-Werte und (b) die gemessene Extinktion verschiedener ternärer Systeme aus PTB7-Th, PDTP-DFBT und PC <sub>61</sub> BM. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Werte normiert. . . . .	103
7.10	Ellipsometrisch bestimmte Volumenanteile der Einzelkomponenten des ternären Systems in Abhängigkeit der PDTP-DFBT-Konzentration. . . . .	104
7.11	Veranschaulichung des q-Faktors über zwei dielektrische Materialien in einem Kondensator. (a) Grenzflächen, die parallel zu den elektrischen Feldlinien ausgerichtet sind, führen zu minimaler Wechselwirkung ( $q = 0$ ). (b) Liegen die Grenzflächen hingegen senkrecht zum elektrischen Feld, liegt maximale Wechselwirkung vor ( $q = 1$ ). Abbildung nach [96]. . . . .	104
7.12	Einfluss des PDTP-DFBT-Anteils auf den q-Faktor vor (schwarze Vierecke) und nach (rote Punkte) thermischer Behandlung der untersuchten Proben. . . . .	105
7.13	AFM-Aufnahmen von PTB7-Th:PDTP-DFBT:PC <sub>61</sub> BM-Schichten mit variierendem PDTP-DFBT-Anteil. (a)-(d) zeigen die Schichtoberflächen vor und (e)-(h) nach der thermischen Behandlung bei 120°C für 2 h. . . . .	106



# Tabellenverzeichnis

4.1	Kenngrößen der PTB7-Th:PC <sub>71</sub> BM-Solarzellen mit verschiedenen Absorberschichtdicken.	35
4.2	Kenngrößen der untersuchten 2-Terminal und 3-Terminal Tandemsolarzellen. . . . .	45
6.1	Kenngrößen der untersuchten Solarzellen mit und ohne Einkoppelstruktur. . . . .	93
7.1	Parameter der zur Modellierung von PTB7-Th und PC <sub>61</sub> BM verwendeten Oszillatoren. .	99
7.2	Parameter der zur Modellierung von PDTP-DFBT verwendeten Oszillatoren. . . . .	105
7.3	Kenngrößen organischer Solarzellen mit PTB7-Th:PDTP-DFBT:PC <sub>61</sub> BM-Absorberschicht vor und nach der thermischer Behandlung bei 120°C für 2 h. . . . .	107
A0.1	Prozessparameter zur Herstellung organischer invertierter Solarzellen mit einer PTB7-Th:PC <sub>71</sub> BM-Absorberschicht. . . . .	113
A0.2	Rakelparameter zur Herstellung der PV46:PC <sub>61</sub> BM-Schichten. . . . .	113
A0.3	Prozessparameter zur Herstellung von PTB7:PC <sub>71</sub> BM-PDTP-DFBT:PC <sub>61</sub> BM- Tandemsolarzellen mittels Spincoating. . . . .	113



# Literaturverzeichnis

- [1] V. Quaschnig. *Regenerative Energiesysteme: Technologie - Berechnung - Simulation ; mit 97 Tabellen und einer DVD*. Hanser, 2007.
- [2] World Meteorological Organisation. Greenhouse Gas Bulletin No. 11, 2016.
- [3] International Energy Agency. World Energy Outlook Special Report 2016: Energy and Air Pollution, 2016.
- [4] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie. Energiedaten, Gesamtausgabe, 2016.
- [5] ISE Fraunhofer. Photovoltaics report, 2014.
- [6] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 45). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 23(1):1–9, 2015. PIP-14-274.
- [7] F. C. Krebs. Polymer solar cell modules prepared using roll-to-roll methods: knife-over-edge coating, slot-die coating and screen printing. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(4):465–475, 2009.
- [8] 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*, 130:317–321, 2014.
- [9] R. F. Bailey-Salzman, B. P. Rand, and S. R. Forrest. Semitransparent organic photovoltaic cells. *Applied physics letters*, 88(23):233502–233502, 2006.
- [10] R. Koeppel, 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. *ChemSusChem*, 2(4):309–313, 2009.
- [11] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Experimentalphysik / Wolfgang Demtröder. Springer, 2005.
- [12] A. Colsmann. *Ladungstransportschichten für effiziente organische Halbleiterbauelemente*. Dissertation, Karlsruhe Institut für Technologie, 2008.
- [13] † P. Prins, † F. C. Grozema, \*, ‡ F. Galbrecht, ‡ U. Scherf, , and L. D. A. Siebbeles†. Charge Transport along Coiled Conjugated Polymer Chains. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(29):11104–11112, 2007.
- [14] 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. *Applied Physics Letters*, 104(5), 2014.
- [15] J. Nelson. Polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells. *Materials Today*, 14(10):462 – 470, 2011.

- [16] M. Knupfer. Exciton binding energies in organic semiconductors. *Applied Physics A*, 77(5):623–626, 2003.
- [17] A. Cheknane, H. S. Hilal, F. Djeflal, B. Benyoucef, and J.-P. Charles. An equivalent circuit approach to organic solar cell modelling. *Microelectronics Journal*, 39(10):1173–1180, 2008.
- [18] M. F. G. Klein. *Entwicklung von Analysetechniken zur Optimierung der Morphologie organischer Solarzellen*. Dissertation, Karlsruhe Institut für Technologie, 2013.
- [19] 2012 ASTM Standard G173. *Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.
- [20] C. W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, 48(2):183–185, 1986.
- [21] Peter Peumans, Aharon Yakimov, and Stephen R. Forrest. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. *Journal of Applied Physics*, 93(7):3693–3723, 2003.
- [22] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science*, 270(5243):1789–1791, 1995.
- [23] J.-L. Brédas, J. E. Norton, J. Cornil, and V. Coropceanu. Molecular Understanding of Organic Solar Cells: The Challenges. *Accounts of Chemical Research*, 42(11):1691–1699, 2009. PMID: 19653630.
- [24] C. M. Proctor, M. Kuik, and T.-Q. Nguyen. Charge carrier recombination in organic solar cells. *Progress in Polymer Science*, 38(12):1941 – 1960, 2013. Topical issue on Conductive Polymers.
- [25] B. Bouthinon, R. Clerc, J. Vaillant, J.-M. Verilhac, J. Faure-Vincent, D. Djurado, I. Ionica, G. Man, A. Gras, G. Pananakakis, R. Gwoziecki, and A. Kahn. Impact of Blend Morphology on Interface State Recombination in Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 25(7):1090–1101, 2015.
- [26] A. J. Heeger. 25th Anniversary Article: Bulk Heterojunction Solar Cells: Understanding the Mechanism of Operation. *Advanced Materials*, 26(1):10–28, 2014.
- [27] B. A. Collins, Z. Li, J. R. Tumbleston, E. Gann, C. R. McNeill, and H. Ade. Absolute Measurement of Domain Composition and Nanoscale Size Distribution Explains Performance in PTB7:PC71BM Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 3(1):65–74, 2013.
- [28] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nat Mater*, 4(11):864–868, Nov 2005.
- [29] Y. Yao, J. Hou, Z. Xu, G. Li, and Y. Yang. Effects of Solvent Mixtures on the Nanoscale Phase Separation in Polymer Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 18(12):1783–1789, 2008.
- [30] P. K. Watkins, A. B. Walker, and G. L. B. Verschoor. Dynamical Monte Carlo modelling of organic solar cells: the dependence of internal quantum efficiency on morphology. *Nano letters*, 5(9):1814–1818, 2005.
- [31] M. Stolterfoht, B. Philippa, A. Armin, A. K. Pandey, R. D. White, P. L. Burn, P. Meredith, and A. Pivrikas. Advantage of suppressed non-langevin recombination in low mobility organic solar cells. *Applied Physics Letters*, 105(1), 2014.

- [32] 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 Photon*, 3(5):297–302, May 2009.
- [33] M. Reinhard. *Hybride Dünnschichtphotovoltaik auf der Basis von Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> und organischen Halbleitern*. Dissertation, Karlsruhe Institut für Technologie, 2013.
- [34] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, and J. C. Hummelen. Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells. *Advanced Functional Materials*, 11(5):374–380, 2001.
- [35] C. M. Ramsdale, J. A. Barker, A. C. Arias, J. D. MacKenzie, R. H. Friend, and N. C. Greenham. The origin of the open-circuit voltage in polyfluorene-based photovoltaic devices. *Journal of Applied Physics*, 92(8):4266–4270, 2002.
- [36] W. Shockley and H. J. Queisser. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of applied physics*, 32(3):510–519, 1961.
- [37] M. C. Scharber and N. S. Sariciftci. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. *Progress in polymer science*, 38(12):1929–1940, 2013.
- [38] A. De Vos. Detailed balance limit of the efficiency of tandem solar cells. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 13(5):839, 1980.
- [39] N. C. Giebink, G. P. Wiederrecht, M. R. Wasielewski, and S. R. Forrest. Thermodynamic efficiency limit of excitonic solar cells. *Physical Review B*, 83(19):195326, 2011.
- [40] Heliathek GmbH. Pressemitteilung vom 08.02.2016. <http://www.heliathek.com/de/presse/pressemitteilungen/details/heliathek-erreicht-neuen-organischen-photovoltaik-weltrekord-mit-einer-effizienz-von-132>, 18.05.2016.
- [41] D. Cheyns, B. P. Rand, and P. Heremans. Organic tandem solar cells with complementary absorbing layers and a high open-circuit voltage. *Appl. Phys. Lett*, 97(3):033301, 2010.
- [42] A. Puetz, F. Steiner, J. Mescher, M. Reinhard, N. Christ, D. Kutsarov, H. Kalt, U. Lemmer, and A. Colmann. Solution processable, precursor based zinc oxide buffer layers for 4.5% efficient organic tandem solar cells. *Organic Electronics*, 13(11):2696–2701, 2012.
- [43] J. Gilot, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen. Optimizing polymer tandem solar cells. *Advanced Materials*, 22(8), 2010.
- [44] H. Zhou, Y. Zhang, C.-K. Mai, S. D. Collins, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, and A. J. Heeger. Polymer Homo-Tandem Solar Cells with Best Efficiency of 11.3%. *Advanced Materials*, 27(10):1767–1773, 2015.
- [45] A. Colmann, J. Junge, C. Kayser, and U Lemmer. Organic tandem solar cells comprising polymer and small-molecule subcells. *Applied physics letters*, 89(20):203506, 2006.
- [46] A. Yakimov and S. R. Forrest. High photovoltage multiple-heterojunction organic solar cells incorporating interfacial metallic nanoclusters. *Applied Physics Letters*, 80(9):1667–1669, 2002.
- [47] A. Hadipour, B. De Boer, and P. W. M. Blom. Device operation of organic tandem solar cells. *Organic Electronics*, 9(5):617–624, 2008.

- [48] C.-H. Chou, W. L. Kwan, Z. Hong, L.-M. Chen, and Y. Yang. A metal-oxide interconnection layer for polymer tandem solar cells with an inverted architecture. *Advanced Materials*, 23(10):1282–1286, 2011.
- [49] D. W. Zhao, X. W. Sun, CY Jiang, A. K. K. Kyaw, G. Q. Lo, and D. L. Kwong. Efficient tandem organic solar cells with an Al/MoO<sub>3</sub> intermediate layer. *Applied Physics Letters*, 93(8):83305, 2008.
- [50] D. W. Zhao, L. Ke, Y. Li, S. T. Tan, A. K. K. Kyaw, H. V. Demir, X. W. Sun, D. L. Carroll, G. Q. Lo, and D. L. Kwong. Optimization of inverted tandem organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(3):921–926, 2011.
- [51] J. Yang, J. You, C.-C. Chen, W.-C. Hsu, H.-R. Tan, X. W. Hang, Z. Hong, and Y. Yang. Plasmonic polymer tandem solar cell. *ACS nano*, 5(8):6210–6217, 2011.
- [52] 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*, 317(5835):222–225, 2007.
- [53] Y. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, J. W. Shim, T. M. Khan, and B. Kippelen. High performance polymeric charge recombination layer for organic tandem solar cells. *Energy & Environmental Science*, 5(12):9827–9832, 2012.
- [54] W. Demtröder. *Experimentalphysik 2. Elektrizität und Optik, Kapitel*, 11, 1995.
- [55] D. Meschede. *Optik, Licht und Laser*. Springer-Verlag, 2009.
- [56] I. H. Malitson. Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica\*,†. *JOSA*, 55(10):1205–1209, 1965.
- [57] 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. *Applied Physics Letters*, 101(7):073301, 2012.
- [58] 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. *Applied Physics Letters*, 91(11):113520, 2007.
- [59] F. Nickel, C. Sprau, M. F. G. 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*, 104:18–22, 2012.
- [60] S. Dal Zilio, K. Tvingstedt, O. Inganäs, and M. Tormen. Fabrication of a light trapping system for organic solar cells. *Microelectronic Engineering*, 86(4):1150–1154, 2009.
- [61] C. Cho and J.-Y. Lee. Multi-scale and angular analysis of ray-optical light trapping schemes in thin-film solar cells: Micro lens array, v-shaped configuration, and double parabolic trapper. *Optics express*, 21(102):A276–A284, 2013.
- [62] K. Tvingstedt, S. Dal Zilio, O. Inganäs, and M. Tormen. Trapping light with micro lenses in thin film organic photovoltaic cells. *Optics Express*, 16(26):21608–21615, 2008.
- [63] S. Walheim, E. Schäffer, J. Mlynek, and U. Steiner. Nanophase-separated polymer films as high-performance antireflection coatings. *Science*, 283(5401):520–522, 1999.

- [64] K. Forberich, G. Dennler, M. C. Scharber, K. Hingerl, T. Fromherz, and C. J. Brabec. Performance improvement of organic solar cells with moth eye anti-reflection coating. *Thin Solid Films*, 516(20):7167–7170, 2008.
- [65] R. Hünig, A. Mertens, M. Stephan, A. Schulz, B. Richter, M. Hetterich, M. Powalla, U. Lemmer, A. Colmann, and G. Gomard. Flower Power: Exploiting Plants’ Epidermal Structures for Enhanced Light Harvesting in Thin-Film Solar Cells. *Advanced Optical Materials*, 2016.
- [66] S.-J. Choi and S.-Y. Huh. Direct Structuring of a Biomimetic Anti-Reflective, Self-Cleaning Surface for Light Harvesting in Organic Solar Cells. *Macromolecular rapid communications*, 31(6):539–544, 2010.
- [67] J.-D. Chen, L. Zhou, Q.-D. Ou, Y.-Q. Li, S. S, S.-T. Lee, and J.-X. Tang. Enhanced Light Harvesting in Organic Solar Cells Featuring a Biomimetic Active Layer and a Self-Cleaning Antireflective Coating. *Advanced Energy Materials*, 4(9), 2014.
- [68] J. W. Leem, S. Kim, S. H. Lee, J. A. Rogers, E. Kim, and J. S. Yu. Efficiency Enhancement of Organic Solar Cells Using Hydrophobic Antireflective Inverted Moth-Eye Nanopatterned PDMS Films. *Advanced Energy Materials*, 4(8), 2014.
- [69] C. Cho, H. Kim, S. Jeong, S.-W. Baek, J.-W. Seo, D. Han, K. Kim, Y. K. Park, S. Yoo, and J.-Y. Lee. Random and V-groove texturing for efficient light trapping in organic photovoltaic cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 115:36–41, 2013.
- [70] C. Battaglia, C.-M. Hsu, K. Söderström, J. Escarre, F.-J. Haug, M. Charrière, M. Boccard, M. Despeisse, D. T. L. Alexander, M. Cantoni, et al. Light trapping in solar cells: can periodic beat random? *ACS nano*, 6(3):2790–2797, 2012.
- [71] X. Yu, X. Yu, J. Zhang, Z. Hu, G. Zhao, and Y. Zhao. Effective light trapping enhanced near-uv/blue light absorption in inverted polymer solar cells via sol-gel textured al-doped zno buffer layer. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 121:28–34, 2014.
- [72] J.-D. Chen, C. Cui, Y.-Q. Li, L. Zhou, Q.-D. Ou, C. Li, Y. Li, and J.-X. Tang. Single-Junction Polymer Solar Cells Exceeding 10% Power Conversion Efficiency. *Advanced Materials*, 27(6):1035–1041, 2015.
- [73] Z. Hu, J. Zhang, and Y. Zhao. Effect of textured electrodes with light-trapping on performance of polymer solar cells. *Journal of Applied Physics*, 111(10):104516, 2012.
- [74] D.-H. Ko, J. R. Tumbleston, L. Zhang, S. Williams, J. M. DeSimone, R. Lopez, and E. T. Samulski. Photonic crystal geometry for organic solar cells. *Nano letters*, 9(7):2742–2746, 2009.
- [75] W. Yu, S. Ruan, Y. Long, L. Shen, W. Guo, and W. Chen. Light harvesting enhancement toward low ipce region of semitransparent polymer solar cells via one-dimensional photonic crystal reflectors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 127:27–32, 2014.
- [76] K. Tvingstedt, Z. Tang, and O. Inganäs. Light trapping with total internal reflection and transparent electrodes in organic photovoltaic devices. *Applied Physics Letters*, 101(16):163902, 2012.
- [77] M. Westphalen, U. Kreibig, J. Rostalski, H. Lüth, and D. Meissner. Metal cluster enhanced organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 61(1):97–105, 2000.
- [78] S.-S. Kim, S.-I. Na, J. Jo, D.-Y. Kim, and Y.-C. Nah. Plasmon enhanced performance of organic solar cells using electrodeposited ag nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 93(7):073307, 2008.

- [79] E. S. Arinze, B. Qiu, G. Nyirjesy, and S. M. Thon. Plasmonic Nanoparticle Enhancement of Solution-Processed Solar Cells: Practical Limits and Opportunities. *ACS Photonics*, 3(2):158–173, 2016.
- [80] K. R. Catchpole and A. Polman. Plasmonic solar cells. *Optics express*, 16(26):21793–21800, 2008.
- [81] Se-Woong Baek, Jonghyeon Noh, Chun-Ho Lee, BongSoo Kim, Min-Kyo Seo, and Jung-Yong Lee. Plasmonic forward scattering effect in organic solar cells: a powerful optical engineering method. *Scientific reports*, 3, 2013.
- [82] M. Bolognesi, M. Tassarolo, T. Posati, M. Nocchetti, V. Benfenati, M. Seri, G. Ruani, and M. Mucini. Efficiency enhancement of P3HT:PCBM solar cells containing scattering Zn-Al hydrotalcite nanoparticles in the PEDOT:PSS layer. *Organic Photonics and Photovoltaics*, 1:1–10, 2013.
- [83] Z. Tang, A. Elfwing, J. Bergqvist, W. Tress, and O. Inganäs. Light Trapping with Dielectric Scatterers in Single-and Tandem-Junction Organic Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 3(12):1606–1613, 2013.
- [84] S. R. Gollu, R. Sharma, G. Srinivas, S. Kundu, and D. Gupta. Incorporation of SiO<sub>2</sub> dielectric nanoparticles for performance enhancement in P3HT:PCBM inverted organic solar cells. *Organic Electronics*, 24:43–50, 2015.
- [85] P. A. Tipler and G. Mosca. *Physik: für Wissenschaftler und Ingenieure*. Springer-Verlag, 2014.
- [86] K. Gerthsen and H. Vogel. *Physik*. Springer-Verlag, 2013.
- [87] G. Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der physik*, 330(3):377–445, 1908.
- [88] H. C. Hulst and H. C. van de Hulst. *Light scattering by small particles*. Courier Corporation, 1957.
- [89] G. S. He, H.-Y. Qin, and Q. Zheng. Rayleigh, Mie, and Tyndall scatterings of polystyrene microspheres in water: Wavelength, size, and angle dependences. *Journal of Applied Physics*, 105(2):023110, 2009.
- [90] E. Illenberger and J. Momigny. *Gaseous molecular ions: an introduction to elementary processes induced by ionization*, volume 2. Springer Science & Business Media, 1992.
- [91] J. W. Strutt. LVIII. On the scattering of light by small particles. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 41(275):447–454, 1871.
- [92] B. Klose. *Meteorologie: eine interdisziplinäre Einführung in die Physik der Atmosphäre*. Springer-Verlag, 2016.
- [93] Lord Rayleigh. XXXIV. On the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension, and on the origin of the blue of the sky. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 47(287):375–384, 1899.
- [94] R. J. Strutt. Scattering of light by dust-free air, with artificial reproduction of the blue sky. preliminary note. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 94(662):453–459, 1918.
- [95] J. Tyndall. On a new series of chemical reactions produced by light. *Proceedings of the Royal Society of London*, 17:92–102, 1868.
- [96] H. Fujiwara. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. Wiley, 2007.



- [97] *Guide to Using WVASE 32: Spectroscopic Ellipsometry Data Acquisition and Analysis Software*. J. A. Woollam Company, Incorporated, 2008.
- [98] 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. *Journal of Applied Physics*, 105(10):104513, 2009.
- [99] J. Mescher. *Modellierung und Simulation semi-transparenter organischer Solarzellen*. Dissertation, Karlsruhe Institut für Technologie, 2015.
- [100] A. Pütz. *Bauelementarchitekturen für Polymer-Tandemsolarzellen*. Dissertation, Karlsruhe Institut für Technologie, 2013.
- [101] F. Nickel. *Herstellung und Charakterisierung mechanisch flexibler organischer Solarzellen durch Flüssigprozessierung*. Dissertation, Karlsruhe Institut für Technologie, 2014.
- [102] C. Sprau, F. Buss, M. Wagner, D. Landerer, M. Koppitz, A. Schulz, D. Bahro, W. Schabel, P. Scharfer, and A. Colsmann. Highly efficient polymer solar cells cast from non-halogenated xylene/anisaldehyde solution. *Energy Environ. Sci.*, 8:2744–2752, 2015.
- [103] J. Mescher, A. Mertens, A. Egel, S. W. Kettlitz, U. Lemmer, and A. Colsmann. Illumination angle and layer thickness influence on the photo current generation in organic solar cells: A combined simulative and experimental study. *AIP Advances*, 5(7):077188, 2015.
- [104] M. Young, C. J. Traverse, R. Pandey, M. C. Barr, and R. R. Lunt. Angle dependence of transparent photovoltaics in conventional and optically inverted configurations. *Applied Physics Letters*, 103(13):133304, 2013.
- [105] L. Landau. B., levich,“. *Dragging of a Liquid by a Moving Plate*,“ *Acta Physicochim. URSS*, 17:42, 1942.
- [106] J. Czolk, D. Landerer, M. Koppitz, D. Nass, and A. Colsmann. Highly Efficient, Mechanically Flexible, Semi-Transparent Organic Solar Cells Doctor Bladed from Non-Halogenated Solvents. *Advanced Materials Technologies*, 2016.
- [107] J. Yang, R. Zhu, Z. Hong, Y. He, A. Kumar, Y. Li, and Y. Yang. A Robust Inter-Connecting Layer for Achieving High Performance Tandem Polymer Solar Cells. *Advanced Materials*, 23(30):3465–3470, 2011.
- [108] D. Bahro, M. Koppitz, A. Mertens, K. Glaser, J. Mescher, and A. Colsmann. Understanding the External Quantum Efficiency of Organic Homo-Tandem Solar Cells Utilizing a Three-Terminal Device Architecture. *Advanced Energy Materials*, 5(22), 2015.
- [109] S. Sista, Z. Hong, M.-H. Park, Z. Xu, and Y. Yang. High-efficiency polymer tandem solar cells with three-terminal structure. *Advanced Materials*, 22(8), 2010.
- [110] A. Mertens, J. Mescher, D. Bahro, M. Koppitz, and A. Colsmann. Understanding the angle-independent photon harvesting in organic homo-tandem solar cells. *Optics Express*, 24(10):A898–A906, 2016.
- [111] J. You, C.-C. Chen, Z. Hong, K. Yoshimura, K. Ohya, R. Xu, S. Ye, J. Gao, G. Li, and Y. Yang. 10.2% power conversion efficiency polymer tandem solar cells consisting of two identical sub-cells. *Advanced Materials*, 25(29):3973–3978, 2013.

- [112] L. Dou, C.-C. Chen, K. Yoshimura, K. Ohya, W.-H. Chang, J. Gao, Y. Liu, E. Richard, and Y. Yang. Synthesis of 5 H-dithieno [3,2 - b : 2',3' - d] pyran as an electron-rich building block for donor–acceptor type low-bandgap polymers. *Macromolecules*, 46(9):3384–3390, 2013.
- [113] G. Xiong, R. Shao, T. C. Droubay, A. G. Joly, K. M. Beck, S. A. Chambers, W. P. Hess, et al. Photo-emission electron microscopy of tio<sub>2</sub> anatase films embedded with rutile nanocrystals. *Advanced Functional Materials*, 17(13):2133, 2007.
- [114] W. Tress, A. Merten, M. Furno, M. Hein, K. Leo, and M. Riede. Correlation of absorption profile and fill factor in organic solar cells: the role of mobility imbalance. *Advanced Energy Materials*, 3(5):631–638, 2013.
- [115] M. Wei, C.-F. Li, X.-R. Deng, and H. Deng. Surface work function of transparent conductive zno films. *Energy Procedia*, 16:76–80, 2012.
- [116] M. Reinhard, R. Eckstein, A. Slobodskyy, U. Lemmer, and A. Colsmann. Solution-processed polymer–silver nanowire top electrodes for inverted semi-transparent solar cells. *Organic Electronics*, 14(1):273–277, 2013.
- [117] J. Krantz, T. Stubhan, M. Richter, S. Spallek, I. Litzov, G. J. Matt, E. Spiecker, and C. J. Brabec. Spray-coated silver nanowires as top electrode layer in semitransparent p3ht: Pcbm-based organic solar cell devices. *Advanced Functional Materials*, 23(13):1711–1717, 2013.
- [118] A. J Schulte. *Light-trapping and Superhydrophobic Plant Surfaces – Optimized Multifunctional Biomimetic Surfaces for Solar Cells*. Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, 2012.
- [119] M. Sanyal, B. Schmidt-Hansberg, M. F. G. Klein, C. Munuera, A. Vorobiev, A. Colsmann, P. Scharfer, U. Lemmer, W. Schabel, H. Dosch, et al. Effect of photovoltaic polymer/fullerene blend composition ratio on microstructure evolution during film solidification investigated in real time by x-ray diffraction. *Macromolecules*, 44(10):3795–3800, 2011.
- [120] M. F. G. Klein, M. Pfaff, E. Müller, J. Czolk, M. Reinhard, S. Valouch, U. Lemmer, A. Colsmann, and D. Gerthsen. Poly (3-hexylselenophene) solar cells: Correlating the optoelectronic device performance and nanomorphology imaged by low-energy scanning transmission electron microscopy. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 50(3):198–206, 2012.
- [121] B. Schmidt-Hansberg, M. Sanyal, N. Grossiord, Y. Galagan, M. Baunach, M. F. G. Klein, A. Colsmann, P. Scharfer, U. Lemmer, H. Dosch, et al. Investigation of non-halogenated solvent mixtures for high throughput fabrication of polymer–fullerene solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 96:195–201, 2012.
- [122] M. C. Gurau, D. M. Delongchamp, B. M. Vogel, E. K. Lin, D. A. Fischer, S. Sambasivan, and L. J. Richter. Measuring molecular order in poly (3-alkylthiophene) thin films with polarizing spectroscopies. *Langmuir*, 23(2):834–842, 2007.
- [123] S. Engmann, V. Turkovic, G. Gobsch, and H. Hoppe. Ellipsometric Investigation of the Shape of Nanodomains in Polymer/Fullerene Films. *Advanced Energy Materials*, 1(4):684–689, 2011.
- [124] M. F. G. Klein, G. Q. G. de Medeiros, P. Kapetana, U. Lemmer, and A. Colsmann. Modeling approach to derive the anisotropic complex refractive index of polymer:fullerene blends for organic solar cells utilizing spectroscopic ellipsometry. *Journal of Photonics for Energy*, 5(1):057204–057204, 2015.

- [125] D. E. Aspnes. Optical properties of thin films. *Thin solid films*, 89(3):249–262, 1982.
- [126] M. Koppe, H.-J. Egelhaaf, G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, P. Schilinsky, and C. N. Hoth. Near IR sensitization of organic bulk heterojunction solar cells: towards optimization of the spectral response of organic solar cells. *Advanced Functional Materials*, 20(2):338–346, 2010.
- [127] T. Ameri, P. Khoram, J. Min, and C. J. Brabec. Organic ternary solar cells: a review. *Advanced Materials*, 25(31):4245–4266, 2013.
- [128] R. A. Street, D. Davies, P. P. Khlyabich, B. Burkhardt, and B. C. Thompson. Origin of the tunable open-circuit voltage in ternary blend bulk heterojunction organic solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 135(3):986–989, 2013.
- [129] H. Li, Z.-G. Zhang, Y. Li, and J. Wang. Tunable open-circuit voltage in ternary organic solar cells. *Applied Physics Letters*, 101(16):163302, 2012.
- [130] L. Yang, H. Zhou, S. C. Price, and W. You. Parallel-like bulk heterojunction polymer solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 134(12):5432–5435, 2012.
- [131] J. Zhang, Y. Zhang, J. Fang, K. Lu, Z. Wang, W. Ma, and Z. Wei. Conjugated polymer–small molecule alloy leads to high efficient ternary organic solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 137(25):8176–8183, 2015.
- [132] D. Freis. *Thermische Stabilität von ternären organischen Solarzellen*. Bachelorarbeit, Karlsruhe Institut für Technologie, 2016.
- [133] C. Lindqvist, J. Bergqvist, O. Bäcke, S. Gustafsson, E. Wang, E. Olsson, O. Inganäs, M. R. Andersson, and C. Müller. Fullerene mixtures enhance the thermal stability of a non-crystalline polymer solar cell blend. *Applied Physics Letters*, 104(15):153301, 2014.
- [134] X. Yang, A. Uddin, and M. Wright. Effects of Annealing on Bulk-heterojunction Organic Solar Cells. *Advanced Science, Engineering and Medicine*, 4(1):19–25, 2012.
- [135] Y. Liu, J. Zhao, Z. Li, C. Mu, W. Ma, H. Hu, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, and H. Yan. Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells. *Nature communications*, 5, 2014.



# Danksagung

Meine Zeit als Doktorand am LTI war sowohl in wissenschaftlicher als auch in menschlicher Hinsicht eine Zeit auf, die ich in Zukunft gerne zurückblicken werde. Dies lag nicht nur an dem spannenden Forschungsbereich der organischen Photovoltaik, in dem ich in den letzten vier Jahren so manches Hoch, aber auch Tief erlebt habe. Doch auch die spannendste Forschung ist nicht viel Wert ohne einen schönen Rahmen, in dem sie betrieben werden kann. Genau einen solchen Rahmen stellte für mich das LTI, bei dessen Mitgliedern ich mich im Folgenden bedanken möchte, stets dar.

- Mein erster Dank geht an meinen Betreuer Dr. Alexander Colsmann der nicht nur diese Arbeit ermöglichte, sondern auch das Abenteuer wagte, einen theoretischen Physiker ins Labor zu schicken. Trotz chronischen Jetlags und einem stets überfüllten Terminkalender war er (fast) immer für ein wissenschaftliches Stelldichein zu haben und trug somit viel zu den präsentierten Ergebnissen bei. Und wenn die Zeit am Institut zu knapp bemessen war, so hatte man immerhin noch die Möglichkeit das Gespräch an externe Orten, wie z. B. in der Sauna oder auf einem Weinfest, weiterzuführen.
- Prof. Wilhelm Stork danke ich herzlich für die Übernahme des Korreferates.
- Ebenso danke ich Prof. Uli Lemmer für die vielen erkenntnisreichen Diskussion, die sehr häufig mit dem Satz: "Na eigentlich habe ich grade keine Zeit.."begannen. Insbesondere seine blitzschnellen Schlussfolgerungen und sein Elefantengedächtnis in Sachen Fachliteratur sind immer wieder beeindruckend.
- Mein ganz besonderer Dank geht an meine Kollegen innerhalb, aber auch außerhalb der OPV-Gruppe (wie z. B. Nico Bolse). Ihr habt mir während meiner Zeit hier sehr viel gegeben und seid maßgeblich dafür verantwortlich, dass das Arbeiten am LTI für mich immer mit Spass verbunden war. Jeder, der mich kennengelernt hat weiß, dass ich an dieser Stelle noch viele Seiten schreiben könnte aber aus Gründen der Lesbarkeit und um weiteren Rechtschreibfehlern vorzubeugen sei an dieser Stelle davon abgesehen. Daher sage ich euch allen einfach nur: Danke für die super Zeit!
- Ganz herzlich möchte ich mich bei meinen Studenten Tobias Leonhard, Christoph Stang, Cesar Gaza Lozano, Marius Kritzer, Jonas Schmidt, Robert Droll und Jiayi Chen bedanken. Ihr habt mit eurer super Arbeit nicht nur maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen, sondern mir dabei auch noch eine ganze Menge beigebracht.
- Auch danken möchte ich den beiden unermüdlichen Damen des LTI-Sekretariats, Astrid Henne und Claudia Hohleisen, die mir immer mit Rat und Tat behilflich waren und mit denen ich im Laufe meiner Zeit am LTI viele schöne Gespräche führen durfte.
- Ebenfalls möchte ich dem gesamten Team der LTI-Werkstatt für die große Hilfe, nicht nur in Bezug auf der Fertigung vieler Bauteile, sondern auch bei vielen anderen Arbeiten (Transportieren von Gloveboxen oder optischen Tischen, diverse Bohr- und Sägearbeiten) danken.
- Auch Herrn Felix Geiselhöringer möchte ich für die immer äußerst kompetente Beratung und Hilfe in Sachen Elektronik danken.

- Unserem Reinraumtechniker Christian Kayser danke ich ebenfalls herzlich für die Organisation und Instandhaltung unseres Labors, ohne das die Arbeit nicht möglich gewesen wäre.
- Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projektes TAURUS.
- Zum Schluss möchte ich mich bei meiner Freundin, meinen Freunden und meiner Familie bedanken, ohne die nicht nur diese Arbeit, sondern auch vieles andere in meinem Leben nicht ansatzweise so gut gelaufen wäre.